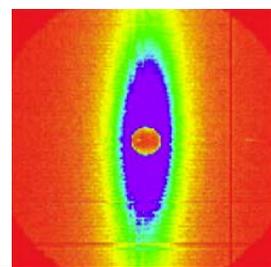
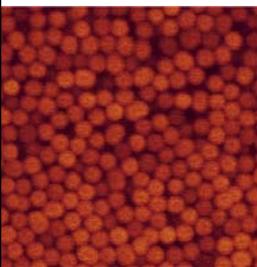
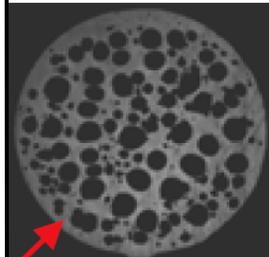
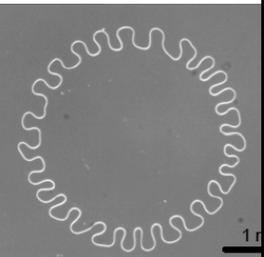
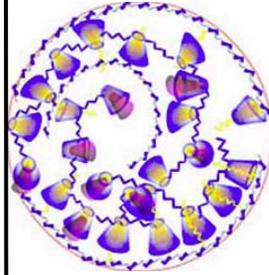


# RAPPORT D'ACTIVITE 2003-2007

Physicochimie  
des **P**olymères et **M**ilieus **D**ispersés  
U.M.R. 7615  
E.S.P.C.I.  
10 rue vauquelin  
75231 PARIS cedex 5





# Assemblages biomimétiques, organisation, métastabilité

Permanents : Agnès Pallier, Nadège Pantoustier, Patrick Perrin, Christophe Tribet

Thésards et Post-docs : Sihame Khoukh\*, Roger Liu\*, Angelina Roudot, Florent Vial\*

*Les macromolécules amphiphiles combinent les capacités d'auto-assemblages et d'adsorption, typiques des composés tensioactifs, avec des comportements de polymères. Leur nature macromoléculaire permet notamment une ample modulation de leur dynamique d'organisation ou d'(auto)assemblage et explique leur sensibilité extrême à des stimuli (variation de pH, force ionique, T, effets de composition, lumière). Par la synthèse contrôlée de macromolécules originales, nous abordons la physico-chimie de complexes stimulables entre un polymère et un autre colloïde (notamment micelle de surfactants ou protéines), ainsi que les phénomènes d'assemblages polymères sur une interface.*

## 1 Assemblages en milieu dilué : polymères / biocolloïdes.

### 1.1 Introduction.

L'existence d'attraction entre des polymères et des protéines est souvent présentée de manière négative, comme responsable de démixtions dans les mélanges d'additifs alimentaires et de dénaturations irréversibles aux interfaces ou au contact des fluides biologiques. Nous avons montré cependant que certains polyélectrolytes ou des polymères amphiphiles préservent l'état dispersé natif de protéines modèles ayant tendance à s'agréger (protéines membranaires, ou globules dénaturés). Un environnement macromoléculaire amphiphile offre un réseau d'interactions susceptible de mimer de manière grossière la variété des contacts stabilisant une protéine au sein d'une membrane de lipides ou d'un complexe naturel de type chaperon. Nous cherchons à mieux comprendre la physico-chimie des complexes hydrophobes d'intérêt en biologie, impliquant poly-amphiphiles et particules protéiques avec la présence éventuelle d'un troisième composant amphiphile : lipide ou surfactant neutre en particulier. Dans ce cadre, et en visant le développement de ces macromolécules pour un usage en biologie et in vivo, nous avons approfondi l'étude de systèmes polymères amphiphiles et petites molécules amphiphiles présentes, notamment sous forme de bicouches lipidiques ou de micelles de détergents neutres.

### 1.2 Complexes entre amphipols et protéines.

[11, 29, 129, 169, 176, 197]

Le cas de complexes polymère/protéines membranaires intégrales (PMIs) est particulièrement important pour son impact en biologie (Collaboration J.L. Popot IBPC et F. Winnik, Montréal, Fond France Canada pour la Recherche). Les PMIs représentent environ un tiers des séquences codantes du génome chez les eucaryotes et 60% des cibles des agents thérapeutiques actuels. Malgré tout, moins de 1% des structures de protéines cristallisées sont des PMIs. Ce contraste entre l'importance biologique et la connaissance structurale de cette classe de protéines est en partie attribuable aux difficultés de leur manipulation (purification, concentration, étude d'activité, cristallisation). La forte hydrophobie d'une fraction considérable de la surface des PMIs exacerbe leur tendance à l'agrégation ou à la dénaturation en solution. Sur la base de nos premiers travaux (datant de 1996), divers groupes ont développé ou commercialisé (ANATRACE) des macromolécules amphiphiles (nommées AMPHIPOLS) stabilisant les dispersions aqueuses de PMIs. Les limites actuelles de ces produits tiennent dans leur gamme de solubilité restreinte en pH (e.g. structures acides faibles ou ampholytes), leur polydispersité qui gêne l'obtention de complexes monodisperses en taille, ou leur compatibilité limitée à quelques PMIs spécifiques (e.g. structures peptidiques rigides). En 2004, nous avons relancé

l'étude de ces complexes sur un projet d'amphipols peu polydisperses (synthèse RAFT), à squelette acrylique flexible et portant des groupes phosphocholine solubles à tous pH, de structure proche de celle des phospholipides naturels (cf. figure 1). La taille et la solubilité des complexes protéine/polymères ont été caractérisées par ultracentrifugation et diffusion de lumière. Leur énergie de formation est étudiée par calorimétrie. Ces travaux ont permis de proposer une nouvelle gamme d'amphipols, proches de produits déjà développés par l'industrie cosmétique et compatibles avec les manipulations en milieux de bas pH (5-7), de forte salinité (<1M) et en présence d'ions calcium, ce qu'aucun autre amphipol ne réalise actuellement.

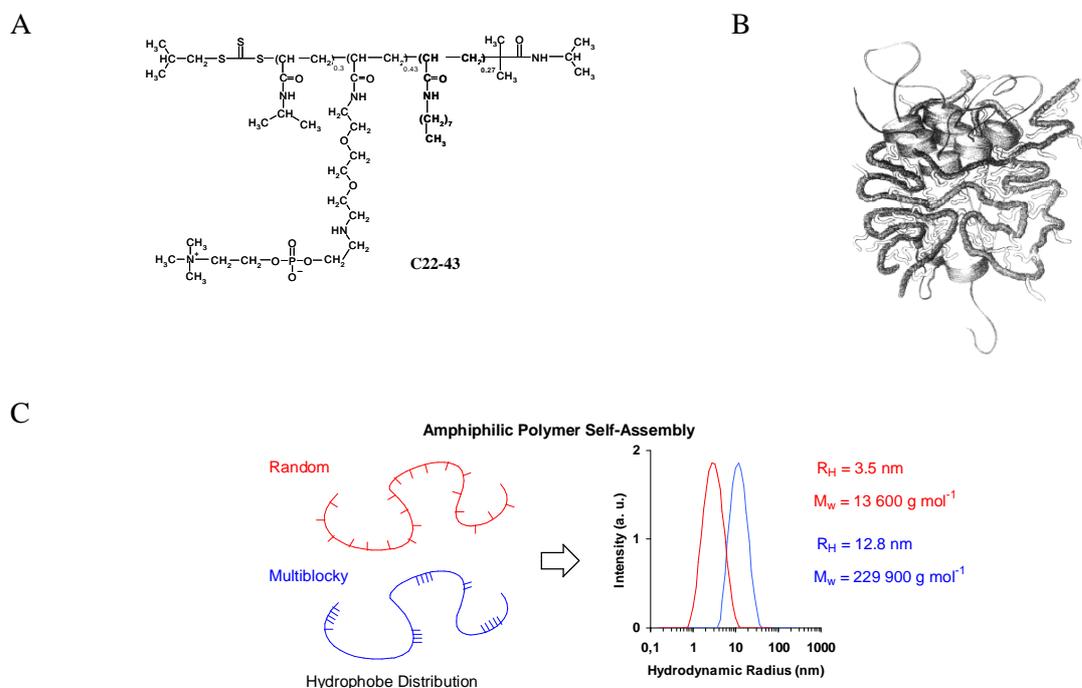


Fig. 1 : A. Structure d'un amphipol phosphocholine , B. Représentation schématique d'un complexe bacteriorhodopsine/amphipol. C. dérivés d'acide polyméthacrylique à distributions multi-blocs.

Le rôle de la structure et de la polydispersité des amphipols (longueur, distribution aléatoire des comonomères) est loin d'être clarifié. Nos travaux récents se sont attachés à améliorer la maîtrise de plusieurs paramètres structuraux, afin d'en observer l'impact. Nous avons en particulier développé une série homologue de macromolécules peu polydisperses ( $I_p < 1.2$ ) dérivés d'acide poly(méthacrylique) et différant par la stéréorégularité de la chaîne, sa longueur, et la distribution aléatoire ou en petits blocs des groupes latéraux hydrophobes (figure 1B). Deux points critiques permettent un tel contrôle : 1/ la polymérisation par ATRP de méthacrylate sous forme d'ester encombré ou aromatique conduisant à un des précurseurs majoritairement iso ou syndio-tactiques, 2/ la modification de ces chaînes précurseurs en milieux respectivement homogène (bon solvant) ou micro-hétérogène (micellaire) conduisant au greffage en petits blocs. Nous avons montré que les polymères multi-blocs forment des auto-assemblages à la fois plus volumineux (rayon ~12 nm) et mieux définis que les polymères aléatoires. La stéréorégularité semble un critère d'importance mineure. Le maintien en solution d'une classe de protéines particulièrement difficile à solubiliser, les oléosines est en cours d'investigation, avec une équipe de l'INA-PG.

Sur le cas d'enzymes solubles, nous avons mis en évidence un effet protecteur général de l'association avec un polymère amphiphile du fait d'un ralentissement de l'agrégation inter-protéines en condition dénaturante. Ces aspects « protection d'enzyme » sont en cours d'investigation.



deux états : un état résistif imperméable et un état « ouvert » laissant passer un courant constant (voir l'encadré). L'amplitude du courant peut s'analyser en terme de diamètre d'ouverture d'un pore isolé remarquablement défini en taille (< 5nm). Le mécanisme par lequel un canal défini peut être stabilisé fait l'objet de conjectures, mais nos travaux s'écartent clairement des structures de pores imaginées en général dans le cas des peptides très structurés (hélices rigides, assemblages en tonneau).

### 1.3.2 Cas des micelles de surfactants

[91, 143, 166, 172, 182]

Dans le cadre bien documenté des interactions entre surfactants et polymères, nous avons développé une gamme de polymères amphiphiles photostimulables. La réponse spécifique à la lumière de groupes photochromes (et hydrophobes) répartis sur ces macromolécules déclenche rapidement des réorganisations intra- et interchaînes. Au cours de la période de contractualisation précédente, nous avons réalisé la synthèse de ces macromolécules photostimulables (figure 2). Sous l'effet d'une irradiation UV, les groupes latéraux azobenzène basculent réversiblement de leur conformation trans à la conformation cis plus polaire.

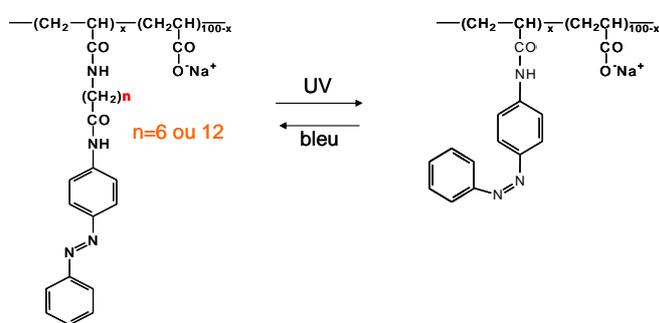


Fig. 2 : Structure de quelques polymères photostimulables et réponse moléculaire à l'irradiation. Les macromolécules sont obtenues par modification d'un acide poly(acrylique) de masse molaire ~5000 ou ~225 000 g/mol. La valeur de « x » est ajustée dans la fenêtre 0.5% à 7 mol% (dénomination « xC6azo » ou xC12azo)

La forme trans de l'azobenzène est plane et apolaire, tandis que sa forme cis est polaire, non plane.

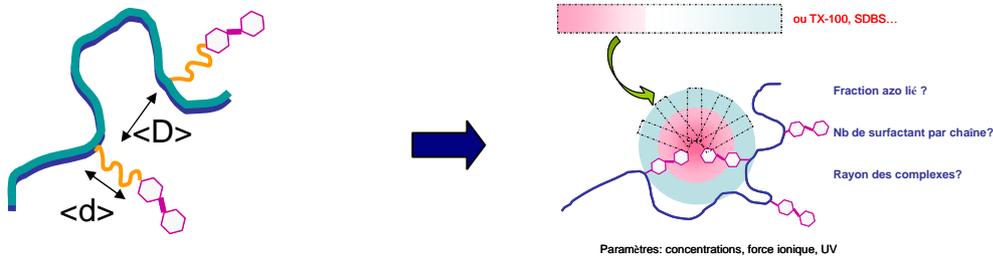
Nous étudions des photo-réponses basées sur un principe différent de la plupart des polymères photostimulables publiés jusqu'à aujourd'hui. En effet, il existe une large littérature sur les macromolécules capables de transitions de repliement (e.g. coil-helice) ou d'effondrement (coil-globule). Ces systèmes sont fondés sur une variation de la qualité de solvant entre les formes cis ou trans des monomères. Ils nécessitent de ce fait l'introduction d'une fraction importante de groupes photochromes dans les macromolécules. Quoique intéressant pour leur bistabilité modèle, en pratique ces systèmes ne peuvent « fonctionner » qu'au sein de films minces car leur forte teneur en groupes photochromes limite la pénétration des photons dans le milieu et ralentit la réponse macroscopique.

Nous avons obtenu en solutions diluées ou semi-diluées, des comportements de photo-transition marquée pour des chaînes portant une fraction très minoritaire de monomères photochromes, idéalement quelques groupes photochromes par chaîne. Très schématiquement, la lumière peut dans ce cas moduler l'affinité (hydrophobe) entre ces quelques groupes latéraux d'une chaîne et une ou plusieurs particules nanométriques (cf. encadré ci-dessus). Le principe d'une photostimulation de complexes entre macromolécule(s) et particules nanométriques s'avère généralisable à de nombreuses paires de partenaires. 143, 182 Ces dernières années, nous avons étudié les mélanges entre micelles de surfactant et polymère qui sont susceptibles de multiples applications.

A l'échelle de la macromolécule isolée, nous montrons que le premier niveau d'amplification de l'effet d'irradiation provient effectivement d'une forme d'affinité comparable à la reconnaissance des micelles par le polymère. Deux distances optimisent ce phénomène : la longueur du segment macromoléculaire reliant deux chromophores successifs portés par la macromolécule et la taille de l'espaceur entre le squelette polymère et le groupe azobenzène. Les conditions de réponse franche à l'irradiation correspondent à l'insertion de 3 à 10 groupes azobenzène au cœur d'une micelle, ce qui assure une association quasi-quantitative en milieu dilué au noir (azo trans) mais le relargage de l'essentiel du surfactant lié après irradiation UV. La réponse à la lumière de l'association polymère – tensioactif est beaucoup plus marquée pour le système micellaire que pour l'interface plane. En fait, le changement de conformation trans–cis permet de libérer facilement une chaîne de polymère liée par un petit nombre de greffons azobenzène à une micelle alors que les points d'attache multiple de la

chaîne sur l'interface plane ne permet pas d'atteindre des réponses marquées de la lumière sur l'association polymère –tensioactif.

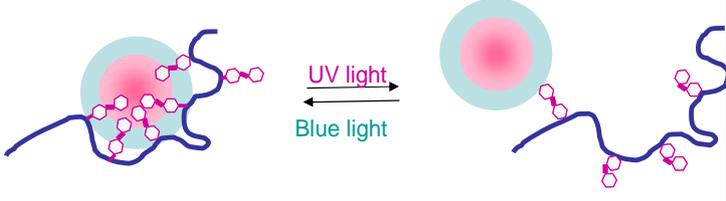
### Réponse réversible à la lumière et optimisation de l'affinité entre polymère modifié azobenzène et surfactants (complexes de micelles de C12E4 ou adsorption sur monocouche de C18E4)



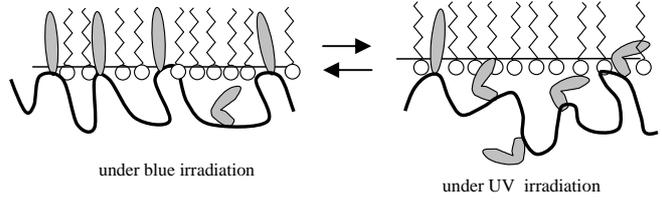
L'ajustement des distances « d » et « D » permet une modulation de l'affinité et de la stoechiométrie de liaison (renforcement par multiplicité des azobenzène, fonction de « D », et par allongement de l'espaceur « d »).

---

micelles de surfactants : La photo-isomérisation affaiblit légèrement chaque point d'attache ce qui permet une dissociation totale lorsque le nombre de groupe azobenzène (trans) par micelle est de l'ordre de 10 (détachement quasi-total sous irradiation UV et accrochage de plusieurs micelles sous irradiation bleue).



---



Interface plane eau-air : La réponse à la lumière est importante avec les micelles. Par contre, l'effet est moindre sur une monocouche plane, le polymère y restant toujours ancré.

Nos conclusions sur les mécanismes de réponse à l'isomérisation, proviennent principalement d'analyses des complexes micelles/polymère par spectrophotométrie, électrophorèse, titrage calorimétrique (ITC), diffusion de lumière et sur films de Langmuir (figure 3). Le transfert d'un groupe azobenzène depuis la phase aqueuse jusqu'au cœur d'une micelle s'accompagne en effet d'une distorsion sur le spectre d'adsorption du chromophore. L'absorbance est ainsi un bon indicateur de la liaison des chromophores (figure 3A). Les isothermes d'association micelles/polymères ont été étudiées par électrophorèse et confirment la réponse de photo-dissociation à l'échelle d'une macromolécule isolée en milieu dilué (figure 3B). Ainsi, sous irradiation UV, et dans des conditions optimales portant notamment sur la structure des polymères, l'essentiel du surfactant est libre. Sous irradiation « bleue », plusieurs micelles se lient par chaîne et nous pouvons déterminer la fraction des groupes azobenzène entrant dans les cœurs micellaires. On note en particulier l'ordre de grandeur optimum de la stoechiométrie mise en jeu dans ces complexes: quelques groupes azobenzène liés pour 100 molécules de surfactants. D'autre part, nous avons engagé l'étude de l'enthalpie d'association surfactant/polymère (collaboration F. Winnik, Montréal, figure 3C). Nos premiers résultats montrent que la formation des complexes s'apparente au modèle de mélange régulier entre micelles de tensioactifs, avec une très faible enthalpie de transfert d'un surfactant entre sa micelle et la micelle mixte polymère/surfactant.

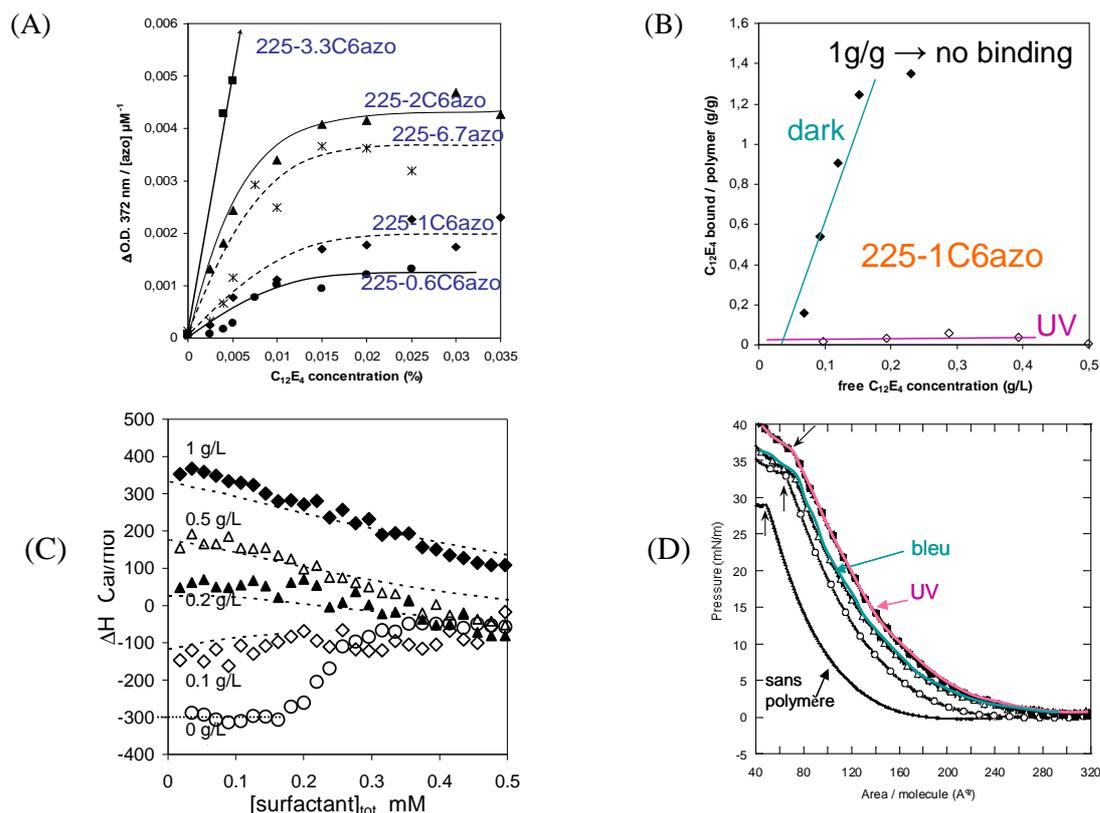


Fig. 3 : Signatures de la liaison surfactant/polymère, obtenues par des techniques complémentaires. (A) spectrophotométrie (indice du transfert eau-micelles des groupes azobenzène) ; (B) électrophorèse (isotherme de liaison des micelles de C12E4) ; (C) titrage calorimétrique (enthalpie de mélange à différentes concentrations en polymère, surfactant octylthiogluco-side), lignes pointillées= modèle de mélange régulier ; (D) pression dans un film de Langmuir (de C18E4).

La géométrie des sites de liaison joue un rôle crucial que nous pensons clarifier dans un proche avenir. L'importance du paramètre géométrie est déjà suggérée par l'existence d'une densité linéique optimale des groupes photochromes correspondant en pratique à une distance « D » entre photochrome du même ordre que le rayon micellaire. Elle est confirmée par la très faible photo-réponse observée sur une couche plane (interface eau-air, variation <3mN/m) de surfactant (collaboration R. Oda, IECB Bordeaux, figure 3D). La pression de surface mesurée dans cette géométrie plane augmente fortement (>10 mN/m) en présence de polymère dans la sous-phase quel que soit le degré de compression de la couche de surfactant. Nous montrons de ce fait une adsorption effective, mais très peu photosensible des chaînes sur une couche d'amphiphile présentant la même tête hydrophile que les micelles précédemment évoquées.

En s'appuyant sur les réponses obtenues à l'échelle de la macromolécule, on peut concevoir des systèmes de photo-inversion réversible ou photo-déstabilisation d'émulsions, car les propriétés de l'interface eau-huile dépendent fortement de l'activité des surfactants piégés ou non dans les chaînes polymères.

## 2 Interfaces liquide-liquide- Emulsions

[10, 41, 82, 85, 86, 108, 132, 149, 172, 184]

### 2.1 Le contexte

#### 2.1.1 L'histoire

L'utilisation d'émulsions dans des domaines aussi variés et compétitifs que l'industrie agroalimentaire, pétrolière, cosmétique, ou pharmaceutique requiert des propriétés sans cesse renouvelées et impose de nombreuses contraintes de formulation. C'est principalement pour palier la

présence de tensioactifs dans les boues de forage en mer du Nord (toxiques en raison des tensioactifs de petite taille qu'elles contiennent) que nous avons développé, il y a plusieurs années, la thématique « émulsions et polymères ». Nos travaux ont alors conduit à l'élaboration de systèmes dont l'originalité provient du rôle clé joué par les polymères dans la dispersion liquide-liquide. Par exemple, les réseaux physiques formés par divers polymères associatifs permettent l'ajustement des propriétés rhéologiques de phases aqueuse et huileuse. En conséquence, le contrôle de la fragmentation des gouttes « dispersées » a conduit à la fabrication d'émulsions calibrées. De la même manière, nous maîtrisons la stabilisation de la dispersion par piégeage des gouttes dans la phase externe pour des émulsions simples et doubles. L'étude de la conformation des polymères aux interfaces a également permis de corréler les propriétés macroscopiques de l'émulsion à celle de l'interface. D'autre part, nous avons mis au point des polymères capables de contrôler le type de l'émulsion formée, huile dans eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) en modifiant la balance hydrophile-hydrophobe du polymère amphiphile sous l'action de stimuli comme la force ionique, le pH ou la lumière. Pour résumer, le polymère intervient comme stabilisant d'une interface, agent de structure ou de contrôle de la morphologie de la dispersion, ou bien encore d'inhibiteur sélectif de mécanismes de destruction d'une émulsion.

### 2.1.2 *Comment progresser ?*

Dans nos projets (rapport d'activité de 2003), nous avons identifié plusieurs défis. En fait, l'utilisation de polymère ou de mélange de polymère comme émulsifiant présente quelques inconvénients importants pour les systèmes stimulables (systèmes dont les mécanismes de stabilisation/déstabilisation et de sélection du type de l'émulsion (E/H ou H/E) sont potentiellement contrôlables sous l'action d'un stimulus).

*Les phénomènes de déclenchement ne sont pas réversibles.* Ceci peut être dû au caractère intrinsèque des stimuli utilisés (pH, force ionique) ou encore à la formation de systèmes complexes transitoires impliquant des dynamiques lentes aux interfaces (polymères ou mélange de polymères insolubles dans l'eau et dans l'huile). La thèse de Sihame Khoukh (soutenue en 2006) montre comment les associations photostimulables entre un polymère et un tensioactif permettent le contrôle réversible de la stabilité et de l'inversion d'émulsions par la lumière (voir paragraphe 2.2.).

*L'adsorption de polymères en limite de solubilité n'est pas comprise.* En effet, au voisinage des transitions (inversion de phase et/ou stabilisation/déstabilisation de l'émulsion), les polymères utilisés avec succès sont justement ceux dont l'agrégation dans l'eau ou dans l'huile est forte. Les polymères précipitent et forment des agrégats mal définis, ce qui limite fortement la compréhension de leur adsorption et donc des mécanismes moléculaires responsables des transitions. Dans ce contexte, la thèse d'Angelina Roudot (voir paragraphe 2.3) vise à comprendre l'adsorption aux interfaces huile-eau d'un colloïde polymère modèle, en limite de solubilité dans l'eau, capable de contrôler la stabilisation/déstabilisation d'émulsions sous l'effet d'un stimulus.

## 2.2 *Interfaces et émulsions photostimulables*

[85, 86, 132, 172]

Dans ce travail, nous montrons comment contrôler de manière réversible les caractéristiques d'une émulsion eau-dodécane, sa polarité (H/E ou E/H) et sa stabilité en combinant des polymères amphiphiles photostimulables [poly(acrylate de sodium) ( $M \approx 400000$  g/mol) modifié typiquement à 1% en mol par des greffons azobenzène avec un espaceur en C6] à un tensioactif neutre [C12E4 : tétraéthylène glycol monododécyl ether]. L'encadré suivant présente le système d'émulsifiants utilisés. D'autre part, pour une composition typique, les graphes montrent :

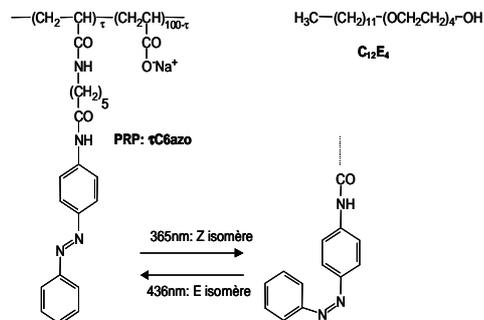
la variation de la conductivité de la dispersion avec la température sous irradiation bleue (436 nm) et UV (365 nm) : au-delà de la température d'inversion de phase (PIT) du tensioactif (environ 23,5°C), l'émulsion est H/E (directe) dans le bleu alors qu'elle est E/H (inverse) dans l'UV.

- la variation de la conductivité à  $T=26^\circ\text{C}$  ( $T > \text{PIT}$ ) dans les conditions d'irradiation bleue et UV. La conductivité oscille entre deux valeurs qui correspondent à la formation d'émulsions directes (conductivité élevée) et inverse (conductivité faible). Ainsi, sans changer la formulation, il est possible

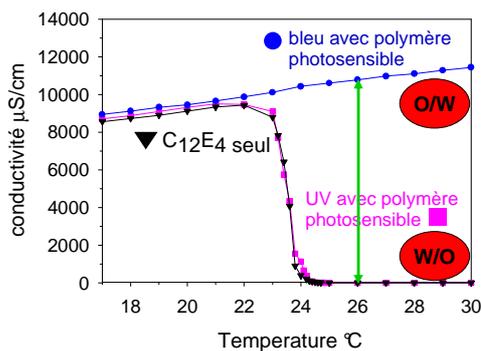
de balayer réversiblement la séquence H/E  $\leftrightarrow$  émulsion détruite  $\leftrightarrow$  E/H, un point clé en science des émulsions.

## Contrôle réversible du type (E/H, H/E) et de la stabilité d'émulsion avec la lumière

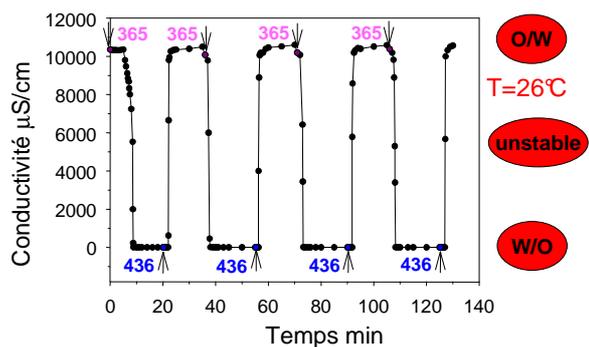
Le système d'émulsifiants : polymère photosensible (PRP) et le tensioactif (C12E4)



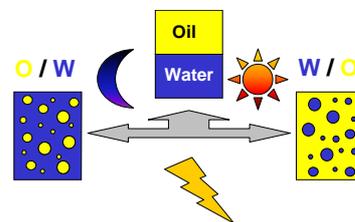
Composition: C12E4 2%-1C6azo 6g/L-NaNO<sub>3</sub> 0.3M-dodecane-  $\phi_{huile}=0.5$



Le tensioactif seul présente un saut de la conductivité au voisinage de la PIT (environ 23,5°C) ce qui indique une transition d'une émulsion H/E à une E/H par élévation de la température. L'émulsion est instable dans la zone de transition. En présence du polymère photosensible (PRP), l'émulsion est H/E sur toute la gamme de température étudiée sous irradiation dans le bleu (436 nm). Dans l'UV (365 nm), la courbe est similaire à celle du tensioactif seul.



A une température supérieure au PIT (26°C : voir la flèche verte), l'émulsion bascule réversiblement d'une H/E à une E/H par simple changement de la longueur d'onde (436 nm  $\leftrightarrow$  365 nm). Il est ainsi possible, sans modifier la formulation de la dispersion, de contrôler l'ensemble des séquences du schéma ci-dessous, un enjeu majeur en science des émulsions.



La physicochimie du système est parfaitement maîtrisée en ce sens que les conditions d'obtention d'émulsions photostimulables ont été décrites dans le travail de thèse : concentration des émulsifiants, taux de greffage en azobenzène du polymère photosensible (hydrophobie), ratio eau/huile, salinité (NaNO<sub>3</sub>) et irradiation. L'étude montre la sensibilité exceptionnelle du système d'émulsifiant à son environnement. L'irradiation a également été utilisée pour déstabiliser les interfaces eau/ huile en absence d'agitation.

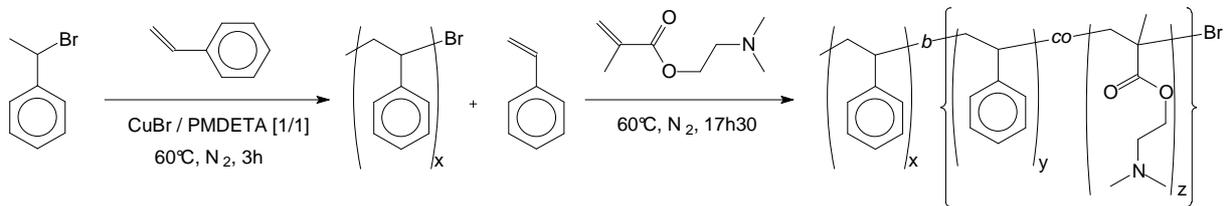
Les comportements macroscopiques des systèmes photo-émulsifiés peuvent être mis en parallèle avec la modulation sous lumière des associations entre molécules constituant l'émulsifiant complexe employé. Les caractérisations expérimentales que nous avons conduites (cf. partie 1.3) se sont limitées à des concentrations bien inférieures (tensioactif < 0,05% ; Polymère < 0,5 g/L) à celles utilisées pour inverser les émulsions. Ces conditions opératoires simplifient considérablement l'interprétation des données expérimentales dans la mesure où le mécanisme d'association « *binding* » polymère-tensioactif (formation d'un complexe polyanion photostimulable– tensioactif neutre) concerne des chaînes isolées de polymère photosensible. On constate néanmoins que les systèmes pour lesquels l'effet de l'irradiation sur les interactions entre les greffons azobenzène et les micelles de tensioactif est le plus marqué au niveau moléculaire sont bien ceux qui permettent l'obtention d'émulsions photostimulables. L'effet de la taille de l'objet formée par le petit amphiphile influence considérablement la réponse à la lumière du système qui est très marquée et faible, respectivement pour la micelle et la monocouche plane. Cette description moléculaire de la formation de complexes polymère-tensioactif sous irradiation ne donne donc qu'un élément de réponse partiel à l'inversion de phase et la déstabilisation des émulsions photosensibles, puisque les interfaces stabilisées dans les émulsions sont essentiellement planes par rapport à l'échelle moléculaire. Nous poursuivrons nos efforts pour améliorer notre description des mécanismes moléculaires impliqués dans l'inversion de phase sous irradiation (voir projet). D'un point de vue macroscopique, les paramètres physicochimiques conduisant à la formation d'émulsions photostimulables réversibles ont été optimisés. Ce système pourra certainement être exploité dans de nombreuses applications puisque en comparaison du pH, du sel ou de la température, la lumière est un facteur particulièrement respectueux de l'environnement chimique. Elle permet dans le cas de notre système d'accéder à la réversibilité de l'inversion de phase ce qui n'est pas le cas des systèmes mettant en jeu une photodégradation sous irradiation sélective.

### **2.3 Adsorption d'une micelle gelée à l'interface eau-huile : émulsions pH-stimulables**

Ce sujet est traité en collaboration avec V. Schmitt (Centre de Recherches Paul Pascal- CRPP- Pessac) et B. Charleux (Laboratoire de chimie des Polymères-Université Paris 6). Dans ce travail (thèse d'Angéline Roudot), nous nous demandons comment un objet 3D autoassemblé dans le volume (en l'occurrence l'eau) transfère sur une interface eau/huile de courbure faible. Plus précisément, le travail vise à élucider l'adsorption aux interfaces huile-eau d'un colloïde modèle (une micelle gelée), en limite de solubilité dans l'eau, formé par autoassemblage de copolymère à blocs. Les copolymères à blocs ont été synthétisés au laboratoire par polymérisation radicalaire contrôlée et plus précisément par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Jusqu'à présent, nos polymères amphiphiles, obtenus par greffage d'unités hydrophobe ou hydrophile respectivement sur un squelette hydrophile ou hydrophobe, possédaient une structure de type peigne. Nadège Pantoustier a introduit au laboratoire la technique ATRP qui présente l'avantage de pouvoir d'une part, contrôler la longueur des chaînes de polymère en variant le rapport initial monomère/amorceur tout en maintenant étroite la distribution des masses molaires et, d'autre part, d'accéder à des architectures telles que des copolymères à blocs qui ne pouvaient auparavant être obtenus que par des polymérisations ioniques.

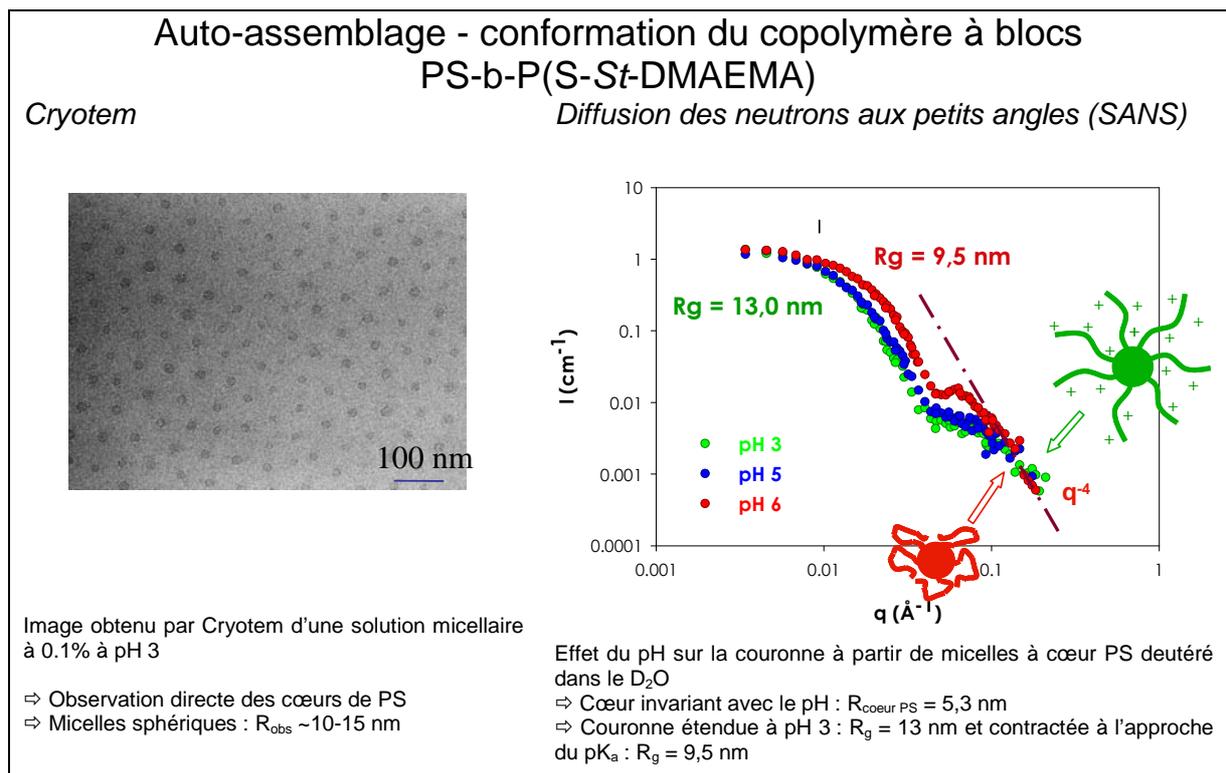
Des copolymères diblocs amphiphiles comprenant d'une part un bloc poly(styrène) (PS) et d'autre part un bloc formé d'un copolymère statistique de type Styrene-*st*-(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) (S-*st*-DMAEMA) ont donc été synthétisés, ce qui constitue l'essentiel du premier volet de la thèse. Le polymère peut donc s'écrire PS-*b*-P(S-*st*-DMAEMA) (cf. encadré). Dans un premier temps, la croissance du bloc hydrophobe (PS) est effectuée par polymérisation du styrène à 90°C. Après un certain temps de polymérisation, l'analyse SEC (chromatographie d'exclusion stérique) d'un prélèvement permet de déterminer la masse molaire du PS formé. La température du mélange réactionnel est abaissée à 60°C et le DMAEMA est ajouté pour polymériser le second bloc P(S-*st*-DMAEMA). Les copolymères PS-*b*-P(S-*st*-DMAEMA) synthétisés présentent des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) comprises entre 8000 et 16000 g/mol (soit des  $M_n$  de 2500-5000 g/mol et de 5000-13500 g/mol respectivement pour le 1<sup>er</sup> bloc et le 2<sup>ème</sup> bloc) et des indices de polymolécularité inférieurs à 1,4.

## Synthèse de copolymères à blocs de type $PS_x-b-P(S_y-st-DMAEMA_z)$ en une étape par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)



Copolymères obtenus : pas ou peu de macroamorceur PS résiduel –  $8000 < M_n < 16000$  –  $I_p < 1.4$

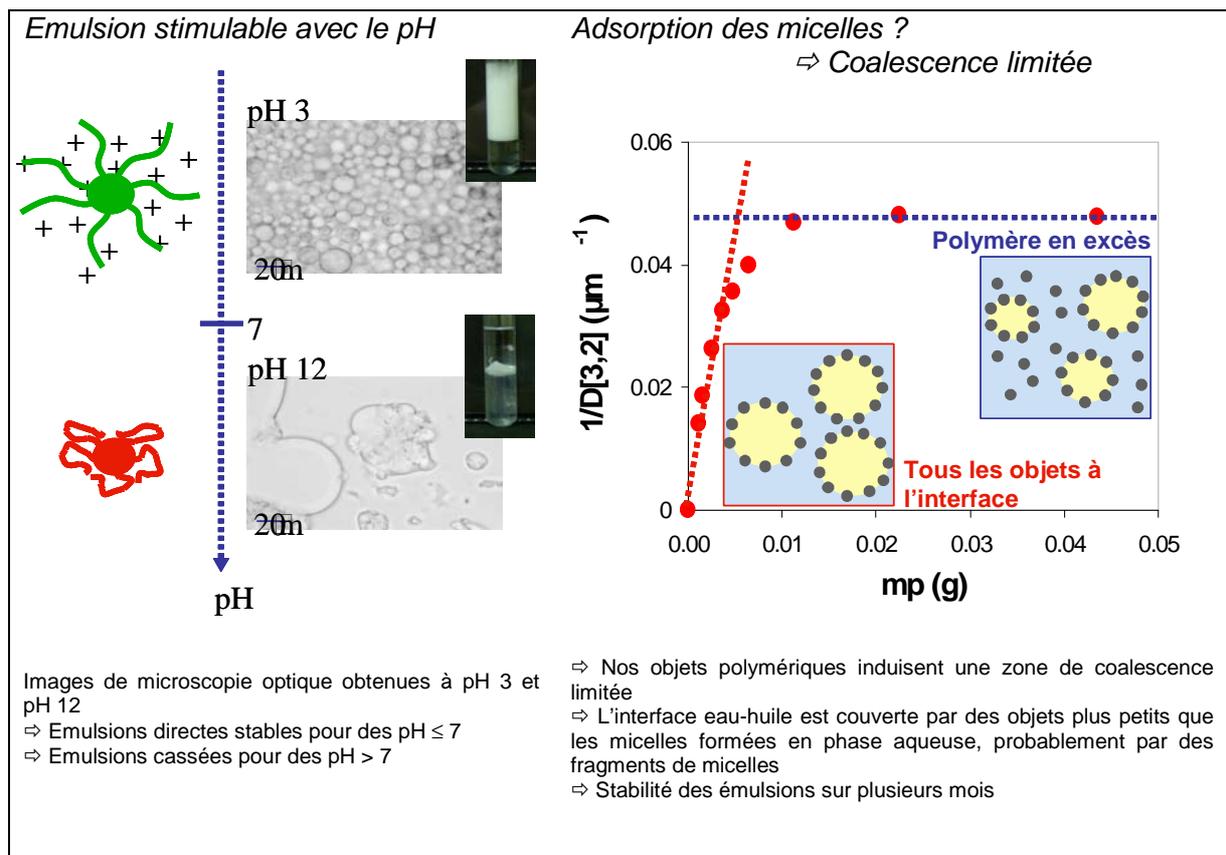
La seconde partie de ce travail concerne la formation du colloïde modèle en phase aqueuse. La température de transition vitreuse du bloc PS étant élevée par rapport à l'ambiante, la température a été utilisée comme paramètre de mise en œuvre du colloïde polymère. En fait, la mobilité des chaînes à  $80^\circ\text{C}$  est suffisante pour permettre leur autoassemblage. Les objets formés sont des micelles sphériques dont le cœur de PS est « gelé » à température ambiante. Contrairement au cœur, la conformation et la solubilité de la couronne micellaire  $P(S-st-DMAEMA)$  dans la phase aqueuse dépendent du pH comme le montre une étude par diffusion des neutrons aux petits angles. A  $\text{pH} = 3$ , la couronne est plus étendue qu'à  $\text{pH} = 5$  ou  $\text{pH} = 6$  en raison de l'ionisation des motifs DMAEMA.



L'objet micellaire répond donc à une variation du pH (stimulus) par un changement conformationnel de sa couronne. Enfin, les micelles s'agrègent et précipitent à des pH plus élevés ( $\text{pH} > 7$ ). Le caractère sphérique des micelles a également été mis en évidence par cryo-TEM (cf. encadré).

La troisième partie du travail concerne le comportement d'émulsions obtenues par agitation mécanique de dodécane et d'une phase micellaire aqueuse dans le but de comprendre comment les chaînes de copolymère, qui forment initialement des micelles gelées dans l'eau, se placent à l'interface eau-huile pour stabiliser les émulsions (cf. encadré). Tout d'abord, le caractère pH-stimulable des émulsions a été clairement mis en évidence. En effet, des émulsions directes sont formées à des pH

inférieurs à 7 environ alors que des phases huileuse et aqueuse bien distinctes sont obtenues pour des pH plus basiques (c'est-à-dire à des pH où le polymère précipite dans l'eau). La question qui se pose alors est celle du placement des chaînes sur les gouttes d'huile aux pH acides. En collaboration avec V. Schmitt du CRPP, spécialistes des émulsions et en particulier des émulsions « Pickering », nous avons étudié la variation de la taille des gouttes d'huile en fonction de la quantité de copolymère. Dans certaines conditions, des régimes de coalescence limitée ont été observés. L'analyse des résultats permet de conclure que l'interface eau-huile est couverte par des objets plus petits que les micelles formées en phase aqueuse, probablement par des fragments de micelles voire des unimères. Ainsi, l'objet sphérique micellaire obtenu par autoassemblage en phase aqueuse de chaînes de copolymère ne transfère pas dans son intégralité à l'interface eau-huile même si un comportement de type particules Pickering est bien observé.



En conclusion, ce travail nous a permis d'aborder la question fondamentale de l'adsorption d'un objet 3D colloïdal sur une interface 2D eau-huile. Les émulsions obtenues présentent un comportement de coalescence limitée similaire aux émulsions de type Pickering (stabilisation par une bille « dure » indéformable). Cependant, dans notre cas, l'espèce adsorbée à l'interface eau-huile n'est qu'un fragment du colloïde « dur » (« dur » dans le sens de « gelé ») mais toutefois « déformable ou de manière moins élégante *débobinable* » (déformable puisque le colloïde formé résulte de l'autoassociation de chaînes libres en solution aqueuse). Peut-on dire alors que le colloïde polymère se dénature en s'adsorbant comme le fait une protéine ?

### 3 Conclusion

Nos macromolécules ouvrent la voie au déclenchement de transitions en milieu complexe (phases de surfactants, démixtions et métastabilité de dispersions colloïdales). Elles fournissent un couplage moléculaire et la force motrice nécessaire pour des réorganisations déclenchées au sein d'assemblages nanométriques. Nous comptons faire fructifier l'expérience acquise pour **aborder leurs aspects**

**dynamiques et la réalisation de systèmes photo-actifs en milieu biologique et aux interfaces (cf. partie projet).**

Conserver un équilibre entre des objectifs appliqués ou plus fondamentaux, mais aussi l'esprit de complémentarité entre les critères d'ordre plus physico-chimique ou plus biologique a présidé à l'avancée des travaux actuels et reste un point qui nous tient particulièrement à coeur. Les années à venir devraient voir s'affiner la conception de ces objets intéressants pour des applications en biologie (chaperonnes artificielles pour la renaturation d'enzymes, pompes artificielles au sein de membranes cellulaires). La mise en œuvre de ces réponses spécifiques devrait aussi éclairer les cas où la dynamique d'organisation de surfactants et de macromolécules est notoirement mal comprise (e.g. adsorption et assemblages aux interfaces en liaison avec le mouillage).

## Nano-assemblages et formulations stimulables

*Permanents* : Christophe Chassenieux\*, Jean-Baptiste d'Espinose<sup>#</sup>, Guylaine Ducouret, Dominique Hourdet, Françoise Lafuma, Nicolas Lequeux<sup>#</sup>.

*Thésards et Post-docs* : David Babayan\*, Pascal Borget\*, Arnaud Bourdette\*, Alexandre Franceschini, Jayant Gadgil\*, Padmanabha Iyer\*, Vijay Kadam\*, Carole Karakasyan, Anton Kotzev\*, Stéphane Lack, Christille Lechatelier\*, Jean-François Le Meins\*, Guillaume Miquelard, Claire Lenain, Corinne Morel\*, David Platel\*, Christelle Perreur\*, Klara Podhajecka\*, Elodie Siband, Sony Varghese\*.

*Les recherches regroupées au sein de cette thématique ont pour objectif commun le développement d'assemblages macromoléculaires nanostructurés. En milieu aqueux plus particulièrement, savoir contrôler la formation et la structure d'édifices macromoléculaires est un atout primordial dès lors que l'on veut maîtriser les propriétés d'usage de formulations complexes.*

*Au cours de cette dernière période, nous avons tout d'abord élargi notre activité dans le domaine des assemblages en explorant de nouveaux systèmes macromoléculaires synthétisés à partir d'une large palette de structures et d'interactions. Par le biais du couplage entre interactions thermo-stimulables et hydrophobes ou électrostatiques, nous avons ainsi développé de nouveaux copolymères possédant des propriétés rhéologiques originales en température ou très spécifiques permettant d'envisager leur utilisation vers les surfaces dans le cadre de phénomènes de reconnaissance ou d'adsorption stimuable.*

*Que le phénomène de gélification physique soit stimuable ou plus simplement réversible, la structuration macromoléculaire en solution reste le processus-clé à la base de la richesse des textures et des propriétés d'écoulement de ces systèmes. Celles-ci dépendent bien entendu de l'architecture du copolymère et la synthèse est une fois encore l'étape-clé pour le contrôle de la conformation des chaînes et la dynamique de leurs associations. Ces différents aspects ont été abordés à travers plusieurs exemples mettant en jeu des polymères amphiphiles très hydrophobes ; l'hydrophobie étant ajustée par le biais du squelette et/ou des greffons. De même, les interactions hydrophobes ont également été utilisées pour renforcer les propriétés mécaniques des gels chimiques aux grandes déformations.*

*Les interactions qui se développent en solution et aux interfaces au sein des systèmes hybrides organique/inorganique induisent des organisations à l'échelle mésoscopique qui sont elles-mêmes responsables des propriétés macroscopiques de ces milieux. Nous avons acquis antérieurement de solides connaissances de ces phénomènes, essentiellement sur des systèmes modèles, et nous avons développé plus avant notre expertise en vue de maîtriser notamment la morphologie des assemblages hybrides : (i) formation d'agrégats anisotropes et (ii) de gels hybrides. De même nous nous sommes intéressés à des milieux plus complexes, où en particulier les espèces solides ne sont plus uniquement colloïdales. C'est le cas des pâtes cimentaires, où les interactions polymères/matrice inorganique peuvent être utilisées pour (i) optimiser les propriétés d'écoulement avant la prise ou (ii) améliorer la pseudo-plasticité du matériau d'usage.*

\* personne ayant quitté l'unité

<sup>#</sup> personne ayant rejoint l'unité

# 1 Assemblages macromoléculaires

## 1.1 Copolymères stimulables

### 1.1.1 Introduction

[14, B3]

Par le passé, nous avons énoncé et largement développé le concept de polymères thermoassociatifs ou thermostimulables en incorporant sur un squelette hydrosoluble des chaînes à LCST caractérisées par des propriétés d'agrégation réversibles avec la température. Nous avons notamment mis en relief les grandes relations structure-propriétés de ces systèmes stimulables. Pour cela, nous avons cerné le rôle des paramètres structuraux sur la température d'association et les propriétés dynamiques des réseaux formés ainsi que l'influence d'additifs (sel, tensioactif, co-solvant...) sur les caractéristiques thermodynamiques du système.

Au cours de ces quatre dernières années, nous avons poursuivi l'étude de ces systèmes en couplant le caractère stimuable à d'autres composantes interactionnelles. Ceci s'est fait en suivant deux principaux objectifs s'appuyant sur les questions suivantes :

1) comment renforcer les propriétés viscoélastiques des solutions de copolymères associatifs et maintenir leurs caractéristiques sur la gamme de température la plus large possible (voir § 1.1.2. Couplage interactionnel) ?

2) comment modifier la structure des copolymères de manière à rendre le processus d'auto-association beaucoup plus spécifique (voir § 1.1.3. Reconnaissance macromoléculaire) ?

Parallèlement à ces deux grands thèmes, nous avons également eu l'occasion de mettre en œuvre notre expertise sur les copolymères thermostimulables dans le cas d'un partenariat industriel avec Saint Gobain (Stage Post-Doc de Carole Karakasyan 2006-2007).

### 1.1.2 Couplage interactionnel

[81, 82, 108, B8]

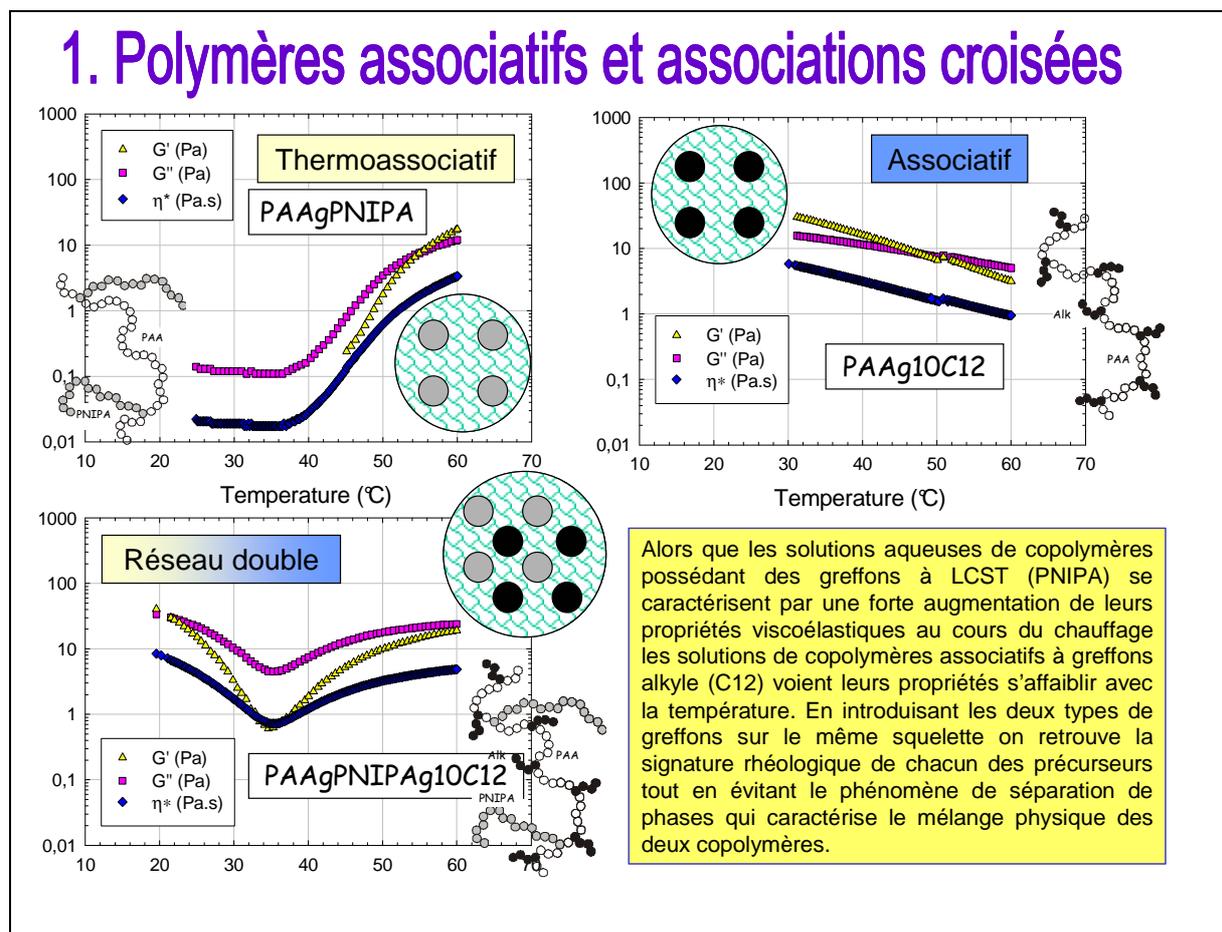
Dans le cadre d'un projet franco-indien CEFIPRA que nous avons eu sur la période 2001-2005 avec nos collègues du National Chemical Laboratory de Pune, nous avons exploré tout un ensemble de structures greffées originales combinant à la fois des stickers hydrophobes de type alkyle et des greffons à LCST. Au cours du stage post-doctoral de Padmanabha. Iyer (2004-2005), nous avons ainsi développé de nombreux copolymères à squelette PAA dont la structure, le mode d'assemblage et les propriétés en solution ont été étudiées de manière approfondie par RMN, DSC, diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et rhéologie.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au rôle des greffons (hydrophiles, hydrophobes ou à LCST) sur la conformation de la chaîne isolée en fonction des conditions environnementales (force ionique, température). Cette étude réalisée par viscosimétrie en milieu dilué a permis notamment de mettre en évidence l'impact des associations intra-chaîne sur le repliement du squelette polyélectrolyte.

Dans une seconde partie réalisée en milieu semi dilué, nous avons examiné la possibilité de croiser les interactions hydrophobes et les associations thermostimulables, soit par le biais de mélanges physiques de copolymères associatifs, soit en développant de nouvelles structures à greffons mixtes (voir Encadré n°1).

Dans le cas des copolymères à greffons C12 ou poly(*N*-isopropylacrylamide) [PNIPA], qui présentent des comportements antagonistes avec la température, nous avons mis en évidence un phénomène de séparation de phases lors du mélange des deux copolymères. A l'opposé le design de nouvelles structures originales à greffons mixtes (C12 et PNIPA) permet de conserver la stabilité des copolymères en solution tout en apportant une double sensibilité des propriétés rhéologiques avec la température. Cette étude initiée sur les dérivés PNIPA a été élargie à d'autres chaînons thermosensibles qui ont montré, dans certains cas, des comportements fondamentalement opposés avec une forte synergie lors du mélange physique des copolymères associatifs et thermoassociatifs (formation d'agrégats mixtes). Les propriétés de ces systèmes ont également été mises à profit dans le

cadre de l'étude de la stabilité et de la réversibilité des émulsions huile/eau en fonction de la force ionique ou de la température (avec Patrick Perrin).



### 1.1.3 Interactions sélectives stimulables

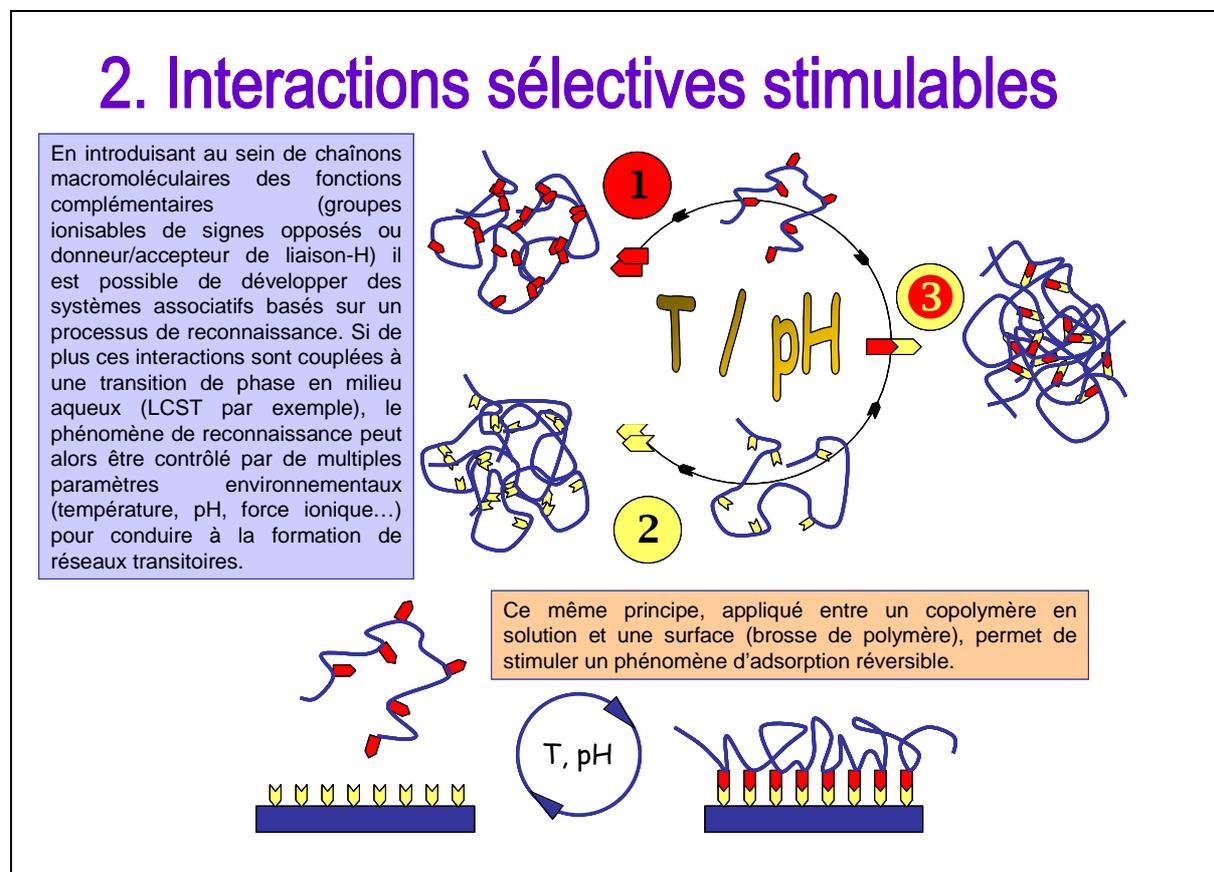
Si les interactions hydrophobes ont été jusqu'à présent le principal moteur associatif en milieu aqueux, la prise en compte d'autres interactions secondaires (forces électrostatiques, liaisons hydrogène) peut permettre d'augmenter la spécificité des associations vis à vis d'un stimulus particulier (phénomène de reconnaissance), voire d'ouvrir la voie vers des propriétés stimulables originales. Cette thématique qui a connu un développement épisodique (stages de master) lors du précédent contrat quadriennal, a pris un réel essor très récemment avec le démarrage de la thèse d'Elodie Siband (2006-2009) et le projet ANR « ADHGEL » 2007-2010 (Collaboration avec Costantino Creton et Yvette Tran).

Sur la base de copolymères greffés à squelette hydrosoluble neutre et à chaînes latérales thermosensibles (LCST) et ionisables (anionique ou cationique), le travail de thèse présente un double objectif (voir Encadré n°2) :

1) la formation stimulable de réseaux transitoires. En jouant avec le pH en particulier, il est possible d'induire des interactions répulsives (-/- ou +/+) ou attractives (-/+) entre les greffons portés par les chaînes et ainsi d'inhiber ou de favoriser la formation de réseaux physiques. Bien entendu, en fonction de l'intensité des forces électrostatiques mises en jeu, que l'on peut réguler via le pH ou la force ionique, la température peut également permettre de faire basculer réversiblement le système d'un état non associé vers un état associé avec de profondes modifications structurales et rhéologiques (transition sol/gel).

2) l'adsorption stimulable. En reprenant les mêmes éléments structuraux que précédemment, il est également possible de développer des interactions stimulables et réversibles avec des cycles d'adsorption/désorption entre un greffon ou un copolymère greffé et une brosse de polymère.

Ce travail de thèse est à l'heure actuelle dans sa phase de synthèse macromoléculaire et de caractérisation au cours de laquelle les différentes méthodes de polymérisation et de greffage sont mises en œuvre pour préparer de manière contrôlée des brosses de PAA, de PNIPAA ou de copolymères P(AAcoNIPAA), ainsi que des télomères fonctionnels de P(AAcoNIPAA) et de P(AAcoMADAP) (MADAP=*N,N*-diméthylaminopropylméthacrylamide).



## 1.2 Associatifs hydrophobes

### 1.2.1 Introduction

Ce thème, qui est historiquement à l'origine de l'essor des polymères associatifs et stimulables au laboratoire, a connu par le passé un développement relativement important pour tout ce qui concerne la structure, l'auto-organisation et les propriétés en solution des dérivés à chaîne alkyle et perfluoroalkyle. Au cours de cette dernière période, nous avons poursuivi et orienté nos recherches sur ces systèmes dans trois grandes directions faisant appel à un effort particulier en synthèse macromoléculaire :

- 1) auto-assemblage et propriétés de structures amphiphiles très hydrophobes,
- 2) rôle de la nature chimique des stickers sur la dynamique des réseaux associatifs,
- 3) développement de nouveaux polymères associatifs issus de ressources renouvelables.

### 1.2.2 Organisations spécifiques des solutions de polymères amphiphiles très hydrophobes.

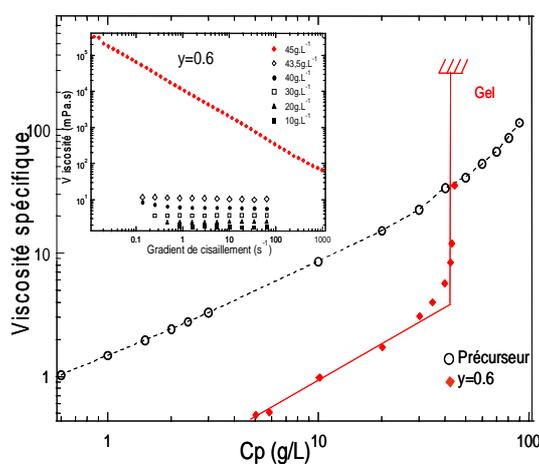
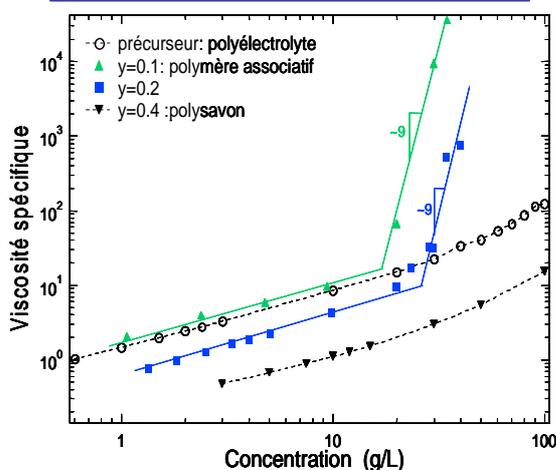
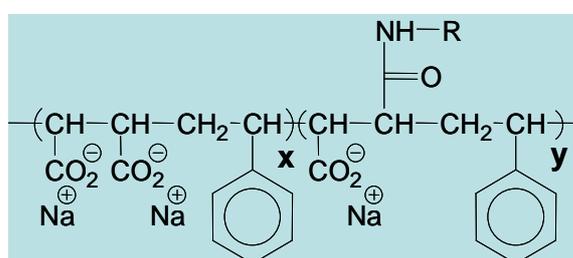
[B4]

En combinant au sein d'une même chaîne des unités hydrophobes aromatiques et des unités amphiphiles, on peut induire des assemblages macromoléculaires qui restent «solubles» même pour un degré global d'hydrophobie élevé en donnant lieu à des structurations variées des solutions suivant la composition des chaînes. Avec l'objectif ultime d'élaborer des fluides à seuil utilisables pour l'industrie pétrolière, nous avons développé une famille de composés de ce type en greffant ; par des amines grasses, un copolymère alterné styrène/anhydride maléique préalablement hydrolysé. Les

études structurales et dynamiques menées par diffusion de rayonnement (lumière et neutrons) et rhéologie montrent que lorsque le taux de greffage ( $y$ ) des unités de base du précurseur croît, la compacité des assemblages formés augmente et que l'on passe successivement par les comportements suivants : polyélectrolyte (cas du précurseur), polymère associatif, polysavon et enfin microgel (voir Encadré n°3). Dans ce dernier cas les objets présentent une interface nette avec le milieu environnant et le comportement du système est analogue à celui d'une suspension colloïdale. En particulier, il existe une transition sol-gel au delà d'une fraction volumique critique avec apparition d'une contrainte seuil dans le domaine gel. Il est important de souligner que les objets en suspension sont mous : ainsi augmenter la concentration au-delà de cette valeur a pour effet de les déformer, et à concentration fixée, il est possible de jouer sur leur fraction volumique en agissant sur des paramètres externes (salinité, pH, température).

### 3. Organisations spécifiques des solutions de polymères amphiphiles très hydrophobes

En ajustant la proportion de groupements alkyle R ( $y$ ; avec  $x+y=1$ ) au sein d'une chaîne de copolymère hydrophobe, il est possible de contrôler l'organisation et le comportement rhéologique en milieu aqueux: polyélectrolyte ( $y=0$ ), polymère associatif ( $y=0,1-0,2$ ), polysavon ( $y=0,4$ ), microgel ( $y=0,6$ ).



#### 1.2.3 Influence de la nature des greffons hydrophobes sur les propriétés en solution des copolymères associatifs.

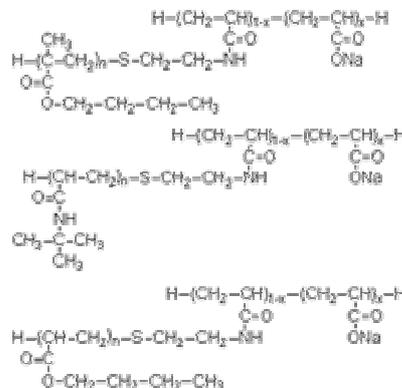
[181]

Les propriétés viscoélastiques des gels physiques sont intrinsèquement liées à la nature des stickers qui contrôlent le temps de relaxation et toutes les propriétés dynamiques du réseau. Dans le cadre de la thèse de Klara Podhajecka (Co-tutelle Paris-Prague avec le Pr. Karel Prochazka- 2005), nous avons ainsi développé toute une série de copolymères greffés sur la base d'un squelette poly(sodium acrylate) [PAA] et de greffons très hydrophobes obtenus par télomérisation radicalaire : poly(*n*-butylmethacrylate) [PNBMA]; poly(*n*-butylacrylate) [PNBA]; et poly(*N*-(*tert*-butyl)acrylamide) [PTBA] (voir Tableau 1).

Tableau 1. Structure et concentration critique de gélification ( $c_g$ ) des copolymères PAA à greffons très hydrophobes.

Copolymères	$c_g$ / wt%
PAA-g-PNBMA6100(16)*	0.09
PAA-g-PNBA6300(16)	0.2
PAA-g-PNBMA4500(9)	0.35
PAA-g-PNBMA6100(7)	0.5
PAA-g-PTBA6800(23)	0.9
PAA-g-PTBA4900(18)	1.5
PAA-g-PNBA6800(4)	>5.3

\*Copolymère contenant 16% en masse de greffons PNBMA de masse molaire  $M_n=6100$ g/mol



Contrairement aux solutions de copolymères associatifs conventionnels de type PAA-g-alkyle qui s'écoulent et deviennent très visqueuses vers la concentration d'enchevêtrement ( $C_e \sim 5$ wt%), les associatifs développés dans ce travail manifestent un caractère élastique très marqué au-delà d'une transition sol/gel observée à très faible concentration ( $c=0,05-0,5$  wt%). Dans ce cas, la transition apparaît d'autant plus tôt que l'hydrophobie des greffons (PNBMA > PNBA > PTBA) et/ou le taux de modification sont importants. Indépendamment du copolymère étudié, les dépendances en concentration de la viscosité complexe ( $c < c_g$ ) et du module élastique ( $c > c_g$ ) peuvent être normalisées en fonction de la distance au point de gel conformément à la théorie de percolation (voir Figure 1).

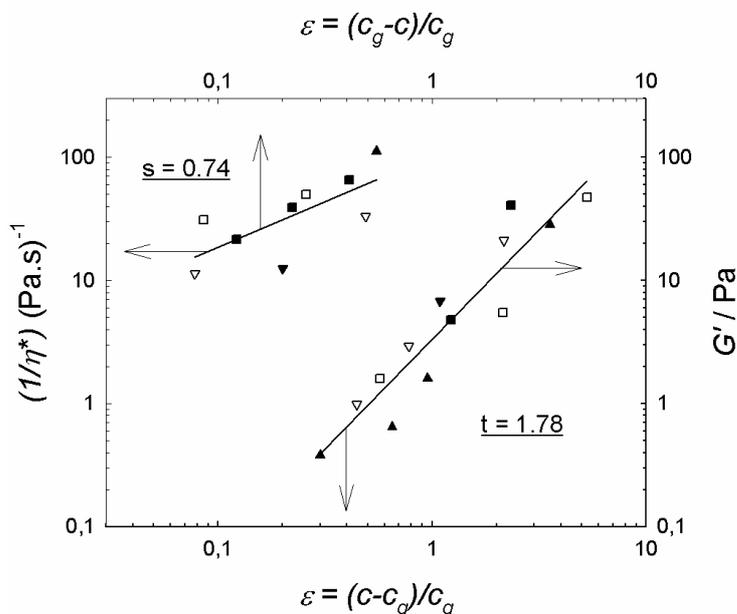


Figure 1

Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) et du module élastique ( $G'$ ) avec la distance relative au point de gel  $\epsilon$ .

- PAA-g-PNBMA6100(16)
- ▲ PAA-g-PNBA6300(16)
- PAA-g-PNBMA4500(9)
- ▽ PAA-g-PTBA6800(23)
- ▼ PAA-g-PTBA4900(18)

Ces travaux s'inscrivent dans un cadre plus large dans lequel ont également été considérés des copolymères associatifs à dynamique plus rapide tels que le PAA-g-C12 ou des copolymères thermoassociatifs à greffons polyether. Ils ont ainsi permis de révéler des comportements antagonistes des copolymères en fonction de la température. Ainsi, contrairement aux copolymères à greffons très hydrophobes de type poly(alkyl(méth)acrylate), dont les propriétés viscoélastiques ne sont que

légèrement diminuées par chauffage, les copolymères à greffons PTBA voient leurs propriétés se renforcer avec la température. L'affaiblissement des interactions entre les fonctions amides portées par les greffons PTBA et les molécules d'eau, seraient responsables du renforcement des interactions hydrophobes au cours du chauffage, comme c'est le cas pour les chaînes à LCST.

#### 1.2.4 Nouveaux copolymères associatifs issus de dérivés naturels [113]

Suite au programme CEFIPRA (2001-2005) nous avons poursuivi notre collaboration sur les systèmes associatifs en nous intéressant aux dérivés amphiphiles issus de ressources renouvelables. Dans le cadre de cette étude, qui a bénéficié de l'expertise de nos collègues indiens en matière de synthèse organique, deux types d'architectures ont été envisagés :

- 1) des poly(oxyde d'éthylène) [POE] téléchéliques substitués aux extrémités par des groupements pentadécylcyclohexyle [PDC], issus d'huile de noix de cajou, ou 3,4,5-trialkoxybenzoyle obtenus à partir de l'acide gallique (semestre PhD de Vijay Kadam 2005/2006),
- 2) des polyacrylamide à greffons hydrophobes (C12 ou PDC) obtenus par une synthèse originale en milieu homogène (semestre PhD de Sony Varghese 2006/2007).

En milieu aqueux semi-dilué, ces différents polymères forment des réseaux transitoires. Dans le cas du POE possédant des extrémités PDC, l'assemblage peut être modélisé par un réseau d'étoiles pontantes dont la structure est renforcée en abaissant la température (voir Figure 2). Les propriétés viscoélastiques de tels systèmes sont alors parfaitement décrites par le modèle de Maxwell à un élément avec une dynamique caractéristique des agrégats de type alkyle décrits dans le cas des HEUR.

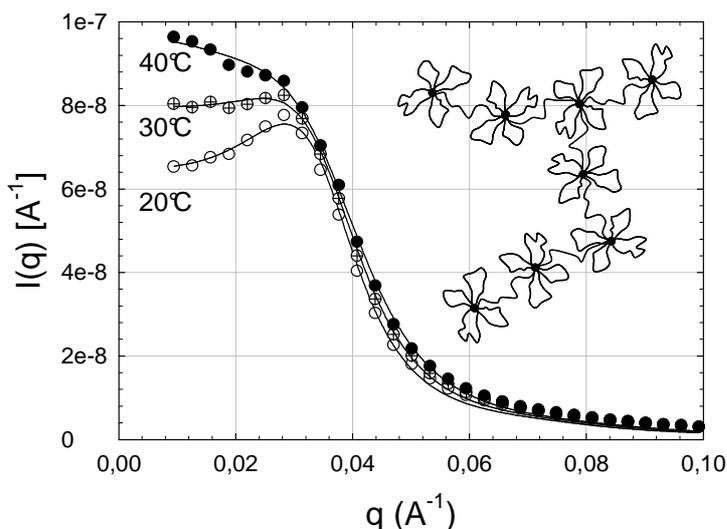


Figure 2. Analyse par diffusion des neutrons aux petits angles d'une solution de PDC-POE-PDC ( $M=10$  kg/mol) à  $C=40$ g/l dans  $D_2O$ . Les lignes continues modélisent les résultats expérimentaux (symboles) sur la base d'étoiles gaussiennes interagissant avec un potentiel de type sphère dure.

En ce qui concerne les dérivés POE fonctionnalisés par des groupements trialkoxybenzoyle beaucoup plus hydrophobes ( $R=C12$ ), leur solubilisation (gonflement) en milieu aqueux ne peut être obtenue qu'en présence d'un co-solvant organique ou de tensioactifs ; la formation de micelles mixtes ayant été démontrée par SANS.

## 2 Hydrogels

### 2.1 Renforcement des hydrogels aux grandes déformations

[72, 140]

Nous avons par le passé développé à différentes reprises des structures réticulées issues de systèmes 'linéaires' associatifs. L'objectif était d'utiliser les propriétés réservoir des gels et leur sensibilité au milieu extérieur pour promouvoir des phénomènes de gonflement stimulables (1995-2000). Plus récemment (2002) nous avons entrepris l'étude d'hydrogels associatifs non ioniques en collaboration avec Costantino Creton (UMR 7615 / équipe adhésion) et Sandra Cram de l'Université de Wollongong

(Laboratoire de Hugh Brown). L'objectif, qui était d'évaluer le renforcement de la résistance à la fracture des hydrogels par l'introduction d'interactions hydrophobes (augmentation de l'énergie de dissipation), s'est poursuivi dans le cadre du DEA de Marie-Hélène Noël (2004) et le travail de thèse de Guillaume Miquelard (2004-2007) co-encadré avec Costantino Creton. Cette partie est développée dans le chapitre « Matériaux polymères : adhésion, déformation et fracture » de ce rapport.

## **2.2 Une application biologique : les colles tissulaires.**

Après une première étude exploratoire en 2004, relative à la modification chimique de polysaccharides à usage biomédical, nous avons depuis renforcé notre activité dans ce domaine avec une collaboration de recherche avec l'industrie pharmaceutique (stages post-doctoraux de Carole Karakasyan (2005-2006) et Stéphane Lack (2006-2007)). L'objectif à terme de ce programme en cours est de développer des dispositifs implantables actifs aux interfaces biologiques par modification chimique de polymères naturels. De manière intéressante, ce partenariat qui permet une ouverture vers le domaine biomédical et les biomatériaux, s'inscrit à la convergence de nos compétences dans les domaines de la chimie macromoléculaire (synthèse et modification chimique des polymères), des propriétés physico-chimiques des gels (associations covalentes et interactions secondaires) et des phénomènes d'adhésion.

## **3 Assemblages hybrides**

### **3.1 Introduction**

Les réseaux interactionnels qui se développent en solution et aux interfaces au sein des fluides complexes induisent des organisations microscopiques qui sont elles-mêmes responsables des propriétés macroscopiques de ces milieux. Nous avons acquis antérieurement de solides connaissances de ces phénomènes, essentiellement sur des systèmes modèles. Nous avons exploité dans ce qui suit cette expertise en vue de la maîtrise de la morphologie des assemblages et de la compréhension de milieux plus complexes où en particulier les espèces solides ne sont plus uniquement colloïdales.

### **3.2 Elaboration d'agrégats minéraux anisotropes**

[B7]

A l'issue de certains de nos travaux antérieurs, il ressort clairement que la régulation des interactions polymère/particule influence la structure des agrégats formés : en ajustant les propriétés du floculant et du milieu, il est possible de contrôler la répartition spatiale des particules à l'intérieur des agrégats et par là même leur morphologie et leur texture. L'origine en est la balance entre les répulsions électrostatiques interparticulaires qui peuvent être régulées via la force ionique et/ou le pH et les attractions induites par le polymère qui peuvent être ajustées par différents paramètres en fonction de leur origine (déplétion, pontage, neutralisation de charge, effets de solvant). En particulier, pour obtenir des agrégats de faible dimension fractale, il est impératif de maintenir un potentiel répulsif à longue portée conjointement à un potentiel attractif minimal de courte portée. Nous avons développé ce concept pour construire des particules anisotropes en produisant de tels assemblages de billes de silice puis en les figeant irréversiblement par condensation hydrothermale des silicates à l'interface silice/eau ; cette réaction est en effet connue pour se produire essentiellement aux joints de grain pour des raisons de tension de surface, générant ainsi des liaisons covalentes entre deux particules adjacentes. Dans les conditions de pH pour lesquelles la silice est suffisamment répulsive, la solubilité de la silice est faible et elle se déroule à température élevée ; l'utilisation de polymères thermosensibles permet alors de partir de milieux bien dispersés, puis d'agréger les particules au dessus de la LCST, lorsque les couches adsorbées deviennent attractives. Cette stratégie s'est avérée concluante dans le cas du poly(oxyde d'éthylène) [POE] et nous avons pu en définir les conditions physico-chimiques optimales en explorant l'ensemble des paramètres du système, en particulier l'évolution du diagramme de phases au cours de la consolidation. Par contre, la réaction de condensation n'a pas lieu en présence de PNIPA et les agrégats formés au dessus de la LCST se

redissocient donc au refroidissement. En effet, au-delà de la LCST, les couches de ce dernier polymère sont vitreuses et ne contiennent pas d'eau d'hydratation, inhibant de ce fait le transport des ions silicates vers les surfaces solides. La caractérisation des agrégats a été effectuée par diffusion de neutrons aux petits angles et microscopie électronique à transmission (voir Figure 3).

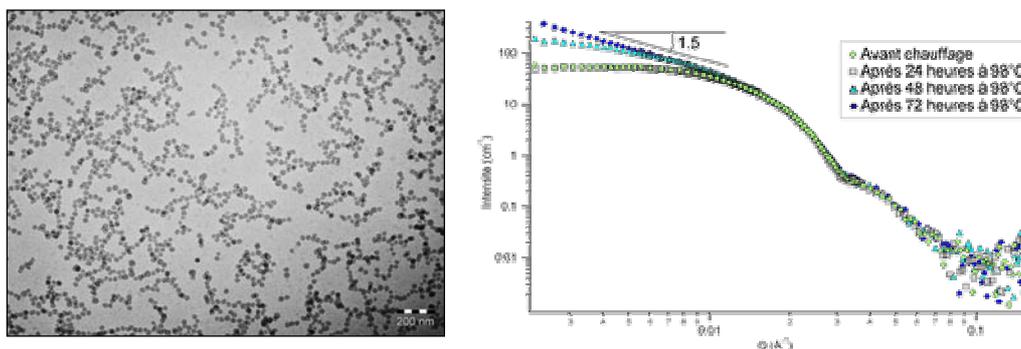


Figure 3. : *Elaboration d'agrégats de silice anisotropes en présence de POE à pH=8. A gauche : image réalisée par cryomicroscopie électronique à transmission des agrégats obtenus après 72h de chauffage. A droite : évolution du diagramme de diffusion de neutrons au cours de la réaction de consolidation.*

### 3.3 Elaboration de gels hybrides

[142, 180]

#### 3.3.1 Introduction

A l'interface des thématiques « polymères associatifs » et « colloïdes », nous avons amorcé en 2003 une étude préliminaire sur la possibilité de former des réseaux physiques hybrides. Le principe de ces assemblages était de jouer sur les interactions spécifiques entre des nano-particules de silice et les chaînes latérales d'un copolymère greffé ; le squelette ne présentant bien entendu aucune affinité pour les particules. Après avoir évalué les potentialités de tels systèmes, ce sujet a pu être pleinement développé dans le cadre de la thèse de Laurence Petit soutenue en 2006 (voir Encadré n°4).

#### 3.3.2 Choix des partenaires

Dans le cadre des interactions mises en jeu avec des particules de silice (pH=8), nous avons considéré les composantes macromoléculaires suivantes :

1) le squelette. Le poly(acrylate de sodium) présentant de fortes interactions répulsives avec les particules de silice, notre choix s'est porté sur un copolymère d'acrylamide (70%) et d'acrylate de sodium afin de limiter ces répulsions [P(AMcoAA)].

2) les greffons. Deux séries de greffons ont été envisagées :

*a-* deux dérivés poly(N-alkylacrylamide) présentant une forte interaction avec la silice (adsorption « irréversible »). L'un est hydrosoluble, le (poly(N,N-diméthylacrylamide) [PDMA], l'autre est thermostimulable (PNIPA),

*b-* deux greffons polyéther présentant une interaction plus faible. Celui possédant une forte proportion d'oxyde d'éthylène est hydrophile, l'autre à forte proportion en oxyde de propylène est thermosensible.

#### 3.3.3 Structure et propriétés des gels hybrides

A partir de ces quatre copolymères greffés et des nano-particules de silice ( $R=150\text{\AA}$ ) nous avons pu balayer toute une série de mélanges ( $C_p=0-20\text{g/L} + C_{Si}=0-140\text{g/L}$ ) dont nous avons étudié la structure et les propriétés rhéologiques. Les principaux résultats sont les suivants :

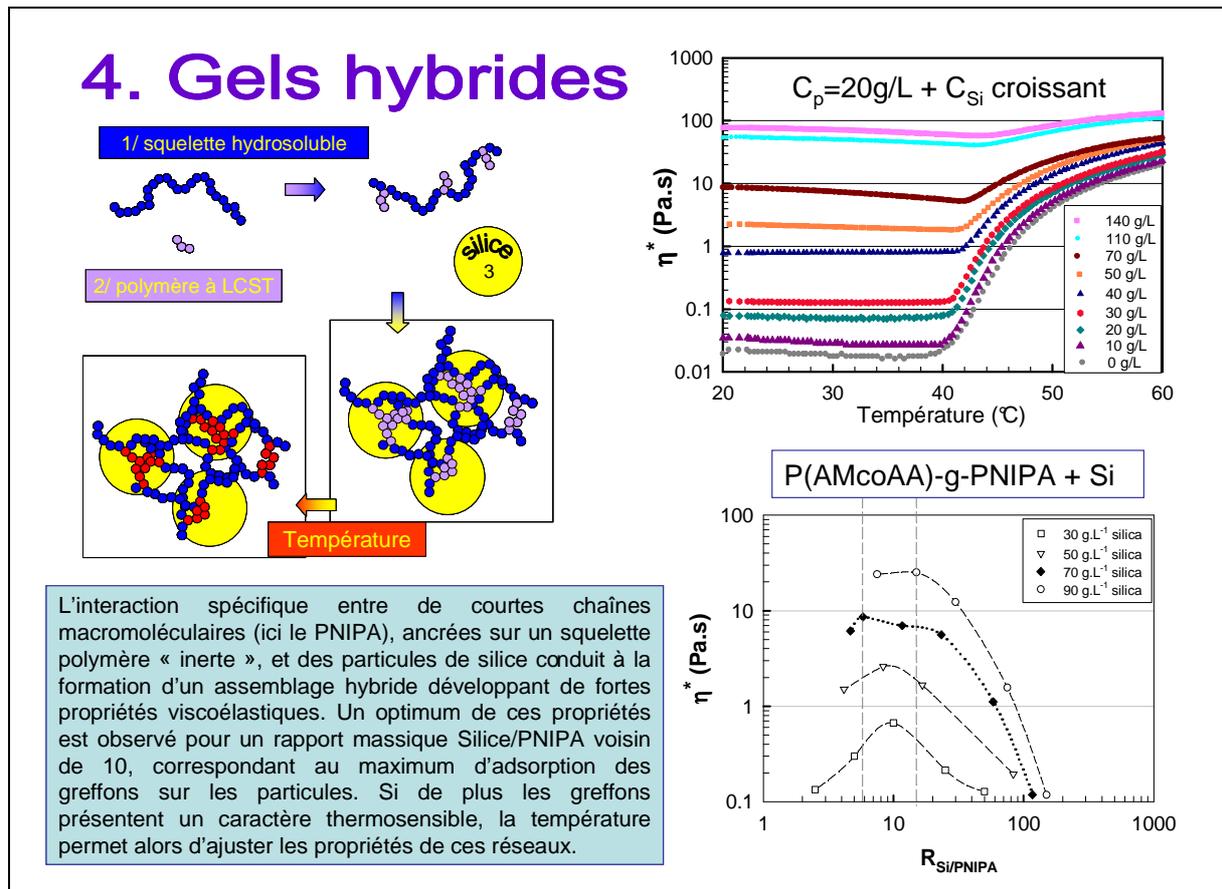
1) les greffons de poly(N-alkylacrylamide) s'adsorbent sur la silice de manière « irréversible » et conduisent à la formation d'assemblages possédant des propriétés similaires aux gels chimiques,

2) la transition sol-gel induite par l'addition progressive de particules de silice à une solution de copolymère vérifie les lois d'échelle de la théorie de percolation,

3) des propriétés viscoélastiques optimales des réseaux hybrides sont obtenues pour des valeurs proches de la « stoechiométrie » calculée à partir des isothermes d'adsorption,

4) dans le cas du PNIPA, les unités monomères en interaction forte avec la silice (unités adsorbées) ne peuvent plus participer au phénomène thermoassociatif. Pour cette raison le caractère thermoépaississant diminue lorsque la concentration en silice augmente puis disparaît en excès de silice,

5) dans le cas des greffons polyéthers, l'interaction avec la silice est plus faible. Elle est suffisante pour conduire à la formation de gels mais pas trop élevée pour permettre l'observation de la dynamique des associations.



### 3.4 Impact de l'architecture macromoléculaire sur l'état et le comportement des pâtes cimentaires.

[63]

D'une façon générale, les additifs dispersants facilitent la mise en œuvre des suspensions concentrées en conférant à ces milieux, pour de faibles quantités ajoutées, une fluidité maximale pour une teneur en solvant minimale. Il s'agit souvent de polymères dont il est important d'optimiser les caractéristiques en fonction des applications ultérieures. Dans le cas des coulis de ciment, des contraintes particulières sont liées à la réactivité de la pâte (optimisation du temps de prise) et aux performances mécaniques exigées pour le matériau final. Parmi les dispersants les plus efficaces appelés aussi superplastifiants, les polycarboxylates constituent une famille de copolymères dont le squelette de polyméthacrylate de sodium est greffé de chaînes de poly(oxyde d'éthylène). Bien qu'ils soient largement utilisés, leur mécanisme d'action n'est pas vraiment connu. Afin d'identifier le rôle des différents paramètres macromoléculaires, nous avons synthétisé et caractérisé une série de copolymères greffés de ce type en contrôlant les longueurs respectives du squelette et du greffon ainsi que le taux de greffage, et en variant la nature de la charge portée par la chaîne principale (carboxylate ou sulfonate). Leurs propriétés physico-chimiques (en particulier leur conformation) en solution et aux interfaces ont été étudiées en détail en présence de 3 sortes de ciments de compositions variables, ainsi

que leur effet sur la rhéologie des coulis. Parallèlement, la morphologie de leurs couches adsorbées sur des monocristaux de CSH a été observée par AFM en collaboration avec C. Plassard et E. Lesniewska (Dijon).

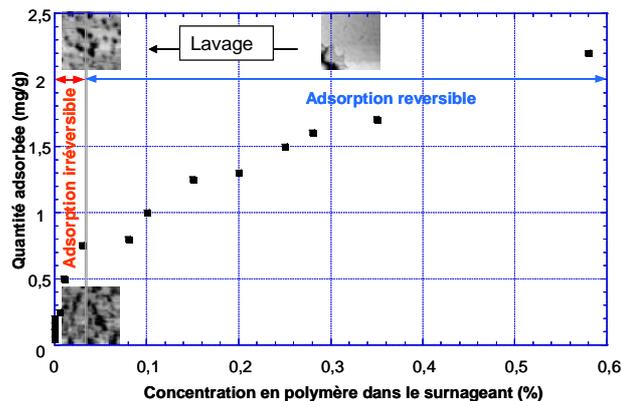


Figure 4 : Isotherme d'adsorption d'un superplastifiant polycarboxylate sur du ciment.

Comme le montre la Figure 4, il existe en général deux régimes d'adsorption pour les superplastifiants polycarboxylates sur le ciment :

- un régime irréversible aux faibles quantités de polymère ajouté,
- un régime réversible en excès de polymère.

Pour un polymère suffisamment flexible, la couche d'adsorption est poreuse dans le régime irréversible. Il ressort de ces travaux que c'est la flexibilité de la chaîne, elle-même régie par l'architecture, qui gouverne à la fois les propriétés d'adsorption du polymère, le comportement des pâtes et la morphologie des couches. Plus le polymère est flexible, plus il s'adsorbe, moins la couche est poreuse, plus le temps de prise augmente, plus la viscosité est faible mais paradoxalement plus la pâte se structure sous cisaillement (nous n'avons pas d'explication à l'heure actuelle concernant ce dernier résultat). Un autre résultat important pour le domaine des ciments est la compétition entre ces superplastifiants et les ions sulfate présents dans le milieu.

### 3.5 Vieillessement et séchage de suspensions mixtes

La qualité des moules issus du séchage de barbotines est cruciale dans les procédés de fonderie. Dans cette optique, nous avons été amenés en partenariat avec la Snecma à nous intéresser à l'évolution de ces formulations au cours du temps, qui résulte de compétitions entre les divers composants. Nous avons ainsi identifié entre autres un phénomène d'hétérocoagulation entre le liant et le réfractaire qui est limité par l'action du défloculant. Nous avons surtout mis en évidence un transfert d'espèces aluminées d'un solide à l'autre. Ce dernier est partiellement responsable des déstabilisations observées au cours du temps. Nous avons montré également qu'elles peuvent être limitées par l'addition de dispersants appropriés mais restent difficiles à maîtriser car très sensibles à l'agitation et à l'aération.

La qualité des films obtenus au cours du séchage a été évaluée par des mesures de contraintes internes grâce à un dispositif mis au point au Laboratoire : l'hétérocoagulation favorise leur bonne tenue mécanique et leur structure finale est corrélée à l'état de dispersion initial de la suspension, caractérisé par des mesures de rhéologie.

### 3.6 Hybrides polymères/ciment.

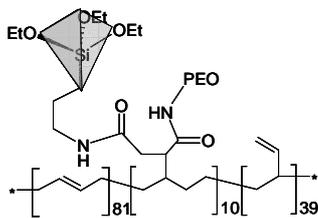
[170]

Les bétons sont des matériaux composites multiéchelles dont la formulation répond à un compromis entre maniabilité (propriétés rhéologiques avant prise) et propriétés finales à l'état durci (propriété mécanique et perméabilité). Aux échelles les plus petites, le matériau est composé d'un assemblage cohésif et désordonné de nanoparticules d'hydrates lamellaires de silicates de calcium (C-S-H). Les bétons sont des matériaux fragiles et seule l'addition de fibres micrométriques ou de particules de latex permet de gagner en pseudo-plasticité. Une autre voie prometteuse serait la dispersion de polymères aux échelles des grains d'hydrates (approche nanocomposite). C'est dans de ce cadre que

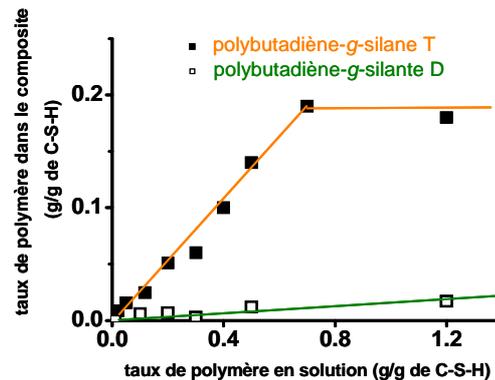
nous avons réalisé une thèse financée par l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques en étudiant l'impact de la dispersion de polymères dans des matrices cimentaires sur les propriétés mécaniques. Les polymères de départ (poly(*N,N*-diméthylacrylamide), poly(butadiène)-*g*-poly(oxyde d'éthylène)) portent des fonctions silanes dont le rôle est d'assurer une réticulation chimique entre le polymère et les silicates (voir Encadré n°5).

## 5. Hybrides polymères/ciment

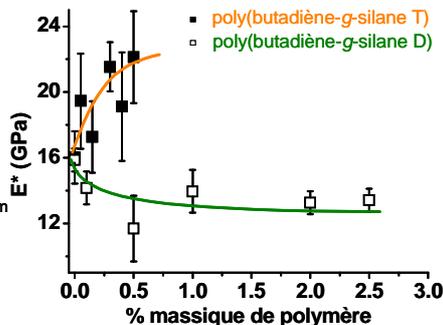
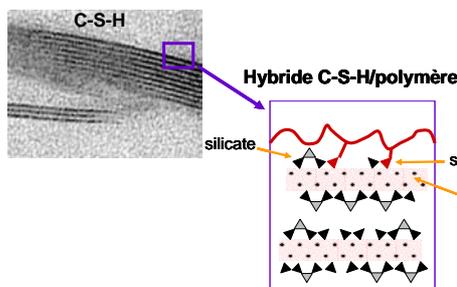
Les polymères greffés par certaines fonctions silanes présentent une forte affinité à précipiter avec du silicate de calcium hydraté, C-S-H. Seuls les silanes T ( $\text{C-SiO}_3^{3-}$ ) permettent l'incorporation du polymère dans la matrice inorganique au cours de sa précipitation



*copolymère polybutadiène-g-PEO greffés par des fonctions triéthoxysilanes*



Ces fonctions silanes s'insèrent dans le réseau inorganique, formant un véritable hybride. La présence d'un faible pourcentage de ces polymères incorporés dans l'eau de gâchage du ciment, provoque une augmentation significative du module d'Young de la pâte durcie.



Une étude systématique de précipitation de C-S-H (par voie sol-gel) en présence de ces polymères montre une présence importante de polymère inséré dans la matrice inorganique lorsque le polymère initial est greffé par des fonctions silanes liées à trois oxygènes (silanes T ;  $-\text{SiO}_3^{3-}$ ). En particulier, il n'y a aucune interaction entre les polymères greffés par des silanes D ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_2^{2-}$ ) et le C-S-H précipité. Ce dernier point est important car il nous a permis de varier la quantité de silanes T tout en gardant une quantité totale constante de silanes T+D sur un même squelette. Nous avons pu montrer que la quantité maximale de polymère contenu dans le composite ne dépend pas (i) de la quantité de silanes T jusqu'à des proportions très faibles et (ii) de la nature du squelette polymère. Des mesures de surface spécifique et des analyses par diffraction des rayons X ont amenés à conclure que les polymères forment une monocouche en surface des cristallites de C-S-H mais ne s'insèrent pas dans l'espace interfoliaire. La nature des interactions entre les silanes T et le C-S-H a été mise en évidence par RMN CP  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  dans un milieu deutéré. Un transfert d'aimantation entre les protons des

polymères et les silicates du C-S-H suggère une proximité spatiale atomique des silanes avec le C-S-H. Fort de tous ces résultats, nous en avons déduit (voir encadré) que les silanes s'incorporaient au réseau silicate du C-S-H conduisant de ce fait à la formation d'un hybride polymère/C-S-H.

La seconde partie de ce travail concerne l'effet mécanique induit par l'incorporation de ces divers polymères dans une pâte de ciment. Les mesures ultrasonores de temps de vol montrent un gain très significatif du module d'Young (de 40% à 100 %) avec une quantité massique de polymères silylés de l'ordre de 0.5 % en masse par rapport au ciment non adjuvanté. Cet effet s'observe uniquement avec les polymères greffés avec des silanes T. Une étude dynamique en RMN  $H^1$  montre que les polymères restent après la prise dans un état liquide. L'augmentation de module ne peut donc pas s'expliquer par l'incorporation d'une phase dure, mais pourrait être due à la formation de ponts rigides via les fonctions silanes entre plusieurs particules de C-S-H, ou à une modification des mécanismes de germination-croissance et des arrangements structuraux des particules de C-S-H liés à la présence de ces polymères.

La forte interaction entre les silanes T et le C-S-H a été mise à profit pour l'étude de nouveaux défloculants du ciment (collaboration avec SIKA). Nous avons synthétisé des polymères poly(*N,N*-diméthylacrylamidepropylsilanol)-*g*-poly(oxyde d'éthylène). Ces polymères en s'adsorbant sur les grains du ciment présente l'effet de défloculation attendu. Les avantages et inconvénients de ces nouveaux polymères par rapport aux défloculants courants de type polycarboxylate sont à l'étude.



# Polymères vitreux : confinement, dynamique et plasticité

*Permanents* : Antoine Chateauminos, Christian Fréty, François Lequeux, Hélène Montes, Tetsuharu Narita.

*Thésards et Post-docs* : Guillaume Berthelot, Olivier Bondil\*, Guillaume Chaidron\*, Hugues Bodiguel\*, Frédéric Casas\*, Thomas Chaussée, Eric Gacoin\*, Karine Huraux, Yann LeDiagon\*, François Magnin\*, Stéphanie Mallarino\*, Alba Marcellan, Cécile Monteux, Guillemette Picard\*, Astrid Tay, Ludovic Tortech\*.

*Comment les propriétés dynamiques et structurales de systèmes polymères sont-elles affectées lorsqu'ils sont déformés ou confinés dans de petites régions de l'espace? Comment s'établissent les déformation dans les milieux désordonnés? Pour répondre à ces questions, nous avons développé plusieurs études qui utilisent des sollicitations thermiques ou mécaniques de systèmes vitreux ou de nanocomposites modèles. Dans des expériences de séchage, enfin, nous mettons à profit les gradients qui se créent naturellement pour comprendre les mécanismes de stockage des contraintes internes.*

## 1 Dynamique aux petites échelles

### 1.1 Introduction

Les verres ont des dynamiques à petites échelles qui font l'objet de nombreuses recherches : existe-t-il une échelle de longueur pertinente pour la dynamique dans les verres (5 nm est la valeur généralement indiquée par la littérature) ? En quoi les propriétés mécaniques de polymères très confinés (30 nm) sont-elles différentes de celles à grandes échelles ? Comment est stockée la « contrainte interne » après déformation plastique ? C'est à ces questions que nous cherchons à répondre par différentes approches expérimentales des phénomènes à l'échelle microscopique.

### 1.2 Propriétés mécaniques de films de polymères ultraminces

[116, 117, 198]

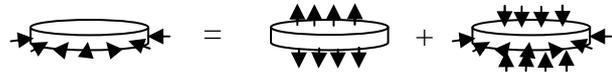
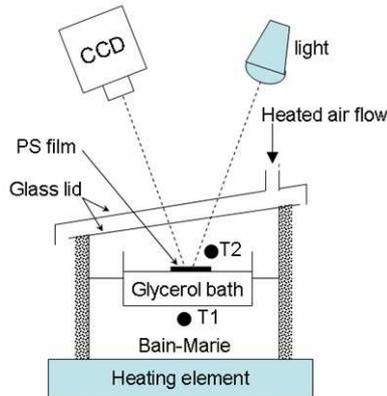
Lorsque les polymères sont confinés dans des régions de l'espace de dimension nanométrique, leurs propriétés dynamiques semblent profondément modifiées. L'ampleur de cet effet et son origine sont en débat depuis plusieurs années. Afin d'en avoir une description précise, nous avons cherché à mesurer directement les propriétés mécaniques de films ultra-minces de polystyrène. L'objectif était d'avoir une évaluation des modifications du spectre de relaxation qui contrôle les réponses mécaniques. Dans ce but, nous avons mis au point une technique de mesure utilisant le démouillage d'un film sur substrat liquide qui permet de mesurer la fonction de complaisance du matériau pour différentes températures (voir encadré).

Nous avons validé cette méthode sur des films d'épaisseur supérieure ou de l'ordre de 100 nm : les caractéristiques mécaniques du matériau massif sont retrouvées. Pour des films ultra-minces, nous montrons en particulier que :

- la valeur du module élastique au plateau caoutchoutique n'est pas affectée par le confinement.
- la viscosité est fortement réduite lorsque l'épaisseur des films est de l'ordre du rayon de gyration des macromolécules (figure 1).

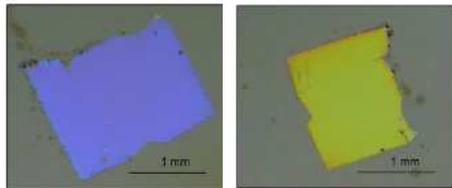
On peut concilier ces deux observations en considérant que la densité d'enchevêtrements n'est pas modifiée par le confinement, mais que leur nature (intra- ou inter-chaîne) doit l'être.

### Expérience de démouillage viscoélastique sur substrat liquide

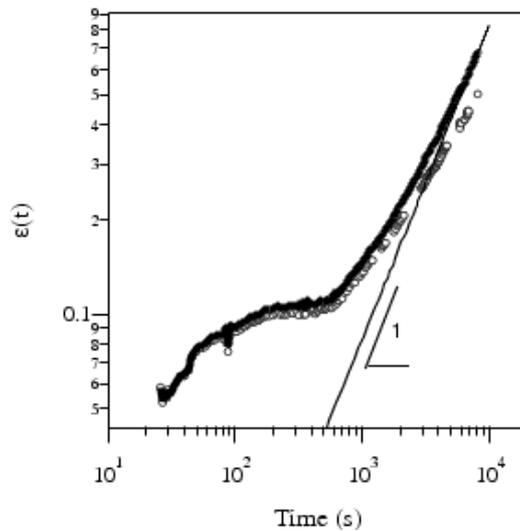


La décomposition des contraintes interfaciales montre que l'expérience de démouillage est analogue à une traction à contrainte imposée

Un film de polymère initialement à l'état vitreux est posé sur un substrat liquide porté à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère. On suit au cours du temps les variations de l'aire du film.



Film de polystyrène d'épaisseur initiale 93 nm flottant sur du glycérol à 165 °C. Gauche : après 500s (épaisseur 178 nm). Droite : après 1500s (épaisseur 270 nm).



A partir de l'aire du film, on peut déduire sa déformation. Connaissant les contraintes de surface on trace ainsi la fonction de complaisance du polymère. La figure montre ainsi la déformation au cours du temps : on distingue successivement un régime visco-élastique, le plateau caoutchoutique puis la zone d'écoulement.

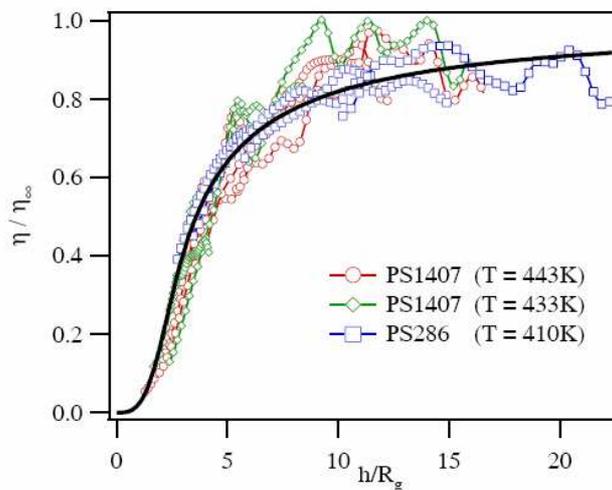


Figure 1 : viscosité du polystyrène en film mince rapportée à celle qu'il a dans un état massif en fonction de l'épaisseur du film (rapportée au rayon de gyration de la molécule) pour deux masses molaires.

### 1.3 Polymères confinés dans les élastomères chargés

Dans la plupart des applications courantes, les élastomères contiennent des fractions importantes de particules colloïdales. Une conséquence, qui nous intéresse, est que les propriétés de l'interface charge minérale/polymères sont exacerbées dans ces systèmes. De ce fait, elles sont observables au travers des propriétés mécaniques de ces composites. En 2003, nous avons montré que le polymère présentait un gradient de température de transition vitreuse important au voisinage des particules solides. Ce phénomène était responsable des propriétés inhabituelles de ces systèmes. Des ponts vitreux peuvent apparaître entre les particules colloïdales lorsque la température diminue. Ces ponts sont responsables d'une forte diminution du module élastique avec la température, et de fortes non-linéarités mécaniques dans le domaine caoutchoutique.

Nous avons au cours de la thèse de Thomas Chaussée, en collaboration avec Rhodia, étudié en détail le comportement mécanique de ces mêmes systèmes près de  $T_g$ . Ainsi nous avons montré que la

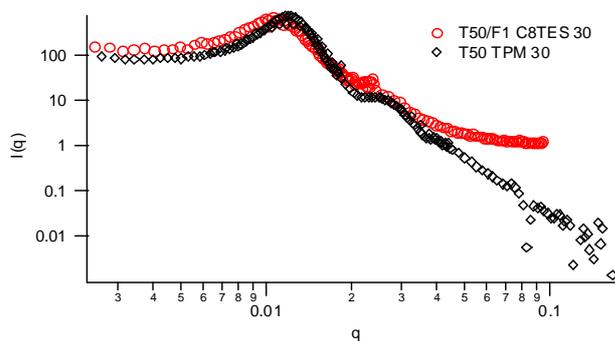


Figure 2 : Intensité diffusée pour deux échantillons de particules de silices colloïdales dispersées – avec deux états de surfaces différents, mais le même facteur de structure – dans une matrice polyacrylate, l'un avec un couplage covalent silice/PEA (losange noir), l'autre avec un silane à énergie faible (étoile rouge). On voit que les pics de structure ( $0.01 \text{ nm}^{-1}$ ) ainsi que l'intensité diffusée aux petits  $q$  sont très voisins.

« percolation » mécanique des particules pontées par des ponts vitreux a lieu – quel que soit le diamètre des particules et leur concentration – lorsque l'épaisseur de la couche vitreuse est égale à trois fois la distance moyenne entre leur surfaces – cette dernière quantité étant mesurée par diffusion de neutrons.

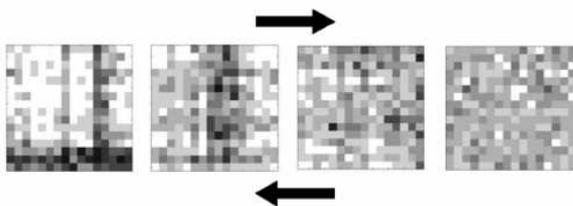
Pour mettre en évidence ces phénomènes, nous avons développé des systèmes modèles, avec des liaisons covalentes entre la matrice et les particules. Nous avons obtenu des systèmes où – à même chimie – nous faisons varier la dispersion des particules colloïdales. Plus récemment, nous avons développé des systèmes où nous faisons varier – à même état de dispersion colloïdale – la chimie de l'interface particules polymères (voir figure 2). Ceci nous a permis de montrer qu'en l'absence de liaisons covalentes, un

nouveau mécanisme de non-linéarité induit par le glissement polymère/particules s'ajoutait à la non-linéarité due à la plastification des ponts vitreux.

### 1.4 Modèle de plasticité à température nulle

[97]

En collaboration avec A. Ajdari et L. Bocquet, pour la thèse de G. Picard, nous avons développé un modèle de plasticité en l'absence d'agitation thermique – pour des verres modèles type Lennard-Jones. La question que nous nous posions était la suivante. Lors d'une déformation plastique dans un milieu désordonné, une zone va présenter une déformation plastique, alors que le reste du système a toujours



Distribution spatiale dans le plan de l'activité plastique cumulée. Les niveaux de gris correspondent au nombre d'événements.

une réponse élastique. Alors la contrainte va augmenter autour de la zone déformée plastiquement. Est-ce que cela peut conduire à des mécanismes complexes type avalanche de déformation plastique, ou localisation forte des écoulements ?

L'idée était de traiter correctement le champ élastique induit par la déformation plastique, puis d'introduire une dynamique, c'est-à-dire une échelle de temps qui était le retard entre le moment où la contrainte excède la contrainte

critique, et le moment où la zone cède. Ce retard permet de tuer les avalanches à fortes vitesses de cisaillement. Le modèle nous a alors permis de montrer qu'il existait une taille typique d'avalanche qui variait comme le taux de cisaillement puissance  $(-1/2)$  et qui divergeait bien dans la limite des écoulements très lents. De plus, nous avons aussi observé que les avalanches conduisaient à des localisations intermittentes du cisaillement.

### ***1.5 Plasticité dans les polymères vitreux : quels mécanismes à quelles échelles***

[201]

En collaboration avec C. Alba-Simionesco, pour la thèse de F. Casas, nous avons étudié les changements de structures induits par la déformation plastique d'un polymère. On sait – comme expliqué dans le § précédent – que les simulations de déformations des verres moléculaires montrent des localisations fortes des écoulements.

Or il se trouve en pratique que les seuls verres qui peuvent être déformés significativement sont les verres polymères, dans le régime enchevêtré. Nous avons cherché à mesurer quelle était la structure d'un polymère déformé plastiquement. Nous avons mis en évidence deux caractéristiques (voir encadré) : la déformation plastique est extrêmement homogène aux grandes échelles. Elle est affine jusqu'à l'échelle des enchevêtrements – à cause de la topologie des chaînes polymères. La structure à l'échelle atomique est pratiquement isotrope, mais montre une distorsion importante des chaînes. C'est ce dernier mode qui est responsable du stockage d'énergie interne au cours de la déformation plastique.

### ***1.6 Conclusion***

Les analyses à petite échelle de la dynamique des polymères sont délicates. Nous avons néanmoins réussi à montrer plusieurs phénomènes :

La viscosité d'un film mince de polymère suspendu est plus faible que celle d'un polymère classique

Un polymère confiné entre deux parois – deux particules colloïdales - est vitrifié. Il se plastifie sous écoulement, puis éventuellement glisse

Un polymère qui subit des déformations plastiques présente – contrairement aux autres verres – un écoulement très homogène jusqu'à l'échelle des enchevêtrements

Ces études vont être poursuivies :

- par la continuation des mesures mécaniques sur films minces.

- par l'étude des propriétés de mélanges de polymères compatibles vitreux, où les fluctuations de compositions génèrent des dynamiques particulières.

## **2 Mécanique physique**

### ***2.1 Introduction***

En physique des polymères, la mesure des propriétés mécaniques a longtemps été une méthode de choix pour imaginer ou confirmer des mécanismes microscopiques. Pour les applications, aussi, la richesse des comportements des polymères conduit à des situations très particulières dont certaines, comme l'adhésion par exemple, restent encore imparfaitement comprises.

## A quelle échelle est stockée l'énergie interne d'un polymère déformé à froid ?

On marque une partie des chaînes en les deutérant, et on étudie la diffraction de neutrons. La déformation à froid montre une déformation affine (c'est-à-dire que les chaînes suivent la déformation macroscopique) pour les grandes échelles – ou les petits  $q$  (voir figure 1b). En deçà d'un vecteur d'onde de caractéristique  $q_c$ , la déformation n'est plus affine mais tend vers une structure isotrope – les macromolécules ne peuvent pas être déformées à l'échelle atomique (voir figure 1a).

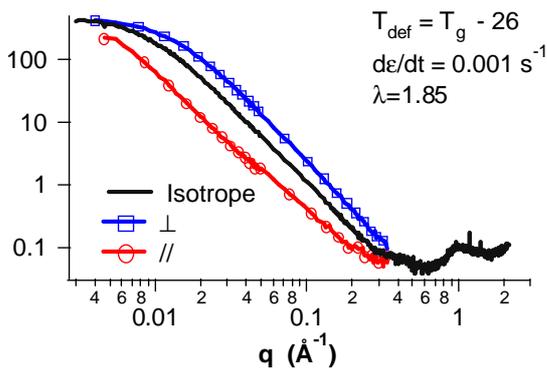


Figure 1.a : Intensité diffusée par un échantillon déformé en dessous de sa  $T_g$ , parallèlement et perpendiculairement à l'axe de traction.

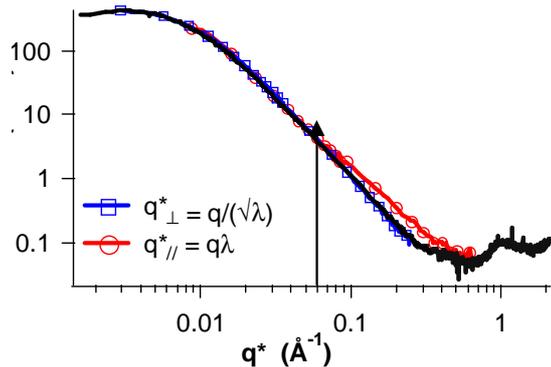


Figure 1.b : Intensité diffusée par un échantillon déformé en dessous de sa  $T_g$ , parallèlement et perpendiculairement à l'axe de traction, en unité transformée suivant la déformation macroscopique : la superposition avec la déformation affine correspond à superposition avec la courbe noire

A petite échelle, c'est à dire à l'échelle des monomères, la structure reste quasiment isotrope, mais montre des distorsions complexes. (Voir figure 2)

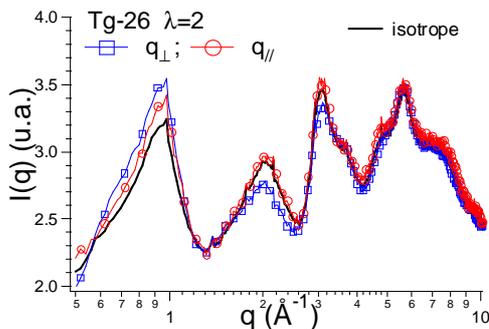


Figure 2. Structure à petite échelle après étirement. L'étirement laisse la structure quasi-isotrope – l'étirement est de 200% ! - mais induit des distorsions.

La structure reste affine jusqu'à la distance entre enchevêtrements. On peut argumenter que cette affinité provient de l'enchevêtrement des chaînes – en effet comme vu dans le paragraphe 1.4, les verres non-polymères s'écoulent de façon très hétérogène. A petite échelle la structure moléculaire est quasi-isotrope mais distordue. On peut conclure que l'énergie plastique est stockée entre l'échelle atomique et l'échelle des enchevêtrements.

## 2.2 Effet mémoire et plasticité

[141, 198]

Les verres sont connus pour présenter des effets mémoire complexes. En effet ce sont des systèmes hors d'équilibre thermodynamique, et leur état dépend de façon complexe de leur histoire. Nous avons utilisé cet effet mémoire pour en tirer l'amplitude des déformations au-delà de laquelle on modifie la

dynamique d'un verre. En pratique on descend la température d'un verre polymère à vitesse constante, jusque bien en dessous de sa température de transition vitreuse, puis on remonte la température à la même vitesse. Si on renouvelle la même expérience mais en intercalant dans la descente un palier de température, le module présentera à la remontée en température une différence par rapport à la situation sans palier. Le maximum de l'écart sera situé approximativement à la même température que celle du palier ; c'est l'effet mémoire (voir figure 3). Si on soumet le polymère à une déformation pendant le palier, on s'aperçoit que pour une amplitude de déformation de seulement 1%, l'effet mémoire disparaît. On montre donc qu'une déformation - dès 1% - suffit à modifier les propriétés d'un verre polymère, alors que le seuil de déformation plastique statique est de l'ordre de 5%.

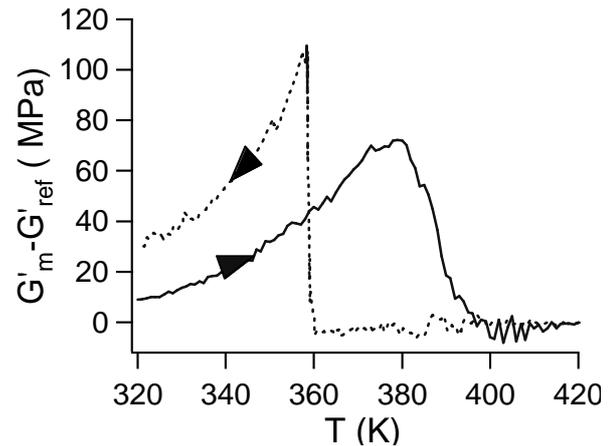


Figure 3 : Différence entre le module élastique mesuré avec un palier à 360 K et en l'absence de ce palier, pour la descente et montée en température. En descente, cette différence augmente au palier, à cause du vieillissement physique pendant le palier. A la remontée (trait plein) une bosse apparaît comme une « mémoire » du palier.

### 2.3 Viscoélasticité et plasticité de films minces

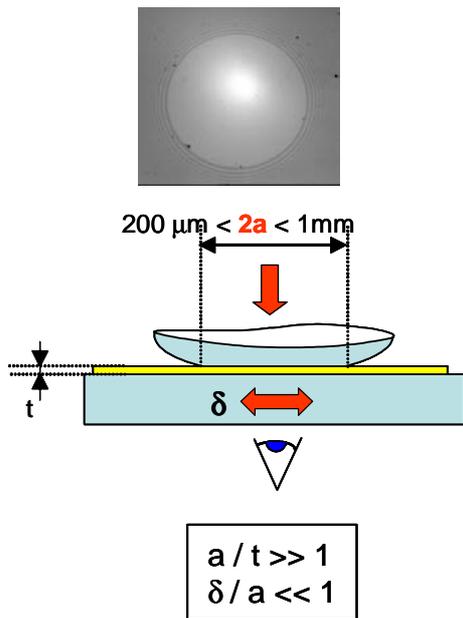
[27, 128, 171]

L'étude des propriétés mécaniques des polymères sous pression hydrostatique ou en grande déformation cyclique est généralement difficile expérimentalement. Pourtant, les caractéristiques de leur réponse en amplitude et en fréquence doivent aider à la description des mécanismes de plasticité (en particulier au voisinage de la transition vitreuse). Les situations de contact sur des films minces conduisent naturellement à un confinement géométrique qui permet d'aborder ces questions dans de bonnes conditions. Au cours de la thèse d'Eric Gacoin, nous avons mis au point une méthode de mesure de la réponse mécanique de films de polymère d'épaisseur micrométrique déposés sur verre (voir encadré).

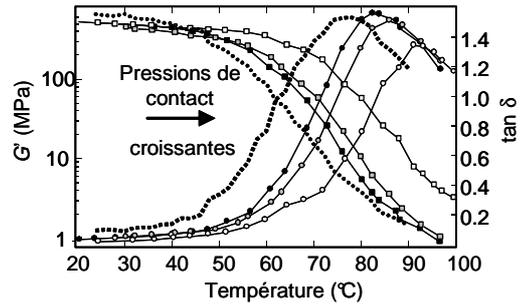
Outre son intérêt pratique pour la caractérisation mécanique de revêtements polymères, cette technique nous a permis, en travaillant à de fortes amplitudes, de commencer l'exploration de la réponse en plasticité cyclique du polymère (le régime des petites amplitudes nous permettant toujours une analyse de la viscoélasticité linéaire). Le programme de recherche correspondant est décrit dans la partie projet du rapport.

Il faut noter que, pour interpréter les résultats expérimentaux, nous avons développé, en collaboration avec Etienne Barthel, une description analytique du contact sur des couches. Les résultats obtenus ont permis, en particulier de montrer que la méthode de mesure de raideur latérale que nous avons développée ne souffre pas des limitations rencontrées en indentation normale pour des matériaux proches de l'incompressibilité. Ce calcul nous a aussi permis de comprendre la forme caractéristique des empreintes laissées par la bille de verre dans la couche de polymère, lorsque la pression de contact devient supérieure au seuil de plasticité du polymère (voir la figure 4) : l'étonnante localisation des déformations plastiques à la périphérie du contact est une conséquence du confinement et de l'augmentation du seuil de plasticité du polymère sous pression hydrostatique.

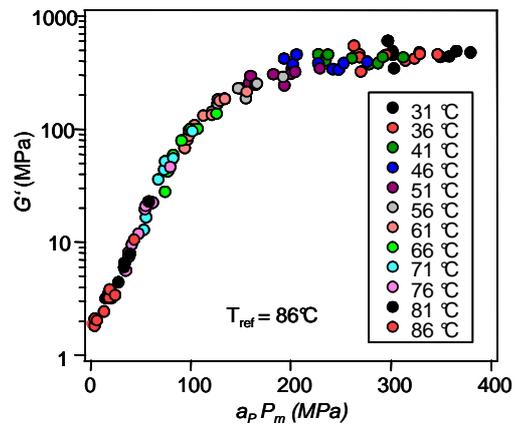
## Viscoélasticité linéaire de films minces sous pression



Dispositif expérimental : une bille de verre est pressée contre l'échantillon constitué d'un film d'acrylate d'épaisseur micrométrique. On mesure la raideur complexe du contact en appliquant un déplacement latéral périodique de l'échantillon suffisamment petit pour pouvoir négliger les effets du frottement.



De la raideur on déduit le module viscoélastique du film. Le décalage de la température de transition vitreuse sous l'effet de la pression de contact est mis en évidence.



Module de conservation du film en fonction de la pression hydrostatique. La courbe a été obtenue par superposition pression-température.

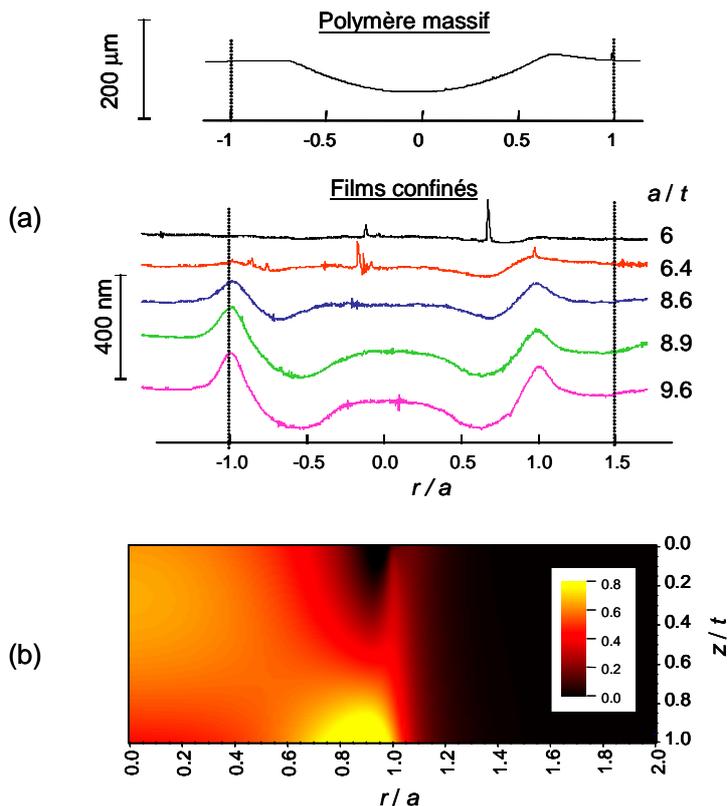


Figure 4 : Déformation plastique de films confinés sous charge normale. (a) Profils de déformation plastique à la surface d'un film après indentation par une sphère rigide sous des pressions moyennes de contact croissantes. Les profils montrent le développement de la plasticité en périphérie du contact (b) critère de plasticité montrant la localisation du point de première plastification en bordure de contact en régime confiné.

## 2.4 Adhésion sur film mince

[137]

Un des développements de nos calculs sur les contacts revêtus porte également sur l'adhésion de films minces. La mécanique du contact adhésif de couches minces est un problème actuellement mal compris dont les retombées sont multiples (films adhésifs, gels...). Les modèles développés à ce jour font tous intervenir à des degrés divers des calculs par éléments finis qui limitent de fait leur généralité. Une extension du modèle d'E. Barthel au contact adhésif nous a permis de proposer une solution analytique au problème et de calculer la déformation des surfaces dans la zone de contact. Ces calculs ont été validés à partir d'une expérience originale consistant à établir un contact adhésif entre

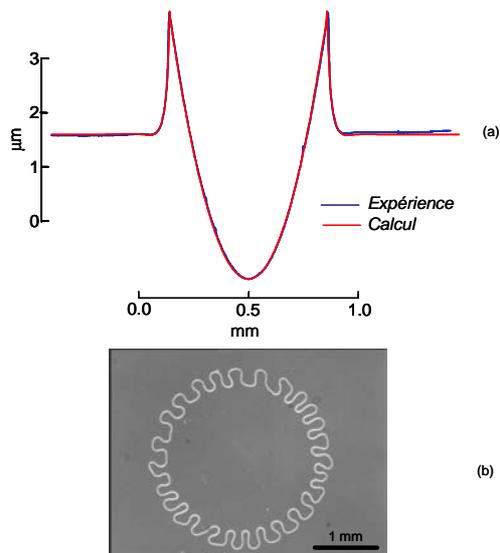


Figure 5 Empreintes adhésives sur un film d'acrylate. (a) profil de la déformée de la surface en régime faiblement confiné ; (b) Instabilités formées lors de l'établissement du contact adhésif en régime confiné.

une bille et un film d'acrylate porté largement au dessus de sa zone de transition vitreuse. Après établissement de l'équilibre adhésif, le film peut être vitrifié par un refroidissement rapide au dessous de  $T_g$ . Dans la mesure où la cinétique de 'desadhésion' du contact est lente devant la vitesse de refroidissement, on fige à la surface du film une empreinte caractéristique du contact adhésif. Si les empreintes obtenues en régime faiblement confiné sont conformes à la description du modèle, les situations confinées sont en revanche caractérisées par l'apparition de dentelures à la périphérie du contact (Figure 5). Des instabilités analogues avaient déjà été observées par K. Schull et M. Chaudhury, mais sous sollicitation de traction. Nous montrons ici qu'elles peuvent également se développer sous charge très faible, voir nulle. Des simulations menées avec notre modèle de contact adhésif nous ont permis de comprendre la formation des dentelures : En géométrie confinée, l'inversion du gradient de pression en bordure de contact crée les conditions d'apparition des dentelures selon un mécanisme qui s'apparente aux instabilités de Saffman-Taylor dans les fluides visqueux.

## 2.5 Usure de polyamides

Le frottement de polymères met fréquemment en jeu la formation d'un milieu interfacial constitué des particules d'usure piégées et agglomérées dans le contact. La nature et l'influence de ce milieu sur les propriétés de résistance à l'usure des polymères sont cependant largement méconnues. Dans cette étude menée en partenariat avec DSM et le Dutch Polymer Institute (DPI), nous avons montré que l'usure de polyamides était contrôlée par l'écoulement hors du contact de particules d'usure fortement agglomérées et présentant des caractéristiques moléculaires très différentes de celles du substrat. Sous l'action du frottement et en l'absence d'effets thermiques, la masse moléculaire des particules d'usure est ainsi réduite au voisinage de la masse entre enchevêtrement du polymère. Cette diminution permet de mieux comprendre la rhéologie du milieu interfacial et son rôle de lubrifiant solide.



Observation in situ d'un contact entre un substrat polyamide et une lentille de saphir en situation d'usure.

## 2.6 Conclusion

Les protocoles expérimentaux que nous avons mis au point ont permis de mettre en évidence qu'une faible excitation raccourcissait nettement les temps de relaxation d'un système vitreux. Nous avons montré que des techniques utilisant la mécanique du contact permettaient d'analyser dans de bonnes

conditions la viscoélasticité et la plasticité cyclique de films de polymères. Dans cet esprit, ces études se poursuivront par l'analyse mécanique et structurale de la réponse à de fortes sollicitations.

Nous avons d'autre part mis en évidence une instabilité de la forme de la zone de contact en présence d'adhésion. Enfin, nous proposons un mécanisme pour l'usure de polyamides.

### 3 Organisation mésoscopique

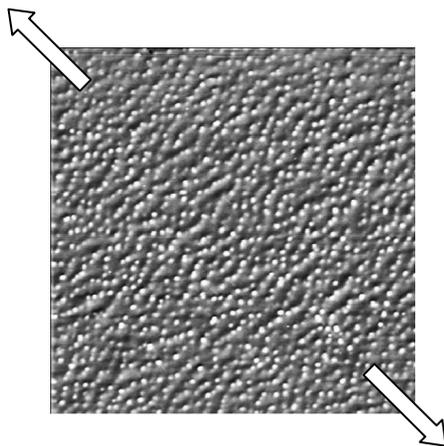
#### 3.1 Introduction

Quels sont les mécanismes de déformation des systèmes hétérogènes désordonnés ? Bien qu'impliqués dans de nombreuses situations d'intérêt fondamental (comme la déformations des matériaux vitreux) ou appliqué (comme celle des matériaux composites), ces phénomènes sont encore mal décrits. Nous avons abordé cette question en étudiant les champs de déplacement des charges dans des élastomères renforcés modèles. Une autre façon d'aborder ce thème a été d'analyser les phénomènes de séchage dans lesquels l'évaporation crée une sollicitation particulière.

#### 3.2 Déformations et structuration dans des matériaux hétérogènes étirés

[174]

La distribution des contraintes dans des matériaux hétérogènes déformés est au cœur de la compréhension des mécanismes de renforcements. C'est cependant une question très complexe d'un



*Image AFM ( $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ ) d'un élastomère renforcé par des particules sphériques de silice (diam. 85 nm) étiré. Les flèches indiquent la direction d'étirement. On peut observer des alignements de billes perpendiculairement à cette direction.*

point de vue théorique. Pour aborder ce problème, nous avons mesuré le champ de déplacement des charges en surface d'un élastomère modèle étiré de façon uniaxiale. L'échantillon est constitué de sphères monodisperses dans une matrice polyacrylate et nous l'avons observé avec un microscope à force atomique. Nous montrons en particulier que les facteurs de structure 2D obtenus présentent la plupart des caractéristiques décrites par diffraction des rayons X ou de neutrons sur des matériaux semblables (diagramme papillon, en particulier). Nous expliquons la distorsion à l'affinité en supposant des interactions radiales entre les charges liées au confinement de la couche de polymère entre les sphères.

Les images révèlent aussi une structuration tout à fait particulière des charges en chapelets grossièrement orientés perpendiculairement à l'axe d'étirement. Cet effet, que nous avons retrouvé dans d'autres types de nanocomposites dur/mou (mélanges de latex et copolymères blocs), est un couplage à longue portée qui doit contribuer fortement aux propriétés de ces matériaux. Il faut noter que les modèles d'homogénéisation, les plus utilisés dans ce cadre, ne peuvent en rendre compte simplement.

### 3.3 Séchage de mélange bidisperse de latex

Au cours de la thèse de F. Magnin, en collaboration avec Rhodia, nous avons étudié le séchage de suspensions bidisperses de latex. La question posée était : quelle est la morphologie de surface – après séchage – d’une solution bidisperse de latex, qui va éventuellement floculer au cours du séchage. Le mélange utilisé comprenait des grosses particules molles de polystyrène-butadiène de 350 nm de diamètre et des petites particules dures de polystyrène de 30nm. A petite échelle les films présentent des trous (figure 6) dont nous avons pu montrer qu’ils se situent chacun au dessus d’une grosse particule molle. Ces trous ont pour origine la contrainte interne développée au cours du séchage : ils disparaissent effectivement si le film est déposé sur un substrat liquide. Par ailleurs nous avons montré que la floculation n’apparaît pas pendant le séchage. Si on la déclenche avant, elle n’a de plus aucun

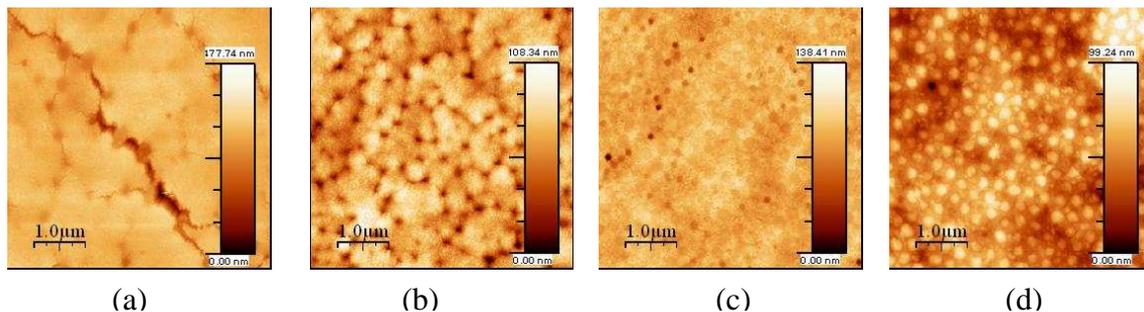


Figure 6 : Image AFM des surfaces d’un mélange bidisperse de latex ( petites dures / grosses molles) après séchage, pour des fractions croissantes de grosses particules molles. a) fracture ( 80% dures/20% molles) b) trous (50% dures/50% molles) c) surface très lisses (35% dures/64% molles) d) grosses molles en surface (20%/80%). Les fractions sont en volume

impact sur la rugosité à des échelles inférieures à 100 μm. Ceci peut s’expliquer en comparant les pressions capillaires – qui dépendent de l’échelle considérée - aux forces cohésives des floes.

### 3.4 Séchage de mélange de deux polymères immiscibles dans un solvant commun

[42]

Au cours de la thèse de K. Huraux, nous avons étudié la morphologie engendrée par séparation de phases lors du séchage d’un film. L’objectif était de déterminer les effets de conditions physiques/physicochimiques et la cristallisation sur la morphologie de surface de film induite par la séparation de phase dans un système constitué de deux polymères immiscibles (polyacrylamide, vitreux et polyéthylène glycol, cristallin) dans un solvant commun (eau). En modifiant le rapport des concentrations des deux polymères, nous observons une inversion de la morphologie : on passe d’une surface formée de pores à une surface formée de bosses. L’étude systématique d’un film présentant des pores a mis en évidence différents modes de séchage. A faible hygrométrie, le séchage est hétérogène avec formation d’une peau qui fixe une morphologie alors indépendante de l’épaisseur. A forte hygrométrie, le séchage est plutôt homogène et permet la coalescence des pores diminuant ainsi la rugosité de surface lorsque l’épaisseur augmente. Un séchage très lent conduit à la formation de monocouches de cristaux du polymère cristallin sur la surface (voir la figure 7).

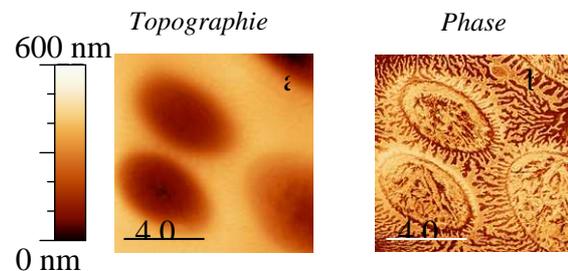


Figure 7 : Images AFM de la surface d’un échantillon obtenu par séchage d’un mélange de deux polymères.

### 3.5 Suivi de séchage de suspension colloïdale concentrée par la diffusion multiple

[43, 96]

Le séchage des suspensions colloïdales pose des problèmes importants et intéressants pratiquement et académiquement comme l’apparition éventuelle d’une peau et l’influence des contraintes internes.

Nous avons étudié les verres colloïdaux (suspensions colloïdales concentrées) qui présentent des propriétés intéressantes comme le vieillissement (survieillissement) et le rajeunissement sous cisaillement. Nous avons maintenant mis en évidence l'effet de séchage sur le vieillissement de la suspension colloïdale concentrée. Nous avons utilisé la technique de MSDWS (diffusion multiple multi-aire de cohérence). Cette technique optique nous permet de suivre la dynamique des colloïdaux en temps réel sans perturber le système. Nous avons étudié sur les suspensions concentrées qui montrent une dynamique lente (relaxation  $\alpha$ ) qui vieillit (le temps caractéristique de la relaxation  $\alpha$  augmente proportionnellement à l'âge du système). Nous avons observé que sous séchage le temps caractéristique  $\alpha$  montre trois régimes : vieillissement, rajeunissement, et état stationnaire. Nous avons montré que les contraintes internes induisent le rajeunissement au cours de séchage : le changement du volume de système du au séchage impose des contraintes déviatoriques qui rajeunissent le systèmes lorsqu'ils dépassent la valeur de contrainte seuil. Nous avons également développé une théorie de transport d'eau dans le film en vue de prévoir l'apparition de gradient de concentration. Nous avons utilisé la théorie de drainage dans les mousses pour estimer la perméabilité de l'eau qui s'écoule par le gradient de pression osmotique dans canaux formés entre les colloïdes. Les résultats de calcul correspondent bien avec les résultats expérimentaux.

### 3.6 Mouillage en présence de séchage de solution.

[145]

En collaboration avec L. Limat et A. Daerr, au cours de la thèse d'E. Rio puis du post-doc de C. Monteux, nous avons étudié l'avancée d'une ligne de contact en présence d'évaporation. Lorsqu'une solution sèche, la vitesse d'évaporation diverge au niveau de la ligne de contact. Ceci conduit à une accumulation des particules et éventuellement à un accrochage de la ligne de contact. C'est le fameux effet « anneau de café » observé après évaporation des taches de cafés. Lorsque la ligne de contact avance, le phénomène est plus complexe : si l'évaporation concentre le soluté près de la ligne de contact, l'écoulement au contraire renouvelle et donc redilue la solution. Chacun des deux phénomènes divergent à la ligne de contact, et nous avons montré que la concentration diverge aussi. Ainsi, selon les longueurs de coupure – taille moléculaire ou diamètre du colloïde – divers effets peuvent avoir lieu. Pour les colloïdes et à basse vitesse, on a accrochage total et donc stick-slip de la ligne de contact (voir figure 8). Pour les polymères, on a une viscosification de la ligne de contact, l'angle d'avancée croît donc lorsque la vitesse diminue. En pratique les accumulations de polymères ont lieu sur de distances de l'ordre de 5 nm.

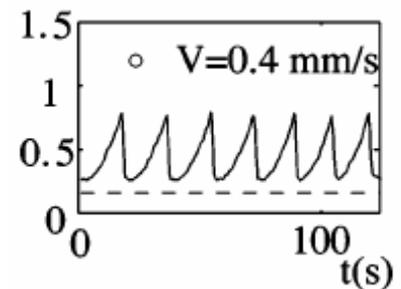


Figure 8: Angle de contact d'une goutte en fonction du temps en régime stick-slip.

### 3.7 Conclusion

Nous avons étudié l'effet de plusieurs sollicitations sur des matériaux hétérogènes ou des solutions fluides. Dans ces systèmes complexes, les interactions entre effets cinétiques et effets mécaniques créent toute une richesse de comportements. Nous avons notamment mis en évidence et étudié

- une structuration des charges dans des nanocomposites étirés de façon uniaxiale.
- des morphologies particulières de surface lors du séchage de solutions de billes de latex ou de polymères.
- des effets de vieillissement au cours du séchage de suspensions colloïdales concentrées
- des mécanismes de dépôt et d'avancement saccadé en mouillage en présence de séchage.

## 4 Conclusion sur le thème

Dans cette partie, nous avons développé de nouvelles thématiques liées à la déformation de systèmes polymères. Dans chaque cas, étaient associés des développements expérimentaux originaux : démouillage viscoélastique de film, frottement statique et techniques de séchage.

Nous avons d'autre part poursuivi notre étude des élastomères chargés qui permettent une mise en évidence des effets du confinement dans de bonnes conditions expérimentales.

Les premiers résultats obtenus sur la plasticité sont particulièrement encourageants et nous comptons développer ce thème dans les prochaines années. Les approches complémentaires que nous pouvons maintenant mener (mesures des propriétés dynamiques et structurales en plasticité cyclique sur une grande gamme de températures) sont détaillées dans la partie « projets » de ce rapport.

Le thème du séchage, sur lequel porte une ANR, s'est révélé particulièrement riche de situations expérimentales variées. Il est clair qu'en dehors de l'intérêt fondamental de cette thématique, les applications potentielles sont nombreuses et font l'objet de collaborations industrielles.

# Matière divisée et matériaux hybrides

Permanents : Liliane Bokobza, Pascal Hébraud\*, Hubert Hommel, Yvette Tran, Henri van Damme

Thésards et Post-docs : Ludivine Dewimille\*, Amadou Lamine Diop, Patrick Amarelis, Sarah SanJuan\*, Hélène Lombois\*, Didier Lootens\*, David Platel\*, Tania Goto\*, Marie-Hélène Noël, Margarita Darder, Fatima Zibouche

*Nous avons rassemblé sous ce thème un certain nombre de recherches portant essentiellement sur les interactions de la matière en grains et des polymères. La matière en grain peut être sous forme ultra-divisée comme dans les nanocomposites (élastomères, thermoplastiques, gels thermoréversibles) et les vecteurs de médicaments, ou à la frontière du monde colloïdal et du monde granulaire comme dans les pâtes cimentaires. Ce « cœur de recherche » ne nous empêche pas d'explorer, en tant que systèmes de référence, le comportement de la matière en grains pour elle-même ou, inversement, le comportement des polymères à une interface macroscopique, comme système modèle ou comme précurseur d'applications dans d'autres domaines (microfluidiques par exemple).*

*Les comportements qui nous intéressent sont variés : mécaniques, comme dans les nanocomposites, les composites cimentaires, ou la terre ; rhéologiques, comme dans les pâtes cimentaires ou colloïdales ; ou encore fonctionnels (caractère stimuable, bio-acceptabilité,...), comme dans les couches greffées ou les nano-vecteurs médicamenteux, ou encore les pâtes cimentaires.*

*Dans ce qui suit, nous passerons successivement en revue les sous-thèmes suivants :*

- *les élastomères nanocomposites*
- *les nanocomposites thermoplastiques et gels*
- *les interfaces stimulables à base de polyélectrolytes ou polyampholytes greffés*
- *les nano-vecteurs médicamenteux*
- *les pâtes cimentaires et les composites ciment-latex*
- *le matériau terre*

*\* personne ayant quitté l'unité*

# 1 Elastomères nanocomposites : nouveaux renforts, nouveaux développements

[173, 2, 5, 9, 16, 17, 18, 19, 20, 57, 58-60, 70, 71, 75, 78, 118, 119, 127, 160, 158, 159, 199]

## 1.1 Introduction

Ce travail concerne des matériaux polymères constitués d'une matrice élastomère contenant des charges de dimension nanométrique. Les charges sont soit générées in situ au sein de réseaux élastomères, soit introduites par simple mélangeage en présence d'un solvant avant le processus de réticulation. Le but d'essentiel de ces études est d'aboutir à une compréhension fondamentale des phénomènes régissant l'élaboration de polymères nanocomposites et d'obtenir des matériaux à propriétés ajustables par modification de l'organisation spatiale de leurs constituants et de l'interaction entre les deux phases.

Les études antérieures portant sur le renforcement de matrices élastomères par des particules minérales telles que la silice, le noir de carbone, les argiles lamellaires et fibreuses, ont mis en évidence le rôle de la morphologie des particules minérales (taille, facteur de forme et caractéristiques de surface) ainsi que de leur état de dispersion, sur les performances du matériau chargé. Il a été également montré que la synthèse in situ de particules de silice par la voie sol-gel conduit à un niveau de renforcement bien supérieur à celui obtenu avec des composites conventionnels. Mais pour comprendre le caractère renforçant de ces particules, il était indispensable d'évaluer la morphologie de la silice in situ ainsi que la qualité de l'interface charge-matrice. Par ailleurs, la génération in situ d'autres charges et notamment de l'oxyde de titane ainsi que l'utilisation de nanotubes de carbone comme charge renforçante de matériaux élastomères, ont constitué l'essentiel de nos recherches au cours de cette période.

## 1.2 Charges sphériques générées in situ

La synthèse de particules minérales par voie sol-gel se fait à partir d'un précurseur moléculaire inorganique  $[X(OR)_n]$ , hydrolysé puis polymérisé par oxolation (polycondensation avec formation d'eau ou d'alcool). La synthèse in situ de particules de silice au sein de réseaux préformés de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) qui a fait l'objet de la thèse de Ludivine Dewimille (soutenue en mai 2005), a été conduite par simple gonflement du film de polymère par un alcoxy silane (TEOS ou tétraéthoxysilane) suivi d'une hydrolyse et condensation sous catalyse acide ou basique. La nature du catalyseur a une importance sur la morphologie des objets générés : bien que la dispersion soit excellente dans les deux cas, sous catalyse basique, les particules sont sphériques et de diamètre moyen voisin de 20 nm alors que sous catalyse "étain" l'interface est plus diffuse et fait pressentir une organisation de la silice en structure fractale.

Un des paramètres essentiels dans le renforcement des élastomères par des particules de silice est la connaissance des fonctions chimiques présentes sur leur surface et leur concentration. Ces groupements chimiques sont essentiellement constitués de groupes silanols en association avec de

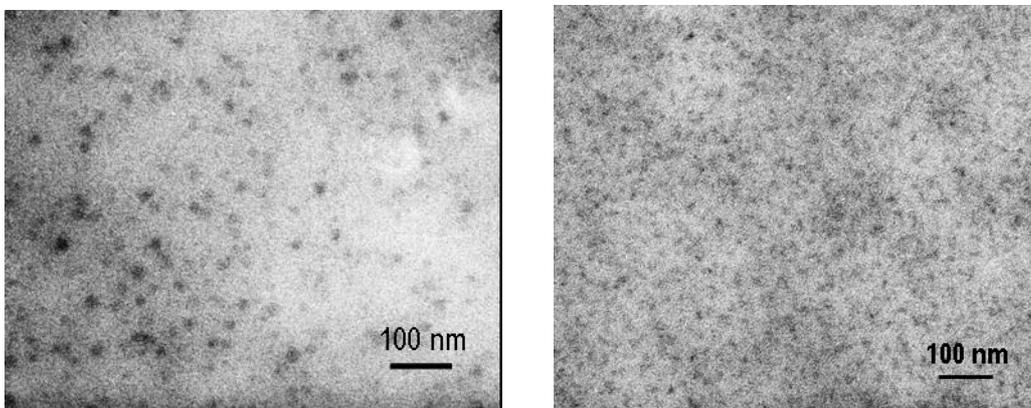


Figure 1 : clichés de TEM de films de PDMS chargés de 10 pce de silice générée in situ sous catalyse basique (diéthylamine) ou "étain" (diacétate de dibutyle étain).

l'eau physisorbée. La RMN du silicium a montré que, quelque soit le catalyseur et la concentration, le taux de silanols pour les silices générées in situ, est plus important que pour les silices pyrogénées ou précipitées, ce qui entraînerait une forte interaction charge-matrice. La diffusion des rayons X aux petits angles a révélé deux types de profils de diffusion différents reflétant très vraisemblablement deux processus de croissance des silices : en milieu basique, la croissance de la silice se fait par un processus de type nucléation – croissance classique avec des morphologies de type particulaire alors que sous milieu acide ou neutre, la croissance se fait plutôt selon un mécanisme d'agrégation cluster – cluster et conduit à des structures très ouvertes, quasi-polymériques.

Les techniques de DSC, de RMN du proton et de gonflement ont permis d'obtenir des informations sur la mobilité des chaînes, la densité de réticulation du système et donc l'interaction PDMS-silice. Le taux important de silanols combiné à la finesse des particules et à une bonne dispersion, conduit même à faible taux de charge, à une interface polymère-charge importante et donc à des propriétés mécaniques exceptionnelles.

L'optimisation des conditions d'obtention in situ des particules de silice nous a permis de mettre au point les conditions de génération de particules de dioxyde de titane au sein du PDMS. La cinétique de précipitation de  $TiO_2$  est beaucoup plus rapide que celle de la silice, aussi il a été indispensable d'augmenter l'encombrement stérique des groupes alcoxydes et d'utiliser comme précurseur  $Ti(OC_4H_9)_4$  à la place de  $Ti(OC_2H_5)_4$ . Les résultats de la figure 2 relatifs à des réseaux de silicone montrent un comportement mécanique différent pour les deux types de particules, probablement imputable à une interface polymère-charge différente. Un autre aspect important à vérifier avant toute conclusion est l'homogénéité de la répartition des particules dans l'échantillon. En effet, l'étape d'absorption du précurseur inorganique est la diffusion de celui-ci suivie d'une réaction de formation des particules en présence d'eau. La grande réactivité des alcoxydes de titane faisait craindre une formation de couche d'oxydes à la surface du film empêchant la diffusion du précurseur au sein de l'échantillon. Une coupe de l'échantillon réalisée le long de l'épaisseur du film montre, en microscopie électronique à transmission, une bonne dispersion des particules de  $TiO_2$ .

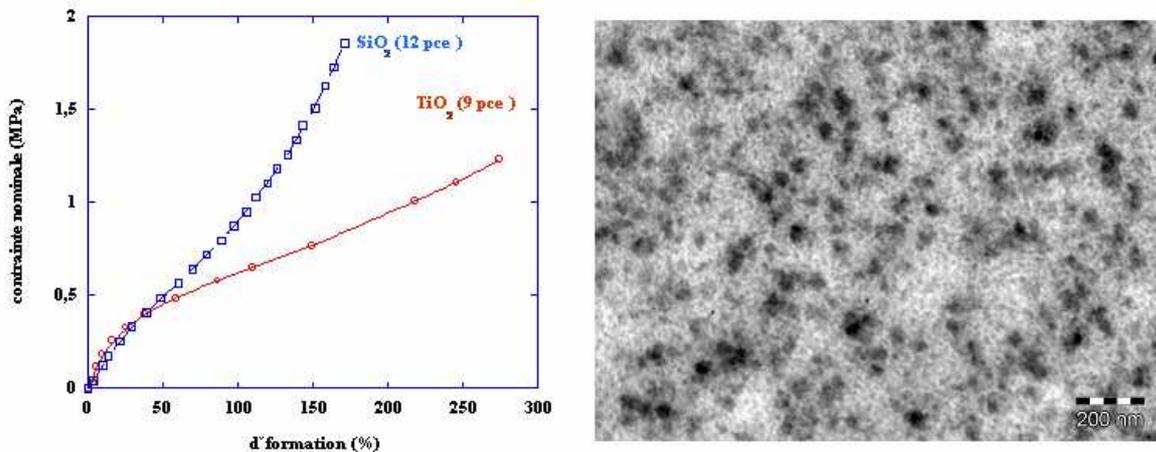


Figure 2 : Courbes force-allongement de films de PDMS chargés de particules générées in situ ( $SiO_2$  ou  $TiO_2$ ) en présence d'un catalyseur à base d'étain et cliché de TEM du film chargé à l'oxyde de titane.

### 1.3 Nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone ont un énorme potentiel en tant que charge renforçante en raison de leur facteur de forme élevée et de leurs propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles ; Malheureusement, à ce jour, à cause de leur forte propension à s'agglomérer, le niveau de renforcement demeure mineur par rapport aux extraordinaires propriétés de ces objets.

Les données expérimentales présentées dans l'encadré et relatives à des composites à base de copolymère butadiène-styrène (SBR) et de nanotubes de carbone multifeuillets (MWNTs), montrent une augmentation significative du module élastique et de la contrainte à la rupture du matériau avec le

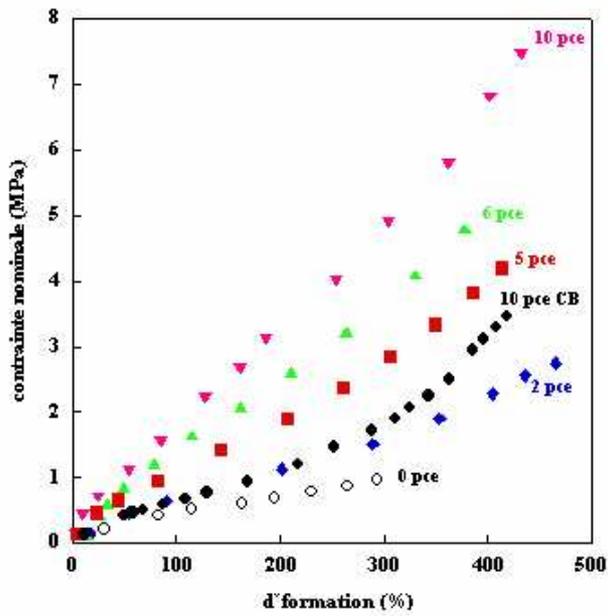
taux de nanotubes. De plus, à taux de charge équivalent, le niveau de renforcement est nettement supérieur à celui d'une charge conventionnelle telle que le noir de carbone (CB). Ce résultat est imputable au très fort module élastique du nanotube (estimé à 1 TPa) et à son facteur de forme qu'on peut d'ailleurs évaluer en confrontant les données expérimentales aux modèles de Guth et de Halpin-Tsai. La valeur de 40-45 déduite de ces modèles reste faible par rapport au facteur de forme déduit des dimensions du tube et ne peut s'expliquer, une fois encore, que par la présence d'agglomérats. De surcroît, un autre élément à prendre en compte dans la réponse mécanique des matériaux, est l'orientation des nanotubes dans la direction de traction. Cette capacité à s'aligner le long de l'axe de déformation, a été mise en évidence par une analyse en microscopie à force atomique des échantillons étirés [P19].

L'interface polymère-nanotube, qui de toute évidence joue un rôle-clé dans le renforcement des polymères, reste faible dans tous les systèmes composites étudiés. Celle-ci peut être analysée par diffusion Raman qui est la technique de choix pour l'étude, à l'échelle moléculaire, de composites à base de nanotubes. En effet, à partir d'un certain taux de nanotubes, le spectre de diffusion Raman est entièrement dominé par les bandes situées à 1345, 1595 et 2700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement attribuées aux défauts de structure (bande D), aux bandes de valence des liaisons carbone-carbone (bande G) et à une transition harmonique (bande G'). Cette dernière bande se déplace vers les faibles nombres d'ondes sous l'effet d'une déformation uniaxiale appliquée à l'échantillon et le taux de déplacement avec la déformation, reflète la qualité de l'adhésion et donc du transfert de contrainte d'une phase à l'autre. Pour nos échantillons, force est de constater que l'on n'obtient pas de déplacement significatif de bande ce qui montre que l'on est en face d'une interface non-adhésive.

En plus de l'amélioration des propriétés mécaniques, l'introduction de charges carbonées confère à la matrice élastomère isolante, une conductivité électrique. Cette propriété est recherchée dans certaines applications pour dissiper l'électricité statique. On passe d'un état isolant à conducteur dès lors que se forme dans la matrice un système percolé. Dans le système présenté ici, le seuil de percolation se produit entre 2 et 3 parties de nanotubes, ce qui bien plus faible que ce qui est observé avec les noirs de carbone où il se situe autour de 20 parties de noir. Bien sûr, un niveau optimal de dispersion devrait encore réduire le taux de charge nécessaire à la formation d'un réseau percolé.

L'analyse des propriétés électriques sous traction montre une augmentation de la résistivité avec l'étirement, ce qui s'explique par une perte de contacts charge-charge due à une rupture des agglomérats. Après total relâchement de la contrainte, la résistivité de l'échantillon est très nettement supérieure à celle de l'échantillon original non-étiré montrant donc que les contacts ne se reforment pas après cessation de la déformation. La résistivité évolue très peu lors du second étirement et rejoint la courbe de première traction.

Ces premiers résultats, qui ont fait l'objet d'une revue invitée, montrent que, dans le domaine des matériaux composites, les nanotubes de carbone sont, sans aucun doute, les meilleures fibres nanométriques. Mais pour pouvoir bénéficier pleinement du niveau de leurs performances mécaniques, il est impératif d'optimiser leur dispersion dans le milieu hôte. Seule une fonctionnalisation appropriée de leur surface ou l'ajout d'agents de couplage pourront permettre une interaction avec les chaînes de polymère et donc une meilleure dispersion.



Mesures force-allongement de composites MWNTs SBR/MWNTs  
pce= parties de charge pour cent parties d'élastomère

(37,168) ± 0.361 μm y: 1.641 μm z: -7.811 V

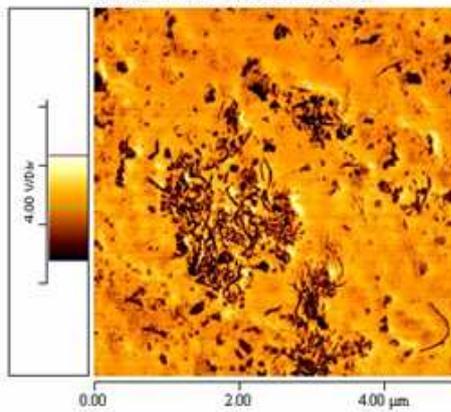


Image AFM d'un agglomérat de nanotubes dans le composite

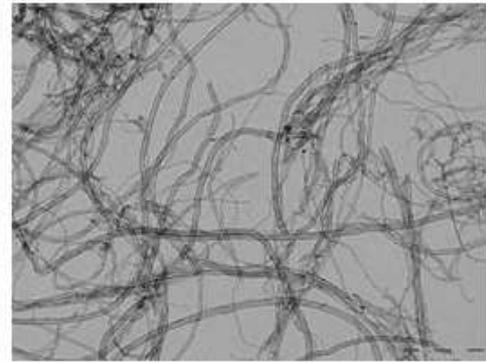


Image TEM d'une suspension de nanotubes dans le toluène

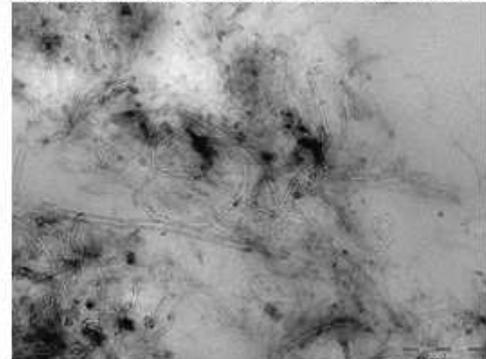


Image TEM du composite SBR/MWNTs 4 phr

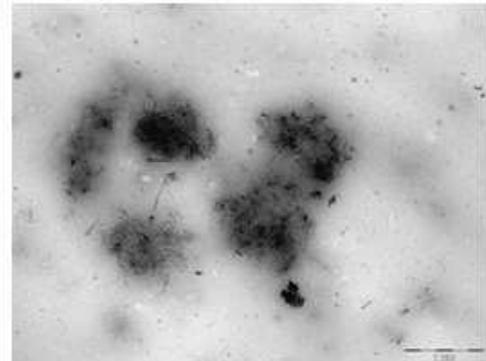
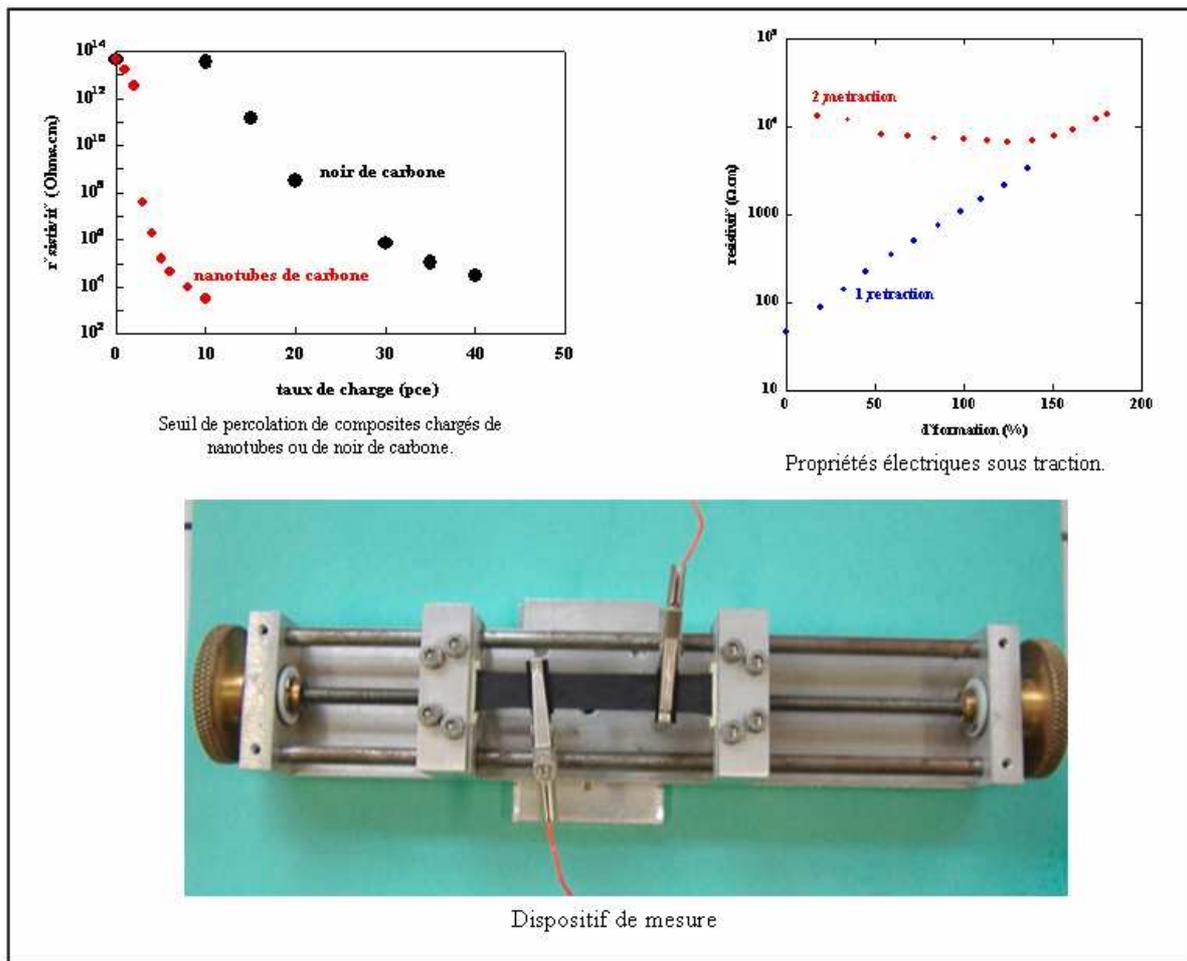


Image TEM d'un agglomérat de nanotubes dans le composite



## 2 Nanocomposites thermoplastiques et gels

### 2.1 Nanocomposites thermoplastiques

[152, 154, 188]

Comme la section précédente, l'incorporation de nanoparticules dans des élastomères peut conduire à des effets spectaculaires. Même si les effets sont plus modestes et d'un autre ordre, il est désormais établi que la dispersion de nanoparticules – essentiellement des argiles organophiles – dans une matrice thermoplastique peut également conduire à des effets intéressants. C'est essentiellement dans les polymères semi-cristallins que les meilleurs résultats sont obtenus (le « pontage » des îlots cristallins par les feuillets d'argile est invoqué). Néanmoins, les matrices amorphes gardent tout leur intérêt sur le plan de la compréhension dans la mesure où les phénomènes sont plus simples.

Une étude antérieure du laboratoire a montré, dans le cas de nanocomposites PMMA-silice, toute l'importance d'une bonne interface (c'est-à-dire d'une liaison interfaciale covalente et dense). Au vu de ce résultat, et afin d'éclaircir le rôle du facteur de forme des particules et de préciser le rôle de la qualité d'interface, nous avons entamé un travail (thèse de Patrick Amarélis) dans lequel, tout en gardant la même matrice que précédemment (PMMA), nous avons utilisé des nanoparticules plaquettaires à facteur de forme croissant (argile de synthèse de type laponite ou argile naturelle de type montmorillonite, ou encore hydrosilicate de calcium de synthèse), modifiées diversement en surface afin de varier la qualité du couplage mécanique nanocharge-matrice. Les couplages étudiés vont d'une liaison charge-matrice totalement covalente (hydrosilicate) jusqu'à une interaction impliquant un agent de couplage lié à la matrice par des interactions de type van der Waals et à la nanocharge par une interaction électrostatique (argiles). Les résultats montrent que l'introduction

d'une nanocharge peut conduire soit à une augmentation soit à une diminution de la température de transition vitreuse. Cette variation est liée à la nature de l'interface plutôt qu'à la taille de la charge. L'étude de la plasticité met en évidence, pour tous les systèmes, un effet renforçant significatif des nanoparticules à très faible taux de charge et qui, généralement, sature ensuite. L'état de dispersion imparfait des nanocharges est vraisemblablement à l'origine de cette saturation.

## **2.2 Nanocomposites gels**

[124, 125, 148]

Les gels aqueux thermoréversibles, comme les gels de gélatine par exemple, sont des systèmes idéaux pour étudier l'effet renforçant de nanocharges hydrophiles comme les argiles. Un autre intérêt potentiel est la possibilité de modifier la température de transition de gel. C'est particulièrement vrai dans le cas de la gélatine. En effet, depuis l'épidémie dite de « la vache folle », l'utilisation de gélatine d'origine bovine a été interrompue au profit de la gélatine de poisson. Or celle-ci possède une température de gélification plus faible, incompatible avec certaines applications.

Nous avons montré que l'incorporation de nanoparticules d'argile permettait de re-augmenter la température de transition de gel. Comme dans l'étude précédente (2.1), nous avons fait varier le facteur de forme des particules (1 :30 pour la laponite et 1 :500 pour la montmorillonite, deux particules plaquettaires ; 1 :100 environ pour la sépiolite, une argile fibreuse). L'effet le plus important est observé avec la laponite, l'argile à facteur de forme le plus faible. Ce résultat s'explique sans doute encore une fois à travers l'état de dispersion, particulièrement bon dans le cas de la laponite. La variation de transition de gel a pu être corrélée à la densité du réseau de fibres de gélatine. De manière surprenante, aucune variation significative du module de ces matériaux n'a été observée sous la température de transition de gel.

En parallèle à ces travaux visant à modifier la température de gélification, en collaboration avec l'ICMM de Madrid (E. Ruiz-Hitzky), nous avons entamé l'étude de nanocomposites gels à propriétés diélectriques particulières, par dispersion de nanoparticules de perovskites dans une matrice gélatineuse.

## **3 Interfaces stimulables à base de polyélectrolyte et de polyampholyte greffés**

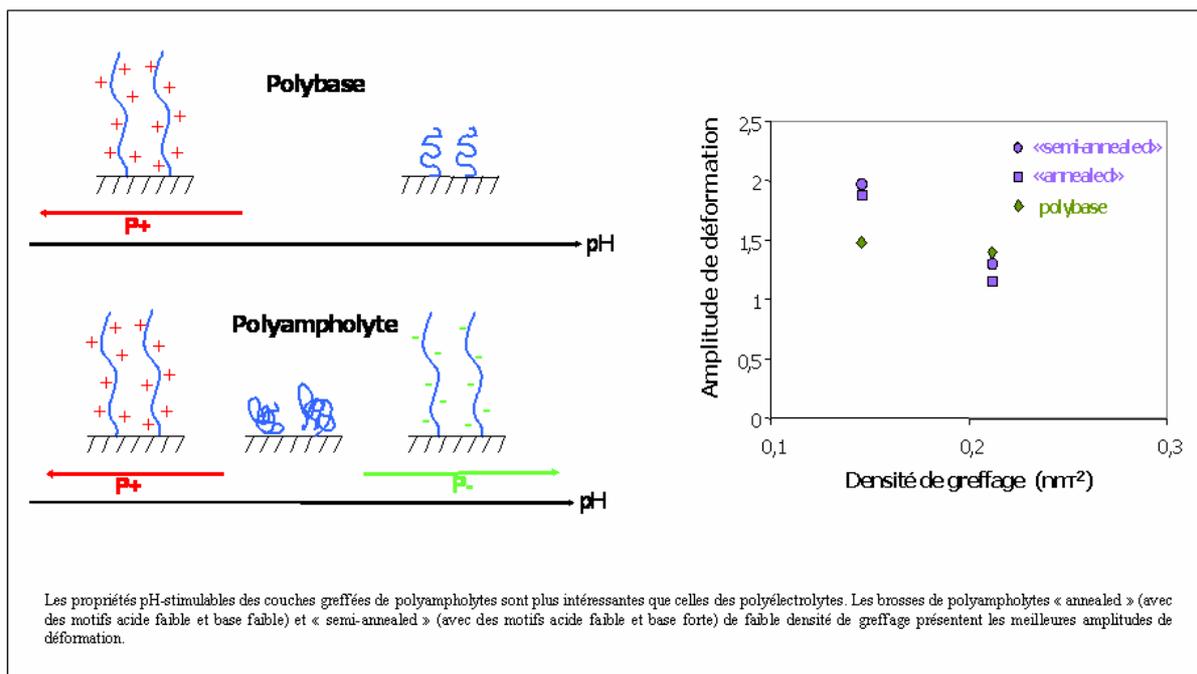
[149, 184]

Dans le cadre de la thèse de Sarah SanJuan et en collaboration avec Nadège Pantoustier et Patrick Perrin, nous nous sommes intéressés aux propriétés stimulables d'interfaces greffées de polyélectrolytes et de polyampholytes. Ces brosses de polymères ioniques sont synthétisées sur des substrats plans de silicium par « grafting from » en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée, et plus précisément la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP). Trois étapes sont nécessaires : formation d'une monocouche auto-assemblée de l'amorceur de l'ATRP, croissance des chaînes à partir de la surface avec des motifs monomères de type méthacrylate, puis conversion *in situ* en motifs acide et base. Des brosses d'homopolymères polyacide et polybase et de copolymères statistiques constitués de motifs acide et de base sont élaborées. Ces interfaces de polymères sont stimulables en réponse à des paramètres tels que le solvant, le pH ou la force ionique.

Les résultats obtenus sur le gonflement des brosses de polybase et de polyacide sont en bon accord avec les modèles théoriques, notamment les lois d'échelle établies pour les brosses de polymère neutre, de polyélectrolytes fort et faible. Nous avons pu déterminer la variation du taux de charge effectif de la brosse de polybase faible avec le pH, en considérant la condensation des contre-ions, d'après la théorie de Manning-Oosawa. Pour compléter ce travail, il serait judicieux de comparer le taux de charge effectif des chaînes greffées en surface avec celui des chaînes libres en solution. Les brosses de polyampholyte se comportent comme des brosses de polyélectrolyte en cas d'excès de charges. Elles sont contractées dans la zone isoélectrique lorsque les chaînes sont globalement neutres avec la présence d'une zone de déplétion. La zone barrière, résultant de la complexation réversible des motifs de charge opposée, empêcherait une ionisation collective des motifs et un effondrement du

polyampholyte sur la surface. Les propriétés stimulables des brosses de polybase et polyampholyte ont été comparées en terme d'amplitude de déformation, entre les maxima d'étirement et de contraction des chaînes. Pour des longueurs de chaînes comparables, les brosses de polyampholyte de faible densité de greffage présentent les meilleures amplitudes de déformation.

En parallèle, une collaboration avec le laboratoire LECA de l'ESPCI permet l'étude par microscopie électrochimique de l'échange et du relargage des protons de la couche greffée de polymères ioniques à l'aide d'une microélectrode sélective et sensible. Une application dans les systèmes microfluidiques est également réalisée, en collaboration avec le laboratoire MMN de l'ESPCI. Dans des microcanaux fluidiques dont l'une des parois est recouverte d'une brosse de polymère ionique, on s'intéresse aux propriétés électro-osmotiques en déterminant la vitesse et la direction d'un flux sous champ électrique.



#### 4 Nanovecteurs médicamenteux et multicouches

[30, 31, 49, 88, 115, 133, 175, 186]

Collaboration : Faculté de Pharmacie, Chatenay-Malabry

Une application excitante des particules colloïdales basées sur des polymères biodégradables est leur développement comme vecteurs de médicaments délivrés *in vivo*. Généralement après une injection intraveineuse ces nanoparticules sont rapidement retirées de la circulation sanguine par une réaction massive avec les macrophages du système des Phagocytes Mononucléaires. Donc les particules sont surtout stockées dans le foie pour lequel d'intéressantes applications thérapeutiques ont d'ailleurs été proposées. Cette distribution spécifique des nanoparticules a été expliquée par le fait qu'elles étaient reconnues comme des particules étrangères par les macrophages.

Un défi majeur est de concevoir des particules capables de transporter un médicament vers un site spécifique dans le corps humain en échappant à la capture par les macrophages et en réalisant une reconnaissance spécifique d'une cible biologique à un niveau moléculaire. Pour réduire la capture par les macrophages, l'approche la plus fréquente a été de créer une barrière stérique de poly (oxyde d'éthylène) sur la surface de la nanoparticule afin de repousser les protéines du sang. Il a été montré que d'autres polymères hydrophiles tels que le dextrane produisent également une répulsion stérique. Sachant que les différentes espèces de couches de dextrane qui peuvent être produites à la surface des particules ont des propriétés assez distinctes, il est à prévoir que les différentes conformations du dextrane conduiront à différents destins *in vivo* des nanoparticules.

Un des obstacles majeurs qui était rencontré pour étudier cette hypothèse était de trouver une méthode expérimentale commode et pertinente pour mettre en lumière les différences éventuelles dans les conformations de chaînes de dextrane à la surface de particules sphériques de quelques centaines de nanomètres. Précisément l'approche que nous avons développée, qui repose sur l'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et le marquage radicalaire, permet d'atteindre ce but. En effet ce ne sont pas vraiment les mouvements segmentaires locaux qui sont efficaces pour limiter l'adsorption des protéines, mais les changements de conformations globales qui se traduisent par un effet entropique que peu de techniques sont susceptibles de détecter.

Nous avons ainsi pu expliquer les différences de comportement entre des particules recouvertes de dextrane préparées par voie anionique (qui conduit à des recouvrements plutôt rigides) et par voie radicalaire (qui conduit à des couches plus souples). De même nous avons testé l'effet de la charge électrique sur les propriétés en comparant le dextrane, le dextrane sulfate et le chitosane, tout en variant la masse moléculaire. Dans chacun de ces cas les échantillons ont été évalués simultanément *in vitro* en étudiant l'activation du complément et l'adsorption sur une membrane d'intestin de rat. Cette approche permettra d'optimiser les produits.

## **5 Rhéologie des milieux pâteux – les pâtes cimentaires**

Le ciment Portland -celui que nous connaissons tous- est la forme broyée d'une roche artificielle qui résulte de la cuisson d'argile et de calcaire. Cette roche, nommée clinker, est principalement constituée de silicate de calcium (tri- ou bi-calcique), d'aluminate calcique et de ferro-aluminate calcique, les silicates constituant les phases majoritaires. Le broyage produit des grains dont la taille est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de microns. Les pâtes cimentaires sont donc des dispersions non browniennes ou à la limite du domaine brownien et, le plus souvent, concentrées ou très concentrées puisque la fraction volumique solide est généralement de l'ordre de 0,4 mais peut dépasser 0,8 dans certains mortiers ou bétons, grâce à l'élargissement de l'étendue granulométrique.

### **5.1 Les dispersants, dits « superplastifiants »**

La rhéologie de ces pâtes pose donc plusieurs problèmes. Le premier est l'obtention d'une bonne dispersion. La force ionique très élevée de la solution interstitielle et, surtout, la présence d'ions bivalents (Ca) favorisent les forces de corrélation ioniques et les forces de van der Waals. Le résultat est que, en l'absence d'additifs, une suspension de ciment est rapidement floculée ou même coagulée. Les dispersants les plus utilisés pour éviter ces phénomènes sont des copolymères en peigne avec une chaîne principale de type majoritairement polyacrylate et des greffons majoritairement POE. L'étude de l'efficacité et du mode d'action de ces polymères en fonction de la structure du polymère est un premier point que nous avons étudié (thèse de David Platel ; collaboration et co-financement : ATIL ; participation F. Lafuma).

Plus d'une vingtaine de molécules ont été synthétisées de manière à faire varier la longueur de chaîne, le taux de greffage et la longueur des greffons. Nous avons montré que le paramètre déterminant, tant pour l'adsorption que pour le comportement rhéologique, est le taux de greffage ou, plus exactement, le taux résiduel de fonctions carboxylate ionisées. L'étude du seuil d'écoulement a été faite selon deux modes bien distincts : d'une part, selon le mode classique de détermination de la contrainte minimale pour amorcer l'écoulement et, d'autre part, selon un mode « d'arrêt » en écoulement, permettant de prendre en compte la compétition entre la contrainte de cisaillement et le vieillissement physique du milieu, après rajeunissement. Le résultat principal est que les molécules qui confèrent à la pâte le seuil de mise en écoulement le plus élevé sont également celles qui, une fois l'écoulement amorcé, retardent au maximum l'arrêt de cet écoulement. Ce résultat surprenant est pour l'instant interprété en terme de modification de conformation du polymère pendant l'écoulement.

### **5.2 Contrôle de la stabilité et de la viscosité par polymère stimuable**

Le caractère essentiellement non brownien des pâtes cimentaires les rend relativement instables par rapport à la ségrégation solide/liquide, surtout après addition de dispersants de type superplastifiant (voir 5.1). Ceci conduit les formulateurs à rajouter au milieu des agents viscosants, qui, tout en

ralentissant la sédimentation des grains, contrecarrent également la fluidification apportée par le dispersant. Cette solution peut donc apparaître « contre nature » dans une certaine mesure.

La piste que nous avons explorée est celle de l'utilisation de polymères thermoassociatifs appartenant à une famille de molécules déjà amplement étudiées au laboratoire. Une étude antérieure sur l'incorporation de polymères associatifs dans les pâtes cimentaires (thèse K. Rastoul) nous avait révélé les difficultés de cette approche dans la mesure où ces polymères interagissent fortement avec les phases aluminates du ciment (voir également le travail de thèse de Claire Lenain dans le cadre du réseau NANOCEM). Malgré ces difficultés, nous avons pu démontrer (thèse de Marie-Hélène Noël, collaboration Italcementi Group) l'existence d'un effet thermoassociatif significatif dans des pâtes cimentaires grâce à l'utilisation de co-polymères à chaîne acrylate et à greffons POE-POP. Qui plus est, nous avons pu montrer que l'effet thermoassociatif viscosant au-delà de la LCST n'était pas incompatible avec un effet défloculant, à basse et à haute température. Une étude parallèle sur un système modèle (pâte de silice colloïdale) a permis de préciser les rôles respectifs du polymère adsorbé et du polymère en solution interstitielle.

De manière générale, ce travail ouvre la voie à un meilleur contrôle rhéologique des pâtes cimentaires. Compte tenu de la diversité des situations dans lesquelles ces suspensions concentrées sont utilisées, allant depuis le pompage en conditions turbulentes au placement quasi-statique en milieu encombré (ferraillé) en passant par l'extrusion, l'utilisation de polymères stimulables est vraisemblablement promise à un bel avenir.

### **5.3 Les composites ciment-latex**

[40, 104]

L'addition de latex à des pâtes cimentaires est une pratique courante qui répond à divers objectifs comme améliorer « l'ouvrabilité » de la pâte, améliorer l'adhérence de la pâte durcie à son support ou encore, améliorer les propriétés mécaniques en traction et éviter les phénomènes de fissuration. Si le polymère au cœur du latex est un élément essentiel de la formulation, le système de stabilisation du latex l'est tout autant. Dans le cadre d'un consortium européen (CEREM) et d'une collaboration avec le CSTB (thèse de Tania Goto), nous avons étudié le comportement de pâtes cimentaires préparées avec quatre familles de latex se différenciant par leur cœur et/ou par leur système de stabilisation. Le système de stabilisation s'est révélé déterminant pour comprendre la cinétique d'hydratation du ciment dans les pâtes « fraîches ». En revanche, le comportement rhéologique se révèle relativement insensible à ce facteur. De la même manière, les propriétés mécaniques sont étonnamment invariantes par rapport aux détails de composition du latex. Malgré tout, une amélioration sensible des propriétés mécaniques souhaitées est obtenue. Cette amélioration est actuellement étudiée en détail et interprétée en terme de loi de mélange.

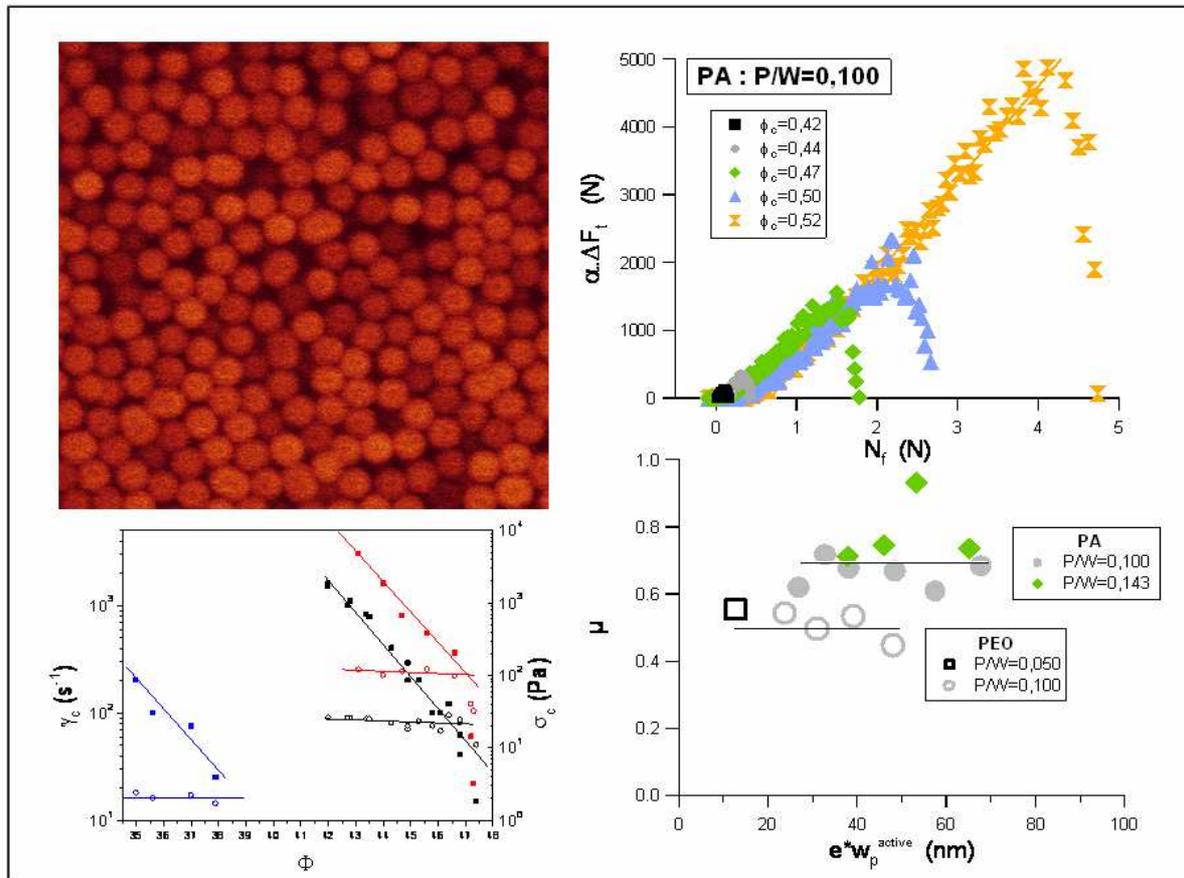
### **5.4 Les pâtes : des milieux très frictionnels**

[37, 80, 90, 89, 135]

En rhéologie des suspensions concentrées, la lubrification hydrodynamique est classiquement considérée comme la source essentielle de la dissipation visqueuse. C'est l'expulsion du fluide de suspension, hors de l'espace entre les particules qui se rapprochent, qui est censée être la source principale de dissipation. Dans la mesure où la force répulsive diverge à mesure que les particules se rapprochent, ce paradigme conduit à ne pas considérer comme événements significatifs le contact direct entre particule et à négliger toute dissipation de type frictionnel. Les travaux que nous avons menés, d'une part, sur les suspensions colloïdales concentrées à grande déformation et à fort gradient de vitesse et, d'autre part, sur les suspensions cimentaires encore plus concentrées (pâtes), à faible déformation et à faible gradient de vitesse, remettent en cause ce paradigme.

Dans le cas des suspensions colloïdales concentrées à fort gradient de vitesse, nous avons montré que l'apparition du phénomène de blocage dynamique (« jamming ») était directement dépendant de l'état de surface des particules : un état de surface rugueux rend l'apparition du phénomène plus précoce (en contrainte et en gradient de vitesse) alors qu'un état de surface lubrifié (par adsorption de molécules amphiphiles par exemple) le retarde (thèse de D. Lootens, collaboration IFP).

Dans le cas de pâtes cimentaires, faiblement non browniennes, nous avons montré que, contrairement aux prévisions des lois classiques des suspensions (Einstein, Bachelor, Krieger-Dougherty, Quemada,...), une augmentation de la viscosité du fluide de suspension par addition d'un polymère non adsorbant *réduit* la viscosité de la suspension (thèse de H. Lombois-Burger, collaboration Italcementi Group). Grâce à la relation entre les efforts normaux et la contribution frictionnelle des efforts tangentiels en rhéométrie de cisaillement, les coefficients de friction interparticulaires ont pu être calculés. Ces résultats éclairent d'un jour nouveau les propriétés à rechercher pour les adjuvants polymères des milieux pâteux. Ils sont importants pour comprendre le comportement des milieux pâteux au cours du malaxage et de l'extrusion et pour comprendre le comportement des suspensions dans les écoulements très cisailants.



A gauche, en bas : gradient de vitesse et contraintes critiques pour l'apparition de la transition de blocage dans la suspension colloïdale dont un cliché en microscopie confocale est présenté, à diverses fractions volumiques. Par rapport aux valeurs obtenues avec les particules non modifiées (noir), les valeurs sont décalées vers le haut pour des particules lubrifiées (rouge) et vers le bas pour des particules rendues rugueuses par attaque basique. A droite, en haut : relation de type Coulomb entre la force normale et la contrainte tangentielle de rhéoépaississement dans une pâte de ciment. En bas : coefficient de frottement interparticulaire en fonction de l'épaisseur de solution de polymère lubrifiante.

## 6 Le matériau terre et les matériaux pour une construction durable

[28, 50 44, 150, 151, 189, 202-204]

Le terre portera environ 9 milliards d'habitants dans quarante ans et sans doute 12 milliards à la fin du siècle. Parmi eux, 75% seront citadins, la plupart dans les villes de plus d'un million d'habitants des actuels pays émergents ou en développement. Ceci pose l'urbanisme, au sens le plus large du terme, comme l'une des sciences-clés de notre futur presque immédiat. Nous pourrions sans doute continuer à nous développer en étendant à la terre entière la médecine et les moyens de communication informatiques que nous connaissons actuellement dans le monde développé, mais nous ne pourrions pas généraliser nos modes de construction et de vie collective sans faire face à d'énormes problèmes.

Le bâtiment est responsable d'environ la moitié de notre consommation d'énergie et de 25% de notre production de CO<sub>2</sub>. Le ciment – le composant-clé du béton, le matériau le plus utilisé au monde avec 9 milliards de m<sup>3</sup> coulés par an – est à lui seul responsable de 10% des émissions de CO<sub>2</sub>. Et les « gisements » d'utilisation accrue que représentent les pays émergents donnent le vertige...

Dans le même temps, le bâtiment est en passe de détrôner (et l'a peut-être déjà fait) l'emballage comme premier domaine d'utilisation des polymères de synthèse, issus du pétrole. Le verre, malgré son image environnementale excellente, reste un matériau extrêmement énergivore, même recyclé, tout comme l'acier. Tout ceci fait qu'il est impératif d'inventer de nouveaux matériaux de structure ou, à tout le moins, de faire évoluer ceux que nous connaissons.

La re-visitation de certaines pratiques constructives anciennes comme la construction en terre crue et le développement d'éco-matériaux hybrides, comme le béton de chanvre par exemple, font partie de cette démarche. Celle-ci débouche naturellement sur des collaborations très variées allant de l'architecture (Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble, laboratoire CraTERRE) à la conservation du patrimoine (Getty Conservation Institute, Los Angeles) en passant par la mécanique et la physico-chimie des argiles (CEA) Cadarache) et touchant autant les pays développés que les pays en développement.

Dans un premier temps, en collaboration avec CraTERRE et le LTHE de l'Université Joseph Fourier, nous avons tenté de comprendre l'origine de la cohésion remarquable que peuvent présenter des blocs de terre séchée ou compactée (mais non cuite). Un matériau modèle (sable + kaolinite) a été préparé, sa texture étudiée par MEB et microtomographie synchrotron, et sa cohésion mesurée à la presse triaxiale. En parallèle, la cohésion attendue due aux forces de van der Waals et aux forces capillaires a été calculée, sur la base d'un modèle très simple (encadré). La confrontation des mesures et des calculs montre sans ambiguïté qu'il est possible de construire un immeuble de 10 étages en terre crue grâce à la seule action des forces de capillarité dues à une fraction volumique quasi-négligeable d'eau résiduelle !

Ces travaux se poursuivent avec l'étude des interactions terre-polymères naturels et l'étude des mécanismes de « stabilisation » de la terre par des réactions qui s'apparentent à celles qui sont à l'œuvre dans l'hydratation des ciments.

# Matériaux Polymères : Physico-Chimie, Mécanique et Adhésion

*Permanents* : Costantino Creton, André Dubault\*, Jean-Louis Halary, Alba Marcellan<sup>#</sup>, Sandrine Mariot, Freddy Martin.

*Thésards et Post-docs* : Hélène Bondil\*, Rafik Boughalm, Clara Carelli\*, Antonella Cristiano, Fanny Déplace, Nicolas Droger\*, Diane Dubrisay, Mohamed Fatnassi, Nicholas Glassmaker\*, Jlidi Jarray, Guillaume Miquelard, Tuyet Anh Nguyen\*, Sandrine Pozzolo\*, Haris Retsos\*, Régis Schach\*, Rebecca Webber\*, Tetsuo Yamaguchi.

*Dans cette thématique les travaux du laboratoire ont porté sur les propriétés mécaniques des matériaux polymères dans le but de faire le lien entre les paramètres physico-chimiques qui peuvent être contrôlés au niveau de la synthèse (type de monomère, enchaînements de monomères, réticulation) et les propriétés macroscopiques de viscoélasticité linéaire, grandes déformations et de rupture. Ce travail a deux volets : l'un porte sur l'étude des matériaux polymères souples tels que gels, caoutchoucs et polymères fondus où l'élasticité entropique est dominante, animé principalement par C. Creton et l'autre sur l'étude des polymères rigides tels que les polymères vitreux et semi-cristallins, animé par J.L. Halary. Ces deux parties sont présentées séparément.*

## 1 Polymères souples

La spécificité de notre approche sur les polymères souples est de s'intéresser d'une part aux propriétés mécaniques au voisinage des interfaces et donc aux problèmes d'adhésion, et d'autre part au comportement des polymères dans le domaine des grandes déformations où l'architecture moléculaire, la réticulation du réseau, l'élasticité entropique et l'extensibilité limite des chaînes sont importantes. Notre démarche est essentiellement expérimentale et s'appuie aussi bien sur une bonne connaissance de la chimie des matériaux que sur la mécanique du solide permettant de traiter les cas où la contrainte appliquée n'est pas homogène. Une autre spécificité de nos travaux est de porter souvent sur des matériaux restant relativement proches des applications industrielles, plutôt que sur des systèmes modèles définis ab initio. Cette démarche a l'inconvénient de donner des résultats rarement modélisables quantitativement mais permet souvent d'avancer dans la compréhension des phénomènes complexes et souvent non linéaires de rupture des matériaux fortement déformables. Lors de cette période, notre équipe, plutôt centrées sur l'adhésion, s'est renforcée et a diversifié les projets en s'appuyant en particulier sur les compétences de l'équipe « Assemblages biomimétiques » animée par D. Hourdet et sur Y. Tran sur des projets « interfaces ». Nous présentons ici quelques projets récents plus en détail, suivis d'une courte liste d'autres travaux par thèmes se référant aux publications de l'équipe pendant la période.

### 1.1 Adhésion entre élastomères non réticulés

[185]

Nous avons entrepris en collaboration avec la société Michelin, une étude sur l'adhésion entre élastomères non réticulés. L'idée était d'adapter les méthodes d'investigation qui ont fait leurs preuves pour l'adhésion polymère/surface rigide, au cas de l'adhésion polymère-polymère.

Dans la littérature les seules études antérieures sur ce sujet ont été réalisées par des laboratoires en étroite collaboration avec les sociétés de pneumatiques et portent sur des systèmes complexes à architecture moléculaire mal contrôlée et contenant des particules de noir de carbone.

Nous avons voulu travailler sur des systèmes modèles, soit des polymères non chargés, linéaires et isomoléculaires. Dans un premier temps nous avons étudié la cicatrisation d'interfaces entre polymères fondus identiques, mais de masses moléculaires différentes.

Du point de vue des techniques expérimentales nous avons caractérisé l'adhérence avec un test de *probe tack* adapté à ce problème demandant d'avoir une couche de polymère sur le poinçon et une autre sur la lame de verre. Un schéma de ce montage est donné dans l'encadré 1.

Le résultat clé de cette première partie de l'étude est que l'énergie d'adhésion de l'interface augmente avec le temps de contact d'autant plus rapidement que la masse moléculaire du polymère diminue. Par contre le niveau maximal d'adhérence obtenu pour un temps de contact long est d'autant plus important que la masse moléculaire du polymère est grande. Finalement il est important de noter que le temps caractéristique de la saturation en adhérence correspond au temps de reptation du polymère mesuré avec un rhéomètre.

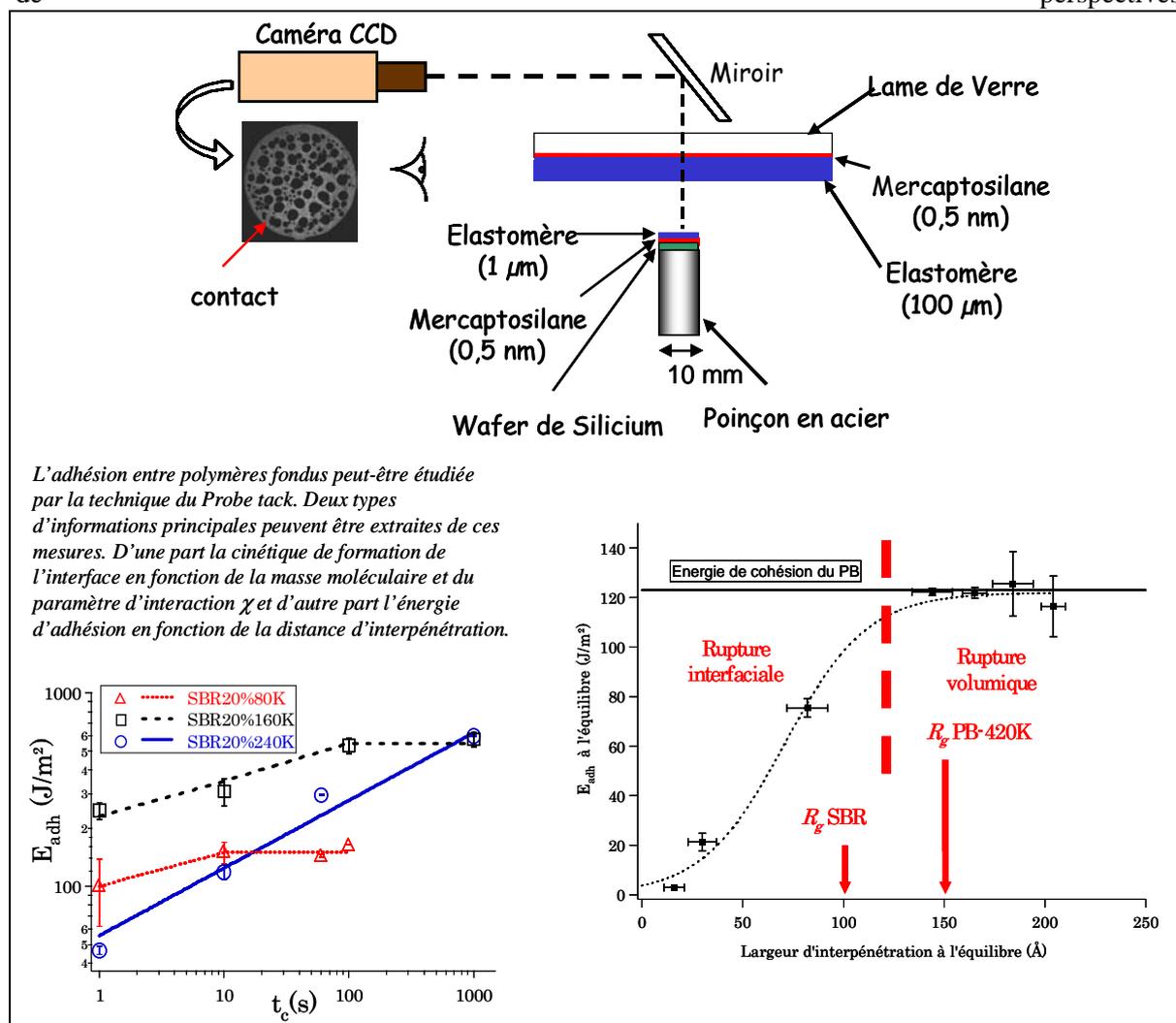
Nous avons d'autre part mis en évidence que la fracture des couches de polymères très enchevêtrés pouvait se faire par trois mécanismes différents : un mécanisme de rupture par écoulement, dit de rupture liquide, pour des vitesses de déformation moyennes inférieures à l'inverse du temps de reptation. Ensuite pour des vitesses de déformation de la couche supérieures à l'inverse du temps de reptation, on obtient soit une rupture interfaciale par propagation de fissure analogue à l'adhésion d'élastomères réticulés sur une surface solide, soit une rupture ductile volumique qui n'avait pas encore été décrite de façon claire jusqu'à maintenant.

Dans un deuxième temps nous avons étudié le rôle joué par l'interpénétration des chaînes dans l'adhérence entre deux polymères de structure chimique différente et immiscibles. Dans ce cas, l'interface est à l'équilibre thermodynamique et son épaisseur peut être caractérisée par réflectivité de neutrons. Nous avons ainsi, d'abord caractérisé avec l'aide précieuse de Yvette Tran et de l'équipe du LLB à Saclay, l'épaisseur précise d'une série d'interfaces entre polymères de degré d'immiscibilité variable. Ensuite nous avons caractérisé l'adhérence de ces mêmes interfaces à l'équilibre thermodynamique (temps de contact long). Le résultat nous a permis d'établir pour la première fois de façon quantitative la relation entre l'interpénétration des chaînes à l'interface et l'adhérence pour les polymères fondus enchevêtrés. Les résultats sont représentés dans l'encadré et montrent sans équivoque qu'une distance de quelques longueurs entre enchevêtrements est suffisante pour obtenir un niveau de tenue mécanique de l'interface équivalente à l'énergie de rupture du film de polymère fondu.

Finalement nous avons pu étudier la cinétique de montée en adhérence dans le cas des interfaces entre polymères immiscibles et mettre en évidence que l'organisation de l'interface est fortement ralentie lorsque le paramètre d'interaction de Flory augmente. Ce résultat peut être exprimé comme un coefficient de diffusion effectif donné par :

$$D = D_0 \exp(-\chi N)^2$$

qui montre clairement que lorsque les polymères sont immiscibles ils s'interpénètrent beaucoup plus lentement. Bien que ces résultats ne soient pas encore publiés, ils sont peut-être les plus intéressants en termes



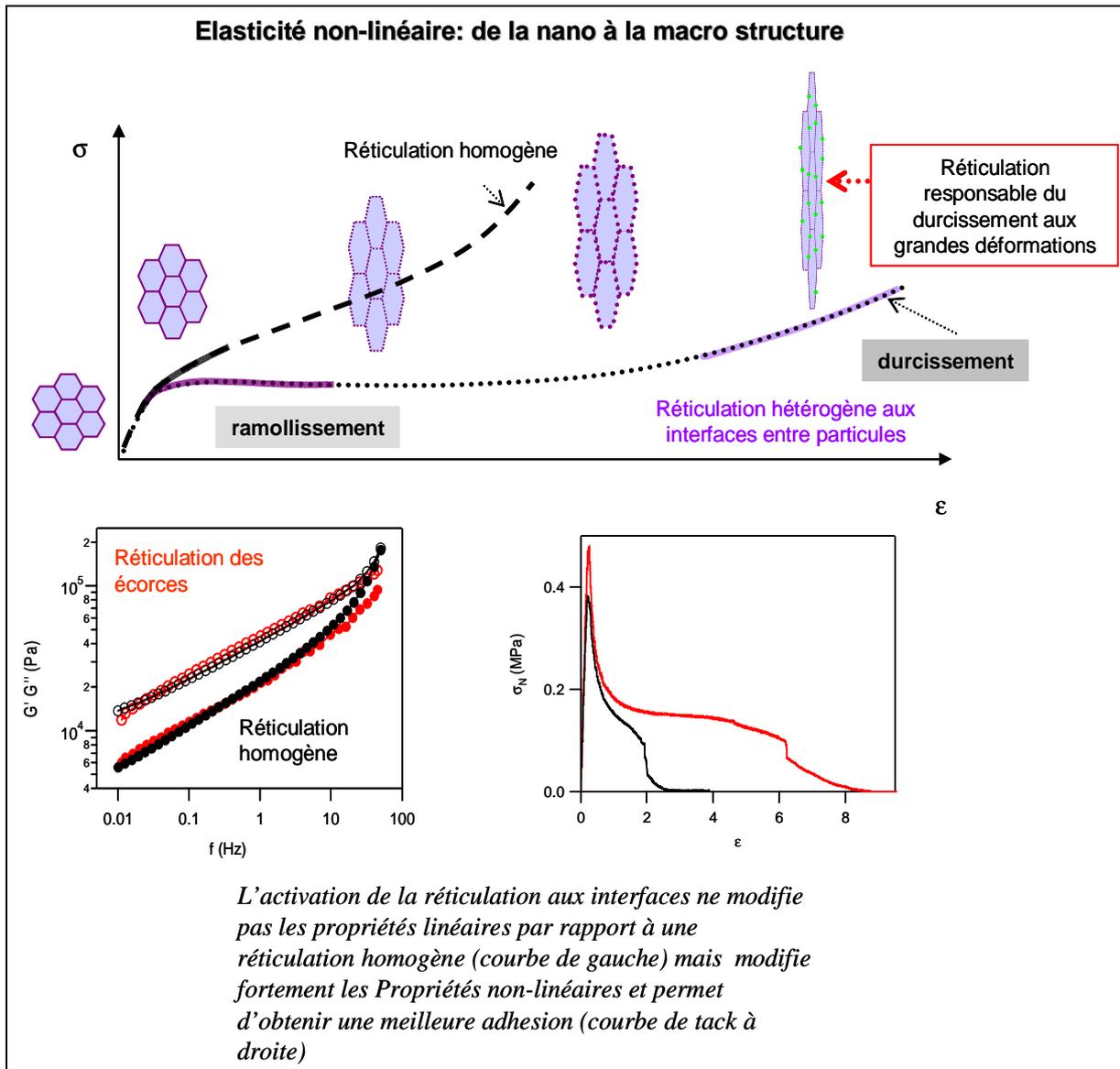
## 1.2 Déformation et adhésion des polymères souples sur une surface solide

[51, 52, 69, 73, 103, 109, 134, 155, 48, 32, 22, 144, 99, 95, 25, 24, 46, 161]

Dans cette série de travaux publiés nous nous sommes intéressés aux propriétés adhésives de matériaux modèles conçus pour être autocollants. Ces matériaux sont des copolymères à bloc styrène-isoprène-styrène, des copolymères acryliques synthétisés en solution, et des émulsions acryliques. D'autre part nous avons également effectué un travail avec A. Chateaubinois sur la rupture en cisaillement et publié un article de revue sur le sujet. Quelques travaux en collaboration avec des équipes françaises et étrangères ont été également effectués pour modéliser la structure et les propriétés mécaniques de ces mêmes adhésifs souples. Ces travaux portent sur la mécanique de la cavitation, la microstructure des adhésifs à base de copolymères à bloc ou sur l'effet de la rugosité sur l'adhésion. Nous décrirons plus en détail maintenant trois projets de cette catégorie.

### 1.2.1 Propriétés adhésives et mécaniques de films PSA préparés à partir de latex à structure cœur-écorce

Ce projet de recherche fait partie d'un projet de recherche Européen à 5 partenaires de type STREP et intitulé : « Designed Nanoscale Heterogeneities for Controlling Water-Borne Pressure-Sensitive Adhesive Performance » qui s'est terminé en octobre 2007. Il a été effectué en collaboration avec deux entreprises : respectivement fabricantes et utilisatrices de latex pour adhésifs, avec l'Université de Surrey (équipe de Joe Keddie) et l'Université de Manchester (équipe de Peter Lovell).



L'idée clé de ce projet est d'exploiter la possibilité offerte dans la polymérisation radicalaire par émulsion de synthétiser des particules de composition variable le long de leur rayon. Cette possibilité a été très exploitée dans le domaine des revêtements et peintures pour réaliser des peintures dites cœur-écorce qui peuvent former un film (par coalescence de particules) à basse température tout en gardant une rigidité suffisante (par la percolation de la phase dure) pour être résistantes mécaniquement à température ambiante. Les particules biphasiques, à la clé de ce résultat, sont synthétisées en deux étapes et sont classiquement appelées cœur-écorce, avec un cœur plus hydrophobe et une écorce plus hydrophile formant la structure rigide.

Pour les applications PSA, la problématique n'est pas de favoriser la coalescence des particules (qui ont des  $T_g$  très basses et coalescent très bien) mais plutôt de renforcer les interfaces entre particules et de moduler les propriétés élastiques non linéaires et viscoélastiques des films par une hétérogénéité de la densité de réticulation. En collaboration avec nos partenaires de l'Université de Manchester et de la société Cytec, nous avons ciblé la synthèse d'une particule avec un cœur majoritaire en fraction volumique, peu réticulé et plus viscoélastique, entouré d'une écorce plus réticulée et plus élastique. D'autre part pour contrôler la cohésion globale du film, qui doit résister au fluage, nous avons exploré la possibilité d'une réticulation interparticulaire par l'ajout d'un réticulant dans la phase aqueuse. Cette démarche est résumée dans l'encadré.

Les résultats obtenus ont été très satisfaisants et peuvent être résumés par les figures suivantes. Nous montrons tout d'abord l'effet de la réticulation interparticules sur le comportement du film en traction

en grandes déformations. Sur la figure 1, une série de courbes de traction avec des taux de réticulant croissants sont montrées, en parallèle avec des courbes de tack obtenues avec les mêmes films. Il est clair que lorsque le film est peu réticulé, on retrouve le comportement en traction du polymère dans le plateau de contrainte observé en tack. Par contre, lorsque le taux de réticulation augmente un décollement des fibrilles intervient à un niveau de déformation intermédiaire illustrant la compétition entre l'étirement des fibrilles et leur décollement.

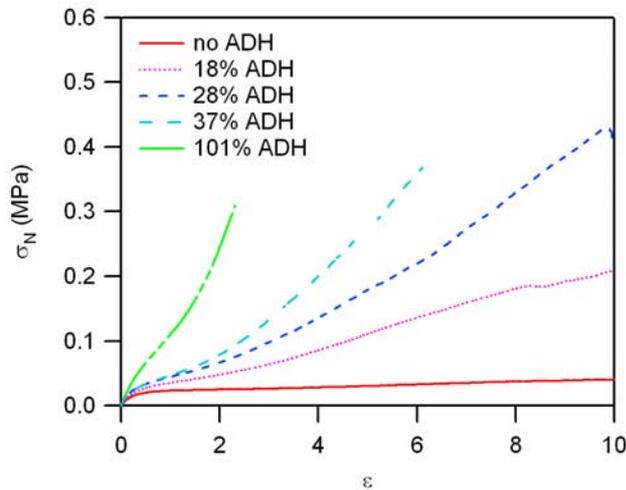
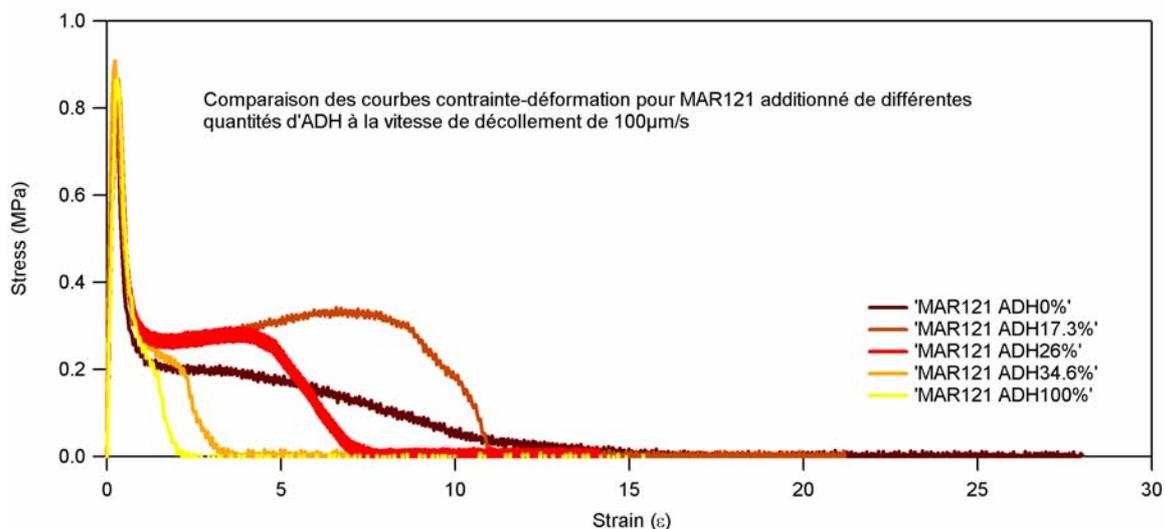


Figure 1 : Courbes de traction d'une série de films préparés par coalescence de particules de latex. La phase aqueuse contient des quantités croissantes de réticulant qui peuvent modifier fortement les propriétés en traction et les propriétés adhésives (en bas). L'optimum pour ce système formé de particules homogènes est obtenu pour un niveau faible de réticulation.



Le résultat clé de cette étude est la démonstration de l'intérêt de la particule à réticulation hétérogène par rapport à la particule réticulée de façon homogène. L'importance de ce résultat est le plus visible sur la forme de la courbe en grandes déformations. Dans le cas de la particule homogène, il est impossible d'obtenir un ramollissement important aux déformations intermédiaires sans diminuer le durcissement en très grandes déformations. En d'autres termes, l'extensibilité limite de la chaîne polymère est directement liée à son module en petites déformations. Un comportement plus viscoélastique amène également une mauvaise résistance au fluage.

Dans le cas de la particule hétérogène, la phase majoritaire viscoélastique provoque le comportement dissipatif et le ramollissement aux déformations intermédiaires. Par contre les écorces plus réticulées amènent deux propriétés intéressantes : d'une part les monomères polaires présents dans l'écorce augmentent la rigidité aux petites déformations et d'autre part le réseau percolant de points de réticulation dans les écorces amène le durcissement nécessaire pour décoller les fibrilles une fois qu'elles sont formées. Les résultats comparés de tack donnent un plateau plus long et donc une énergie dissipée plus importante lors du décollement, tout en gardant une contrainte de formation des fibrilles

basse. Les résultats de résistance au fluage obtenus par nos partenaires montrent une résistance plus importante que pour la particule homogène peu réticulée.

On obtient donc un meilleur compromis de propriétés dans le cas où la surface sur laquelle l'adhésif doit être collé est peu adhérente. Pour obtenir ce meilleur compromis de propriétés il faut toutefois un ajustement fin des propriétés du cœur et de l'écorce et en particulier il faut un contraste important entre les deux phases tout en gardant des propriétés en petites déformations qui varient très peu. C'est toute la difficulté de l'exercice et la figure dans l'encadré montre qu'effectivement les propriétés viscoélastiques linéaires varient très peu.

### *1.2.2 Adhésion de polymères souples avec un gradient de propriétés selon l'épaisseur.*

Nous avons établi depuis quelques années que la résistance à la propagation de fissure interfaciale d'un adhésif solide de faible module était reliée à ses capacités à dissiper de l'énergie par frottement visqueux en tête de fissure. Cette dissipation est fortement augmentée lorsque le polymère est viscoélastique. Toutefois pour un polymère de faible  $T_g$ , le seul outil pour augmenter la viscoélasticité est l'introduction de défauts dans le réseau réticulé. Trop de ces défauts vont rendre le polymère plus fluide et peu résistant au fluage.

Dans le but d'augmenter la dissipation viscoélastique sans réduire la résistance au fluage, nous avons exploré une stratégie consistant à travailler avec des polymères bicouches, une couche viscoélastique dissipative en contact direct avec la surface adhérente, et une couche plus élastique et cohésive comme renfort. L'idée étant d'obtenir une meilleure synergie des propriétés que pour une couche de même épaisseur mais de composition homogène. Nous avons par conséquent fabriqué des bicouches de polymère que nous avons testées en probe tack en variant systématiquement la composition et l'épaisseur relative des deux couches et en évaluant ainsi les propriétés adhésives du bicouche en contact avec une surface d'acier et une surface de polyéthylène. Les résultats principaux de ces études peuvent être résumés de la façon suivante :

- Lorsque l'adhésif est décollé d'une surface en acier (soit de forte énergie d'adhésion), la configuration la plus favorable est celle d'une couche mince plus élastique en contact avec la sonde d'acier et une couche plus épaisse et plus viscoélastique servant de support.
- Par contre dans le cas d'une surface de faible adhésion de type PE, la configuration la plus favorable est celle d'une couche dissipative directement en contact avec la surface de PE renforcée par une couche plus élastique.

### *1.2.3 Adhésion adaptative entre brosses amphiphiles et un adhésif PSA*

Ce projet de recherche est né de la collaboration entre notre laboratoire et l'institut fuer Polymere de Dresde (équipe de Manfred Stamm). Sergey Minko et son équipe avaient réussi à synthétiser des surfaces avec deux types de brosse polymères greffées dont les caractéristiques étaient soit hydrophiles : poly(2-vinylpyridine) (P2VP) soit hydrophobes de polystyrène (PS). Ces brosses bicomposants ont la particularité de pouvoir se réorganiser suivant le solvant auxquelles elles sont exposées.

En présence de solvant organique non polaire, les chaînes greffées de PS apparaissent à l'extrême surface alors qu'en présence d'éthanol c'est le PVP qui apparaît en surface. Finalement lorsque les brosses sont exposées à l'eau en pH acide, la P2P peut être quaternisée et devient très hydrophile.

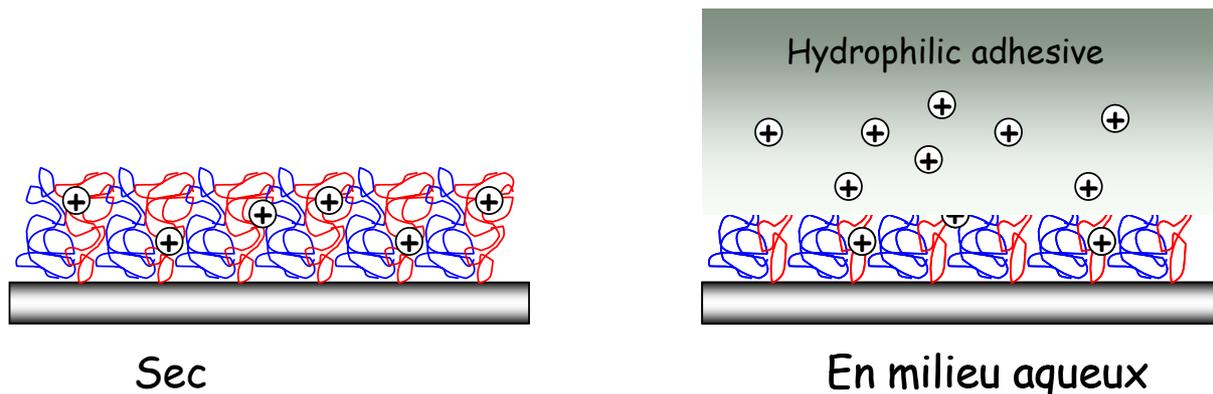


Figure 2 : Schéma de brosses bimodales de PS (en bleu) et P2VP (en rouge) après un traitement à l'eau acide. A gauche à l'état sec et à droite en contact avec un adhésif hydrophile.

Nous avons testé l'effet de ces changements de conformation sur l'adhésion macroscopique entre la brosse bimodale et un adhésif PSA. L'adhésif est soit hydrophobe (dans ce cas il s'agit de copolymères à blocs polystyrène-polyisoprène-polystyrène), soit hydrophile (un alliage entre la poly(vinylpyrrolidone) et le polyéthylène glycol).

Dans le cas de l'adhésif hydrophobe, l'effet le plus spectaculaire est observé pour des surfaces de composition presque entièrement hydrophile où l'ajout d'une petite fraction de polymère hydrophobe modifie dramatiquement les propriétés d'adhésion.

Par contre dans le cas des adhésifs hydrophiles ce sont les surfaces hydrophobes qui deviennent très sensibles à un petit ajout de composant hydrophile. En particulier si une brosse de PS contient même quelques pourcents de chaînes de P2VP quaternisé, l'adhésion avec le PVP/PEG est spectaculairement améliorée. Nous avons attribué ce changement à la formation de liaisons spécifiques entre l'adhésif PVP/PEG et la brosse de P2VP quaternisée.

### 1.3 Propriétés rhéologiques et en grandes déformations d'hydrogels

[72, 140, 191]

Ce projet représente une nouvelle direction pour notre équipe et a été réalisé en collaboration étroite avec l'équipe de Dominique Hourdet, spécialiste de synthèse de polymères hydrosolubles.

L'idée de départ de ce projet est née des résultats spectaculaires obtenus par l'équipe de Jian Ping Gong à l'Université de Hokkaido, qui a obtenu des gels contenant 90% d'eau mais avec des propriétés mécaniques excellentes, comparables à celles d'un caoutchouc. A la suite de discussions avec J.P. Gong et avec Hugh Brown, nous avons été intrigués par ces propriétés mécaniques hors du commun et avons voulu, d'une part collaborer directement avec l'équipe japonaise pour élucider les raisons de ce comportement surprenant et d'autre part explorer de façon systématique d'autres pistes de synthèse en vue d'améliorer les propriétés mécaniques d'hydrogels.

Dans la période 2003-2007, ce projet a été donc composé de deux volets. D'une part le post-doc de Rebecca Webber, s'est focalisé sur les propriétés aux grandes déformations des gels synthétisés par l'équipe Gong. Elle a pu mettre en évidence un comportement mécanique très particulier lors de cycles de charge-décharge. Pour des déformations inférieures à 40% le gel se comporte de façon élastique linéaire. Par contre lorsque la déformation est plus importante une hystérèse importante apparaît entre la charge et la décharge. Cette hystérèse n'apparaît toutefois que lors du premier cycle et lors de cycles successifs à même déformation le gel est élastique. Ce mécanisme dissipatif important est certainement une des raisons de la très bonne résistance à la rupture de ces matériaux. En effet lors de la propagation d'une fissure dans le gel, une zone d'endommagement de taille importante se forme devant la tête de fissure.

Le deuxième volet du projet hydrogels a été réalisé en collaboration avec Dominique Hourdet. Nous avons grandement bénéficié de discussions avec Hugh Brown. Il s'agit essentiellement de la thèse de Guillaume Miquelard qui sera soutenue en décembre 2007. Dans cette thèse nous avons synthétisé une série d'hydrogels avec un squelette d'acide acrylique modifié ou non avec des groupements

hydrophobes. Ces gels amphiphiles une fois réticulés ont un double réseau chimique par la réticulation au dithiol, et physique par la formation de clusters de  $C_{12}$  hydrophobes. La synthèse et caractérisation de la gélification ont été publiées dans un premier article et les propriétés mécaniques en grande déformation seront publiées dans deux autres articles.

Les résultats clés sont les suivants : les groupements hydrophobes forment des micelles dans le gel et ces micelles tout en ne perturbant pas la cinétique de réticulation donnent au gel un comportement nettement plus viscoélastique dans le domaine linéaire. Nous espérons que ce comportement viscoélastique améliorerait la résistance à la rupture du gel de façon analogue à ce qui est observé pour les élastomères. Toutefois cet effet reste modéré.

Par contre la présence conjuguée d'un squelette polyélectrolyte et de groupements hydrophobes amène un comportement intéressant et jamais observé à notre connaissance lors de déformations au-delà du domaine linéaire. Nous avons mesuré les propriétés mécaniques en grandes déformations de nos gels en compression uniaxiale, jusqu'à des taux de déformation inférieurs à  $\lambda = 0.15$  correspondant à 2 à 300 % de déformation biaxiale. Le gel devient nettement plus rigide avec la déformation pour  $\lambda < 0.4$  et montre une très forte hystérèse lors de cycles de charge-décharge avec un comportement quasi plastique. Ce comportement ne peut être expliqué par l'extensibilité limite des chaînes dans le gel mais est essentiellement lié à la présence des charges (pour le durcissement) et des groupements hydrophobes (pour l'hystérèse) qui chacun jouent un rôle différent. Les gels de PAA chargés sans groupements hydrophobes ont un comportement élastique jusqu'à des déformations en compression de  $\lambda = 0.4$ . Par contre pour des déformations plus importantes, une forte augmentation du module apparaît. Nous avons attribué ce comportement à la présence d'agrégats de chaînes de polyélectrolyte se formant lorsque la distance interchaînes devient inférieure à la longueur de Bjerrum (7 Angstroms dans l'eau). Cette attraction entre chaînes portant la même charge est due à la condensation des contre-ions et se vérifie lors de tests de compression uniaxiale pour des concentrations initiales en polymères de l'ordre de 5-8% et des taux de déformation de l'ordre de  $\lambda = 0.25$ . A notre connaissance elle n'a jamais été observée et du point de vue mécanique elle est analogue au comportement observé pour la cristallisation sous traction du caoutchouc naturel.

Il est important de noter que ce comportement disparaît lorsque les gels sont déformés dans un solvant organique ou dans l'eau salée à forte concentration de sel.

Les gels contenant les charges du PAA et les micelles hydrophobes ont un durcissement moins marqué en grandes déformations, mais une hystérèse plus importante lors du cycle de charge-décharge. Nous avons effectué des essais systématiques qui montrent que l'hystérèse devient importante dès  $\lambda = 0.6$ . Des essais de fracture sont en cours pour voir si ces phénomènes d'hystérèse sont importants pour les propriétés de résistance à la fracture des hydrogels.

#### ***1.4 Nucléation et croissance de cavités dans les réseaux élastomères.***

Les élastomères sont des polymères dits « incompressibles » qui, sous des conditions de chargement hydrostatiques, révèlent des mécanismes d'endommagement par nucléation et croissance de cavités. Expérimentalement, les mécanismes de cavitation ont été observés dans les caoutchoucs. Néanmoins, la compréhension des relations entre la structure macromoléculaire fine et les mécanismes de rupture reste incomplète. Basée sur la synthèse de systèmes « modèles », cette étude vise à mieux comprendre l'impact de l'architecture macromoléculaire sur les propriétés de résistance à la cavitation des élastomères en condition de chargement hydrostatique.

Contrairement à la plupart des études précédentes sur le sujet nous avons utilisé des réseaux polyuréthanes comme réseaux modèles. Leur synthèse est plus délicate que celle des réseaux de PDMS mais donne des matériaux à la structure mieux contrôlée. A partir d'un même type de synthèse, polyaddition en conditions stoechiométriques d'un triisocyanate (le tris(4-isocyanatophenyl)-thiophosphate Desmodur RFE, Bayer) et de chaînes de poly(propylène glycol), différents réseaux de Polyuréthane (PU) ont été déclinés :

- PU4000 : système à chaînes courtes, PPG de  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$  (Bayer), de l'ordre de grandeur de la masse molaire moyenne entre enchevêtrements ;

- PU8000 : système à chaînes longues, PPG de 8000 g.mol<sup>-1</sup> (Bayer) ;
- PU8000/1000 : réseau bimodal, 80% wt. de chaînes longues (PPG de 8000 g.mol<sup>-1</sup>, Bayer) et 20% wt. de chaînes courtes (PPG de 1000 g.mol<sup>-1</sup>, Arch Chemical).

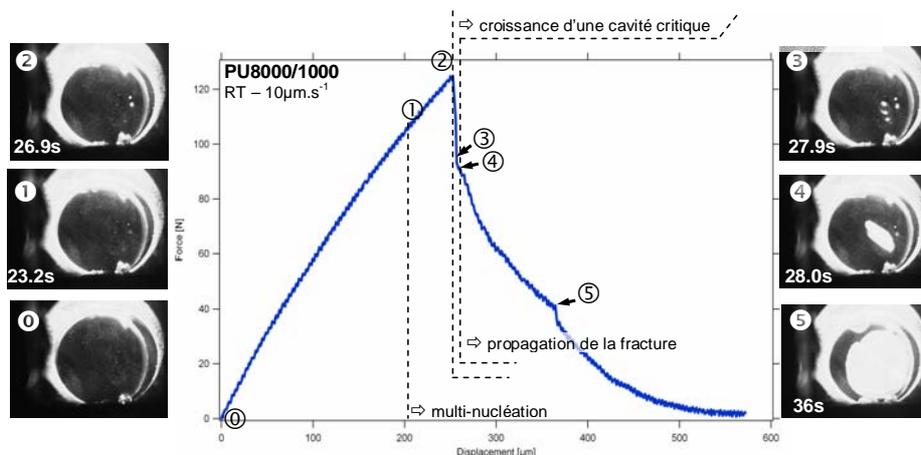


Figure 3. : Synchronisation de l'observation des mécanismes de cavitation et de la réponse mécanique. (diamètre de l'échantillon, environ 10 mm, diamètre de la sphère environ 40 mm).

Un effort particulier d'optimisation du protocole de synthèse nous a permis d'obtenir des réseaux bien contrôlés et modèles pour une stoechiométrie très proche de la valeur théorique. Un dispositif mécanique a été développé afin de visualiser et de quantifier les premiers stades de l'endommagement : la nucléation et la croissance de cavités (Fig. 3). La géométrie relativement confinée de l'échantillon (rapport  $a/h=10$ ) ainsi qu'une bonne adhérence aux parois nous permettent d'obtenir, au centre de l'échantillon, des conditions de chargement reproductibles et avec une forte composante triaxiale en tension. Les mécanismes de nucléation et croissance de cavités présentent des caractéristiques communes pour les trois systèmes : nucléation multiple de cavités stables au centre de l'échantillon (contrainte hydrostatique maximale), croissance d'une cavité critique, propagation et rupture. Néanmoins, de manière quantitative, la réponse mécanique (l'allure des courbes 'force-déplacement') ainsi que la contrainte hydrostatique maximale de cavitation ( $\sigma_c$  de l'ordre de 3.4 MPa pour PU4000 et PU8000/1000 et de 2.8 MPa pour PU8000) sont notablement affectées par l'architecture du réseau. Une analyse comparative des comportements de cavitation est menée pour les trois systèmes.

### Adhésion entre polymères semi-cristallins

[73, 34, 33]

Ces publications sont issues de la collaboration avec Liliane Léger et portent sur l'adhésion entre le polypropylène et le polyamide 6 à l'aide de copolymères formés in-situ. Elles ont été amplement décrites dans les précédents rapports d'activité. Dans les travaux relatés dans ces trois publications nous avons pu mettre en évidence le rôle de la structure du copolymère (tacticité) sur ses propriétés adhésives.

### Propriétés mécaniques des matériaux hybrides

[105]

Ce sujet sur les propriétés mécaniques des matériaux hybrides vient de démarrer dans le cadre d'une ANR en collaboration avec l'équipe de chimie du solide de Paris de Clément Sanchez et Laurence Rozes. Il sera décrit plus en détail dans la partie projets.

## 2 Polymères rigides (vitreux et semi-cristallins)

Les activités regroupées dans ce paragraphe répondent à deux objectifs complémentaires.

Le premier a un caractère fondamental : il vise, en s'appuyant sur la caractérisation de la mobilité moléculaire des chaînes, à l'établissement de relations entre structure chimique et propriétés mécaniques des polymères vitreux. L'originalité des études réalisées sur différents types de matériaux (thermoplastiques, thermodurcissables, mélanges de polymères et copolymères, hybrides organique -

inorganique) a été de clairement mettre en évidence l'influence des mouvements associés aux relaxations secondaires sur la plasticité et la ténacité des matériaux. Il en a résulté un nombre significatif d'articles sur la période 2004-2007 et la publication fin 2005 de deux gros articles de revue dans *Advances in Polymer Science*.

Un second objectif, tourné vers les applications, est de tirer profit des connaissances ainsi acquises pour répondre à des problèmes industriels sur des systèmes complexes. Quatre thèses CIFRE ont été réalisées dans cet esprit ; elles concernent : 1) les propriétés mécaniques de réseaux thermodurcissables thiouréthane à fort indice de réfraction pour applications ophtalmiques ; 2) le comportement à la rayure de réseaux époxydes chargés de nanoparticules de silice ; 3) la fissuration sous contrainte (« stress cracking ») de différentes formulations de poly(méthacrylate de méthyle) ; 4) modification de bois exotiques par introduction de polymères. Ces travaux ont donné lieu à plusieurs publications et communications et à la prise de deux brevets. L'intérêt du sujet 4) pour la fabrication d'instruments de musique à vent a été souligné dans un article de la revue « *Pour la Science* » en mai 2007.

Chercheurs extérieurs ayant collaboré à ce thème :

Pr. Fadhel Ben Cheikh Larbi (Tunis), Dr. François Derrien (Marne la Vallée), Dr. Christian Gauthier (Strasbourg), Pr. Vincent Gibiat (Toulouse), Pr. Christian G'Sell (Nancy), Pr. Hans-Henning Kausch (Lausanne), Pr. Françoise Lauprêtre (Thiais), Hamid Louaked (Mantes), Pr. Lucien Monnerie (Paris), Pr. Jean-Pierre Pascault (Villeurbanne), Dr. Christopher Plummer (Lausanne), Dr. Odile Primel (Saint-Maur), Pr. Daniel Rittel (Haïfa), Jérôme Selmer (Paris), Dr. Laurence Scodellaro (Saint-Maur).

## ***2.1 Approche fondamentale des relations entre structure chimique et propriétés mécaniques***

[120, 165, 5, 77, 130, 6, 138, 177, 92, 93, 94, 98]

### ***2.1.1 Caractéristiques de la relaxation secondaire $\beta$***

L'écriture, à la demande de H.H. Kausch, de l'article de revue « *Investigation of Solid-State Transitions in Linear and Crosslinked Amorphous Polymers* » (*Adv Polym Sci* 187, pp.35-213) nous a offert une excellente occasion de compiler, pour un grand nombre de polymères, les résultats des principales méthodes de caractérisation des relaxations secondaires : analyse mécanique dynamique, analyse diélectrique, résonance magnétique nucléaire à l'état solide et modélisation moléculaire. Ce travail a permis de distinguer sans ambiguïté les mouvements locaux de ceux présentant une certaine coopérativité et, parmi ces derniers, de faire la nuance – essentielle pour la suite de notre approche – entre coopérativité intramoléculaire et coopérativité intermoléculaire. Les mécanismes de plastification (associés à la transition vitreuse) et d'antiplastification (associés à la relaxation secondaire) ont été également rationalisés. Un résultat très général se dégage en outre de cette analyse : l'antiplastification par des petites molécules ne peut être réalisée qu'en présence de mouvements coopératifs de nature intermoléculaire, ce qui est le cas du polycarbonate, du poly(éthylène téréphtalate et des réseaux époxydes, mais pas du poly(méthacrylate de méthyle).

### ***2.1.2 Etablissement de relations structure - propriétés***

La rédaction de l'article de revue « *Deformation, Yield and Fracture of Amorphous Polymers : Relation to the Secondary Transitions* » (*Adv Polym Sci* 187, pp. 215-364) nous a permis d'aboutir à une interprétation unifiée, indépendante de la structure chimique des polymères concernés, des corrélations existant entre la mobilité moléculaire et les propriétés mécaniques (rigidité, plasticité, micro-mécanismes de déformation, ténacité).

A titre d'exemple, l'encadré 1 ci-dessous illustre la relation existant entre l'adoucissement plastique et la nature du polymère.

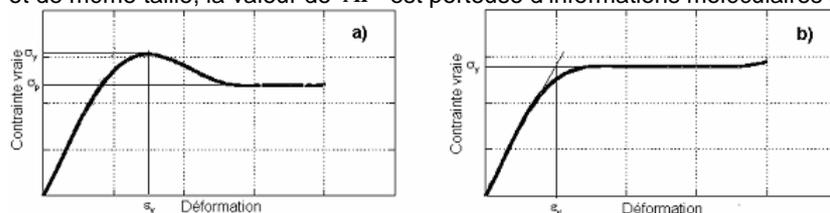
## Encadré 1

Les courbes contrainte-déformation en compression, examinées à proximité du seuil de plasticité, évoluent entre deux formes limites, marquées ou non par un adoucissement plastique  $AP$ , défini comme la différence entre les valeurs absolues de la contrainte d'écoulement plastique et de la contrainte au seuil de plasticité :

$$AP = |\sigma_y| - |\sigma_p|$$

Déterminée dans les mêmes conditions d'essai, sur des échantillons de même géométrie

et de même taille, la valeur de  $AP$  est porteuse d'informations moléculaires sur les polymères considérés.



- L'écoulement plastique, auquel correspond la contrainte  $\sigma_p$ , met nécessairement en jeu des mouvements  $\alpha$ , analogues à ceux observés à température supérieure à la température de transition vitreuse. De ce fait, on peut considérer l'écoulement plastique comme l'état de référence et directement relier la valeur de  $AP$  à celle de  $\sigma_y$ .

- Du fait des hétérogénéités existant dans la distribution des segments de chaîne au sein du polymère vitreux, il existe des sites où l'entassement des segments de chaîne est plus faible qu'ailleurs. C'est au sein de tels sites que se produisent, avec une probabilité faible, des changements conformationnels de type  $\alpha$  dès la limite de déformation élastique. Logiquement, la contrainte  $\sigma_y$ , qui représente le « prix à payer » pour effectuer les changements conformationnels de la chaîne principale au seuil de plasticité, est donc plus élevée que  $\sigma_p$ .

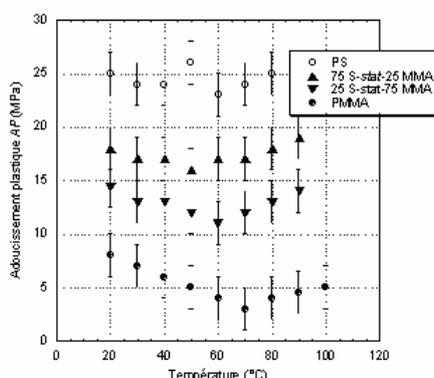
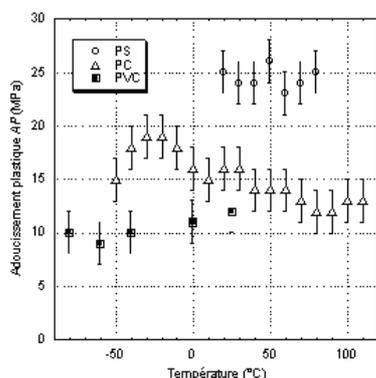
- Certains polymères présentent des relaxations  $\beta$  et  $\alpha$  proches l'une de l'autre. En ce cas, les mouvements moléculaires  $\beta$  peuvent contribuer à l'adaptation de l'environnement immédiat des unités effectuant le saut conformationnel et, par voie de conséquence, d'accroître leur probabilité de se produire à moindre coût énergétique et donc de contribuer à la diminution de  $AP$ .

Quelques exemples particuliers sont donnés ci-dessous pour illustrer ce raisonnement.

- Le polystyrène et le poly(carbonate de bisphénol-A) ne présentent pas de relaxation secondaire à proximité de la relaxation principale. Dans les deux cas,  $\sigma_y$  et, par voie de conséquence,  $AP$  prennent des valeurs élevées.

- A l'opposé, la relaxation  $\beta$  du poly(chlorure de vinyle) est proche de la relaxation  $\alpha$ . Elle met en jeu (en l'absence de chaîne latérale dans son unité de répétition) des mouvements de même nature que les mouvements  $\alpha$  mais de portée spatiale plus limitée (précurseurs  $\alpha$ ). Dans cette situation, les mouvements  $\beta$  sont très efficaces pour provoquer une réduction de la valeur de  $\sigma_y$  et, par suite, une diminution significative de  $AP$  par rapport aux cas précédents.

- Le cas du poly(méthacrylate de méthyle) est plus complexe : sa relaxation  $\beta$  combine à des effets de changements conformationnels de la chaîne principale, précurseurs des mouvements  $\alpha$ , une mobilité supplémentaire liée à la rotation des groupes latéraux ester. Ces mouvements apportent une contribution complémentaire à la diminution de  $AP$ . Cette interprétation est corroborée par le comportement de copolymères statistiques styrène – *stat* – méthacrylate de méthyle : ceux-ci présentent des valeurs de  $AP$  intermédiaires entre celles du PS et du PMMA, en suivant un ordre cohérent avec l'évolution de composition.



Selon leurs caractéristiques, les mouvements moléculaires influencent également la nature des micromécanismes de déformation (craquelures par scission de chaînes, bandes de cisaillement et craquelures par désenchevêtrement) et, dans les cas de forte coopérativité intermoléculaire, la ténacité d'une manière que la densité d'enchevêtrements ne permet pas d'expliquer.

Il convient de mentionner que les travaux doctoraux réalisés dans le cadre de notre coopération franco-tunisienne ont fourni nombre de résultats importants en termes de relations structure-propriétés, y compris dans le cas, plus complexe, de systèmes semi-cristallins.

Enfin, la collaboration déjà initiée avec Daniel Rittel (Univ. d'Haïfa) s'est poursuivie et a permis d'établir des corrélations supplémentaires entre comportement thermique sous sollicitations cycliques et mobilité moléculaire.

## **2.2 Application des concepts à des cas d'intérêt industriel**

[195, 83], [B4,B9]

### **2.2.1 Propriétés mécaniques de réseaux thermodurcissables thiouréthane à fort indice de réfraction pour applications ophtalmiques**

Dans la technologie des verres organiques, l'utilisation des polymères à haut indice de réfraction constitue une avancée intéressante pour alléger les lunettes et les rendre plus confortables. La Société Essilor International, leader mondial du secteur, s'intéresse en particulier aux réseaux thermodurcissables thiouréthane. En réponse à sa recherche de critères prédictifs simples pour formuler ces matériaux, nous avons transposé avec succès les concepts antérieurement établis dans le cadre de nos études sur les réseaux époxydes. Un brevet a été pris sur l'amélioration de la résistance au choc des verres thiouréthane.

### **2.2.2 Comportement à la rayure de réseaux époxydes**

En partenariat avec l'Institut Charles Sadron et également avec Essilor, nous avons étudié le comportement en nano-indentation et en résistance à la rayure de réseaux époxy modèles chargés ou non de nanoparticules de silice. Cette étude a été conduite dans le cadre de la thèse de Sandrine Pozzolo, co-dirigée par Antoine Chateauminois et Jean Louis Halary.

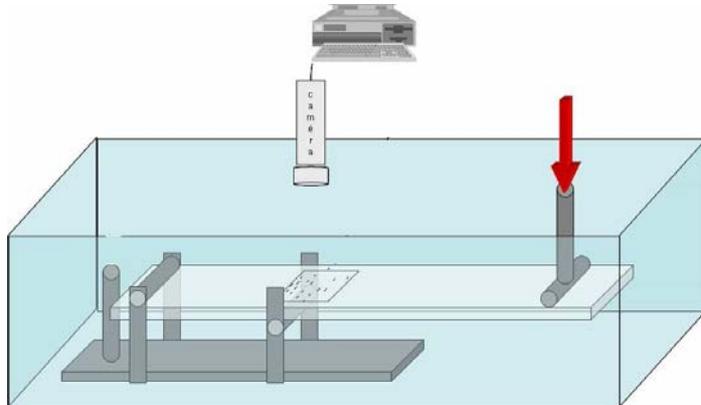
En jouant sur l'architecture des réseaux (flexibilité des mailles, densité de réticulation), nous avons préparé des films minces (4-30  $\mu\text{m}$ ) présentant des propriétés contrastées en termes de plasticité et de rupture. Le comportement à la rayure de ces films a été analysé dans des régimes d'écoulement plastique conduisant à leur fracturation. De façon étonnante, il s'est avéré que les charges critiques d'apparition des fractures dans les films non renforcés étaient fortement accrues dans le cas des réseaux les plus fragiles. La modification des modes de déformation du contact résultant de différences de comportement plastique des réseaux permet de comprendre ces observations. Nous avons ainsi montré que les conditions de rayure conduisant à l'apparition de fractures sont conditionnées par une balance complexe entre la résistance à l'écoulement plastique des films et leur ténacité. L'extension de ces approches aux vernis renforcés par des nanoparticules de silice met par ailleurs en évidence une forte sensibilité des comportements à la rayure vis-à-vis de la qualité de dispersion des charges. L'optimisation de cette dernière est cependant particulièrement délicate dans les réseaux polyépoxydes pour des raisons de stabilisation des suspensions colloïdales de silice dans les monomères. Nous avons toutefois pu montrer l'aptitude de nanoparticules à différer les conditions d'apparition de rayures plastiques sans fragilisation des revêtements.

### **2.2.3 Fissuration sous contrainte de différentes formulations de poly(méthacrylate de méthyle)**

Le phénomène de « stress cracking » (endommagement intervenant sous les effets cumulés de contraintes mécaniques et chimiques) a été étudié dans le polyméthacrylate de méthyle en partenariat avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, en réponse à un problème concret. En effet, le polyméthacrylate de méthyle coulé, largement utilisé comme matériau entrant dans la fabrication des baignoires et des receveurs de douche, tend à être remplacé par des formulations extrudées, qui se révèlent beaucoup plus sensibles à la fissuration sous contrainte en présence de produits tensioactifs de nettoyage ou de cosmétiques.

La mise en place d'un équipement original de suivi de l'endommagement (nombre et vitesse de croissance des fissures) a permis de mettre le phénomène en relation avec l'architecture du matériau (influence du taux de réticulation), sa formulation (présence de charges), le champ de contraintes résiduelles de mise en forme et l'orientation des chaînes (encadré 2).

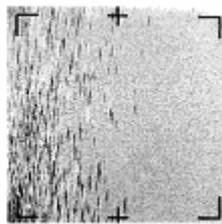
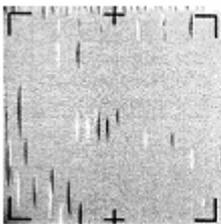
### Encadré 2



Pour un échantillon de largeur  $b$ , d'épaisseur  $e$  et de longueur utile  $L$  entre le point d'appui et le point d'application de la charge  $F$ , immergé dans un liquide de masse volumique  $\rho$ , la contrainte à une distance  $x$  du point d'appui est :

$$\sigma(x) = \frac{6F(L-x)}{be^2} - \frac{3\rho g(L-x)^2}{e}$$

Ainsi, au cours d'un même essai, l'analyse des images collectées par la caméra permet de déterminer le nombre et la vitesse de croissance des fissures sous différentes charges appliquées, fonction de la distance au point d'appui à laquelle elles apparaissent.

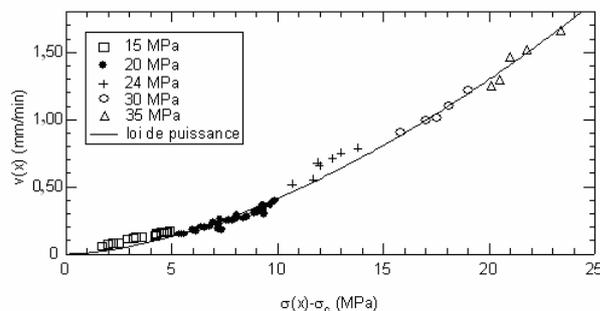


0 → x croissant

0 → x croissant

Quel que soit l'échantillon considéré, la vitesse de croissance des craquelures  $v(x)$  dépend de la contrainte appliquée selon une loi de puissance de la forme :

$$v(x) = K [\sigma(x) - \sigma_c]^n$$

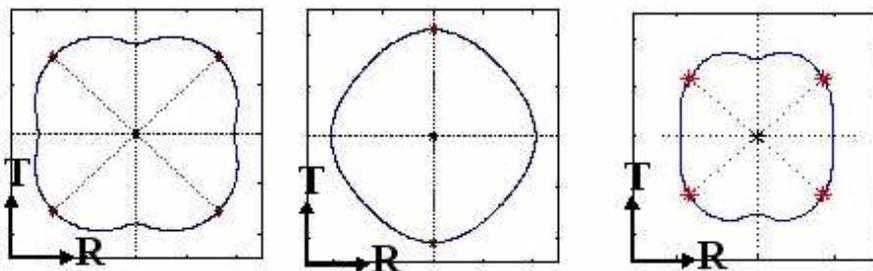
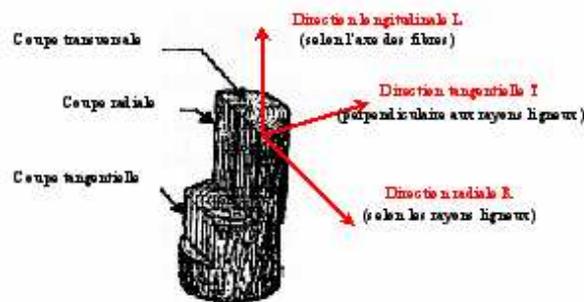


Les mesures, réalisées sur différents grades de poly(méthacrylate de méthyle) immergé dans l'isopropanol, montrent que la contrainte critique  $\sigma_c$  d'apparition des craquelures et le coefficient  $n$  de la loi de puissance gardent des valeurs constantes ; en revanche,  $K$  dépend très fortement du grade considéré et constitue, avec la densité de fissures apparues, le seul paramètre à considérer pour établir des relations entre structure et propriétés.

## 2.2.4 Modification de bois exotiques pour la fabrication d'instruments de musique à vent

Cette étude répond au souci de la Société Henri Selmer Paris, facteur de clarinettes haut de gamme, de trouver un bois de substitution pour anticiper tout problème d'approvisionnement et de qualité de l'ébène actuellement utilisé, une essence noble aux excellentes propriétés mécaniques et acoustiques après une croissance lente et un long séchage. Notre approche a consisté à modifier les caractéristiques mécaniques de bois de moindre qualité, présentant des porosités importantes et inutilisables tel quel, par imprégnation de monomères polymérisables. L'expérience antérieurement acquise au Laboratoire dans le cas des réseaux époxy-amine nous a permis d'optimiser le choix des monomères. La pénétration des réactifs en bonnes proportions dans les pores du bois une fois maîtrisée, une élévation de température provoque la formation in situ d'un réseau tridimensionnel de polymère. L'ensemble du processus d'élaboration des bois de substitution a donné lieu à une prise de brevet. La caractérisation ultrasonore des propriétés mécaniques du matériau obtenu, réalisée dans le Laboratoire de Vincent Gibiat (Université Paul Sabatier de Toulouse), a révélé qu'en jouant sur la composition des résines, il est possible de modifier à volonté la forme de la courbe donnant les vitesses radiale et tangentielle des ondes acoustiques dans le bois jusqu'à reproduire exactement celle de l'ébène (encadré 3). Les musiciens ayant testé en aveugle les clarinettes prototypes confectionnées en bois modifié les ont classées au même niveau de qualité que celles en ébène.

Encadré 3



Dans une pièce de bois, matériau orthotrope, dont les fibres sont orientées vers l'arrière, la courbe donnée par la vitesse du son radiale en abscisse et la vitesse tangentielle en ordonnée a une forme caractéristique du comportement acoustique, elle traduit l'influence des valeurs des constantes élastiques du matériau. En introduisant un polymère rigide dans les pores d'un bois bon marché, la réponse acoustique de l'ébène peut être imitée

## Activités de la plateforme de rhéologie

Permanents : Guylaine DUCOURET, Sandrine MARIOT

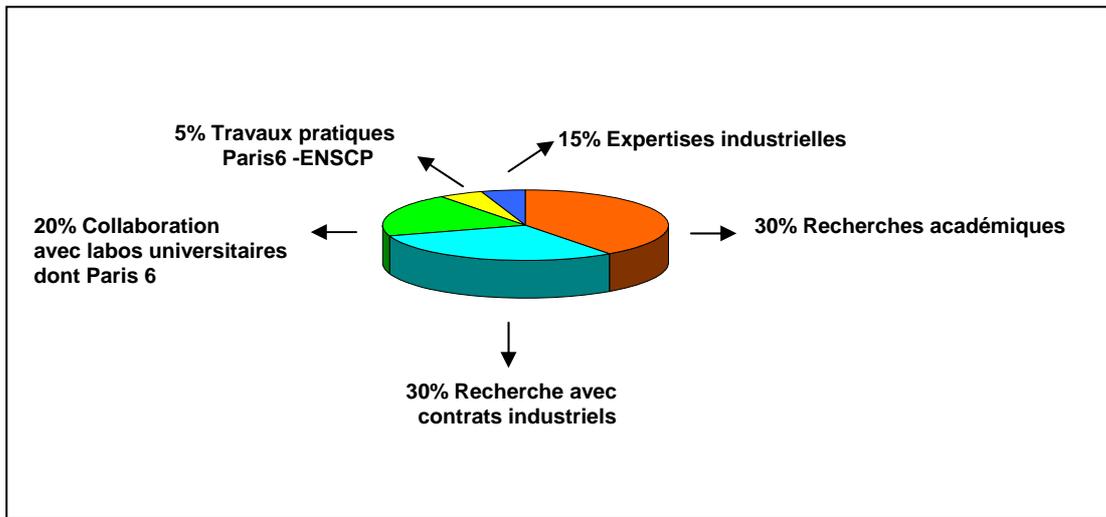
*La Plateforme Rhéologie de l'UMR7615 est commune à la l'Institut des matériaux de Paris Centre et à la Fédération Dynamique des Systèmes Complexes hors-équilibre de l'Université Pierre et Marie Curie, pour toute caractérisation mécanique de solides et de liquides. Cette plateforme est équipée de huit rhéomètres, d'un viscosimètre capillaire, d'un analyseur thermomécanique et de cinq machines de traction (cf. tableau). La diversité de notre équipement permet de caractériser une très large gamme de matériaux allant des formulations très fluides aux matériaux très rigides en passant par des gels mous, fluides à seuil, suspensions colloïdales plus ou moins concentrées, des pâtes, des matériaux granulaires ainsi que des élastomères renforcés...*

Appareils	Types
Viscosimètre capillaire à dilution automatique	Schott AVS360
Rhéomètre pour formulations très fluides	Low-Shear 30
Rhéomètres à contrainte imposée	Carri-med CSR TA Instruments AR1000 Haake RS600 Anton Paar MCR501
Rhéomètres à déformation imposée	Rhéométric RFS II Rhéométric RDA II TA Instruments ARES
Analyseur thermomécanique	TA Instruments Q800
Machines de traction	Zwick HC25 Inston 5565 MTS 831 MTS 810 (2 machines)

*Notre priorité est d'offrir aux chercheurs intéressés des capacités de mesures rhéologiques les plus larges possibles. Cela implique de maintenir performant le parc d'instruments. La maintenance, l'évolution de cette instrumentation de même que le renouvellement des machines les plus anciennes nécessitent un budget conséquent qui est pris en charge par le laboratoire avec des cofinancements des deux fédérations partenaires d'une part l'Institut des Matériaux (PPF- 120K€ pour la période 2003-2009) et autre part la Fédération Dynamique des Système Complexes Hors Equilibre (Fonds propres- 15 K€ pour 2007). Les doctorants et les stagiaires sont formés à l'utilisation des appareils afin de garantir la fiabilité des résultats et une bonne utilisation des appareils.*

*L'activité très diversifiée de la plateforme se partage comme l'indique le schéma ci-dessous :*

- Des projets de recherche académique dans le cadre de thèses financées par la Ministère de la Recherche et plus récemment par l'Agence Nationale de la Recherche,*
- Des collaborations industrielles avec des grands groupes mais aussi des petites entreprises. Ces collaborations ont également lieu dans le cadre de thèses et de stages post-doctoraux mais sont parfois ponctuelles.*
- Des collaborations universitaires dont trois sont brièvement décrites ci-dessous.*
- Guylaine Ducouret assure des expertises industrielles sur des systèmes très variés et intervient dans les enseignements de travaux pratiques de rhéologie de Master2 « Fluides complexes » de Paris 6 et dans le cadre des TP projets de 2<sup>e</sup> année de l'ENSCP.*

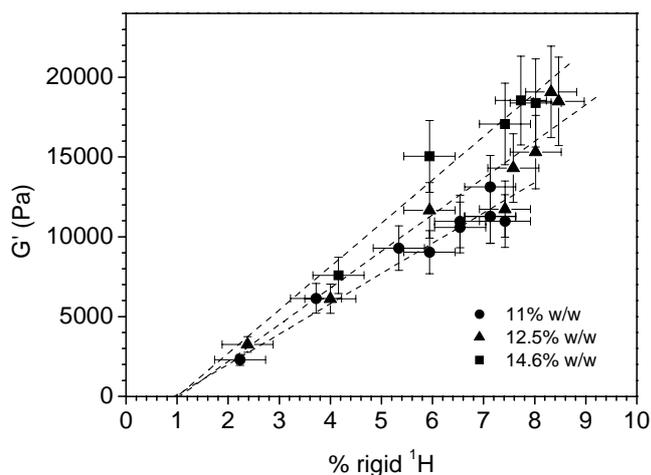


### Trois exemples de collaborations universitaires

*Collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères - UMR 7610 – Paris : Etude du comportement rhéologique d'urées bi-substituées en solvant apolaire*  
[167]

Cette étude, qui a été initiée en 2001 à la fin de la thèse de Frédéric Lortie, s'est poursuivie dans le cadre de la thèse de Thomas Pinault (soutenance en 2008). Les monomères de bi-urées qui s'auto-associent par des liaisons hydrogène pour former des assemblages supramoléculaires présentent un comportement rhéologique original similaire à celui des micelles géantes. Grâce à des molécules *poisons*, il est possible de contrôler leur viscoélasticité en limitant la croissance des assemblages.

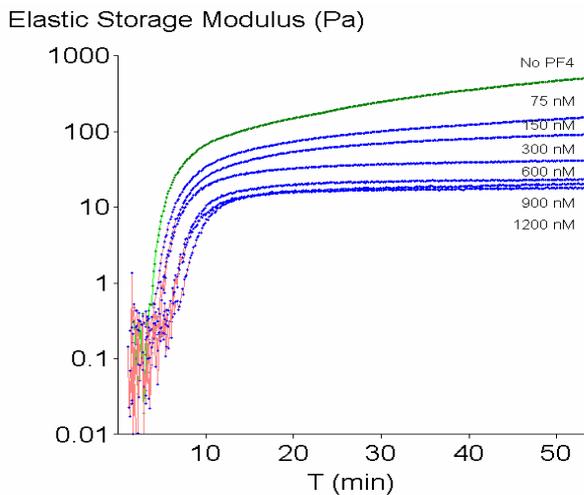
*Collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Polymères - UMR 7581 - Thiais et l'Université Federico II de Naples-Italie- : Etude des propriétés rhéologiques de gels d'alcool polyvinylique (PVA)*  
[100]



*Corrélation entre le module élastique de gels de PVA et le pourcentage de protons engagés dans des cristallites mesuré par RMN, à différentes concentrations*

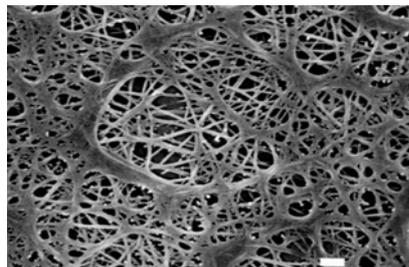
Le travail de thèse de Rosa Ricciardi, dans le cadre d'un projet européen, a permis une meilleure connaissance de l'effet de la cristallinité et de la séparation de phase dans la formation d'hydrogels d'alcool polyvinylique soumis à des cycles de congélation et décongélation. L'influence de ces paramètres sur leur comportement rhéologique a été mise en évidence. Le gel se structure dès le premier cycle de congélation/décongélation. L'itération des cycles stabilise et renforce l'élasticité des gels. De plus l'étude rhéologique a permis de mettre au point un protocole de déshydratation/réhydratation de gels frais permettant de préserver leurs propriétés.

*Collaboration avec le laboratoire U765 de l'INSERM - Université Paris Descartes: Etude de l'élasticité du sang coagulé en présence de facteur 4 plaquettaire (PF4)*  
[156]

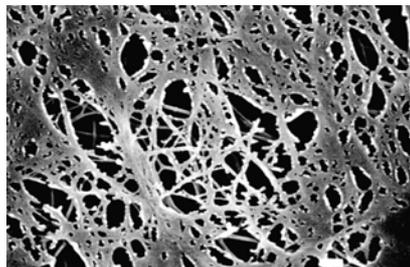


*La présence du facteur PF4 diminue l'élasticité du réseau de fibrine*

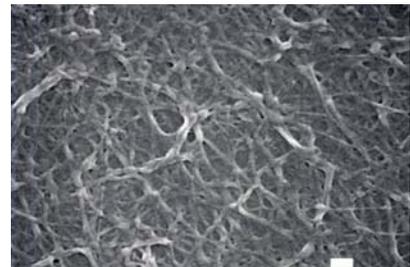
Cette étude originale et prometteuse se situe dans le cadre de la recherche médicale sur la thrombose. Cette maladie qui apparaît lors de la formation d'un caillot dans une veine ou une artère est susceptible d'entraîner des complications graves tels qu'une embolie pulmonaire ou un accident vasculaire cérébral. Cette étude a montré que l'élasticité du caillot formé par la polymérisation de la fibrine est fortement influencée par la concentration en PF4 libéré au voisinage des plaquettes. En altérant la polymérisation de la fibrine, le facteur 4 plaquettaire modifie également la porosité du caillot. Les propriétés rhéologiques ont été corrélées à une étude par microscopie électronique et une étude de la turbidité.



*Sans PF4*



*PF4 100 nM*



*PF4 600 nM*

*Clichés de microscopie électronique montrant l'influence du PF4 sur la structure du réseau de fibrine (le trait blanc = 1 μm)*



## Publications et Chapitres dans les Ouvrages

1. Aging Processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspension.  
M. Bellour, A. Knaebel, J.L. Harden, F. Lequeux et J. Munch, *Physical Review Letters E*, 2003, **67**, p. 031405-1-031405-8.
2. Filled elastomers: Determination by mid- and near-infrared spectroscopy, of the rubber dimensions in the unstretched state and under uniaxial extension.  
L. Bokobza et O. Rapaport, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **87**, p. 1204.
3. On the Mechanisms of Abrasive Wear of Polyamide Fibres.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, P. Kapsa, A. Chateauinois, F. Bouquerel et G. Robert, *Wear*, 2003, **255**, p. 751-757.
4. Elastic modulus of polymer nanotubes measured by resonant contact AFM.  
S. Cuenot, C. Fretigny, S. Dumoustier-Champagne et B. Nysten, *J. Appl. Phys.*, 2003, **95**, p. 5650-5655.
5. Effects of molecular interactions on the viscoelastic and plastic behavior of plasticized poly(vinyl chloride).  
A. Dubault, L. Bokobza, E. Gandin et J.L. Halary, *Polymer International*, 2003, **52**, p. 1108.
6. Thermal and Mechanical Behavior of Amorphous and Semi-crystalline Poly(vinylidene Fluoride)/poly(Methylmethacrylate) Blends.  
J. Jarray, F. Ben Cheikh Larbi, F. Vanhulle, A. Dubault et J.L. Halary, *Macromol. Sym*, 2003, **198**, p. 103-116.
7. Thickness Decrease of a Grafted Polyelectrolyte Membrane Exposed to Shear Flow.  
D. Kaneko, T. Narita, J. Gong, Y. Osada, J. Ando, K. Yamamoto, S. Ohinishi et V.V. Yaminsky, *J. Polym. Sci. B*, 2003, **41**, p. 2808-2815.
8. Fretting Wear Behaviour of Glassy Polymers with Improved Toughness.  
F. Lamethe, P. Sergot, B.J. Briscoe et A. Chateauinois, *Wear*, 2003, **255**, p. 758-765.
9. Straining Mechanisms In Silica-Filled Elastomers Observed By Atomic Force Microscopy. From Macroscopic Stretching To Nanoscale Strainfield.  
A. Lapra, F. Clement, L. Bokobza et L. Monnerie, *Rubber Chemistry and Technology*, 2003, **76**, p. 60.
10. A new oil-associative polymer for stabilizing inverse emulsions: strategy, synthesis, and physicochemical properties.  
F. Michaut, P. Hebraud, F. Lafuma et P. Perrin, *Langmuir*, 2003, **19**, p. 10086.
11. Amphipols: Novel Surfactants for membrane Biology Research.  
J.L. Popot, E.A. Berry, D. Charvolin, C. Creuzenet, C. Ebel, D. Engelman, M. Flotenmeyer, F. Guisti, Y. Gohon, P. Herve, Q. Hong, H.G. Khorana, J.H. Lakey, K. Leonard, H.A. Shuman, P. Timmins, C. Tribet, D. Warschawski, F. Zito et M. Zoonens, *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2003, **60**, p. janv-16.
12. Solvent and temperature effects on chains conformations in interfaces of polymers grafted on silica.  
T. Tajouri, H. Bouchriha et H. Hommel, *Polymer*, 2003, **44**, p. 6825-6833.
13. A Biomimetic Mobility Assay provides Insight into the Mechanism of Actin-Based Mobility.  
S. Wiesner, E. Helfer, D. Didry, G. Ducouret, F. Lafuma, M.F. Carlier et D. Pantaloni, *The Journal of Cell Biology*, 2003, **160**, p. 3.
14. Thermally Induced Gelation of poly(acrylamide) Grafted with Poly(N-isopropylacrylamide): A Small-Angle Neutron Scattering study.  
V. Barbier, M. Herve, J. Sudor, A. Brulet, D. Hourdet et J.L. Viovy, *Macromolecules*, 2004, **37**, p. 5682-5691.
15. Depth Sensing and Dissipation in Tapping Mode Atomic Force Microscopy.  
H. Bodiguel, H. Montes et C. Fretigny, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, p. 2529-2535.
16. Reinforcement of elastomeric networks by fillers.  
L. Bokobza, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, **289**, p. 607.
17. FIBRE reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly(hydroxyethyl acrylate) (PHEA).  
L. Bokobza, A. Burr, G. Garnaud, M.Y. Perrin et S. Pagnotta, *Polymer International*, 2004, **53**, p. 1060.
18. Application of Vibrational Spectroscopy for the Analysis of Polymer Composites.  
L. Bokobza, *Macromol. Symp.*, 2004, **205**, p. 61.
19. Elastomeric composites: 1. Silicone composites.  
L. Bokobza, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **93**, p. 2095.
20. Renforcement des élastomères par des particules minérales.  
L. Bokobza, *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2004, **14**, p. 237.

21. Abrasive Wear Micromechanisms of Oriented Polymers.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, P. Kapsa, A. Chateauminois et G. Robert, *Polymer*, 2004, **45**, p. 2729-2736.
22. Adhesion promotion between a homopolymer probe and a glass substrate coated with a block copolymer monolayer.  
A.C. Costa, A. Chiche, Vlcek, C. Creton et R.J. Composto, *Polymer*, 2004, **45**, p. 4445-4451.
23. Surface effects on the measured elastic modulus of nanotubes.  
S. Cuenot, C. Fretigny, S. Dumoustier-Champagne et B. Nysten, *Phys.Rev. B*, 2004, **69**, p. 165410.
24. Experimental and Self-Consistent-Field theoretical Study of Styrene Block Copolymer Self-Adhesive Materials.  
K.C. Daoulas, D.N. Theodorou, A. Roos et C. Creton, *Macromolecules*, 2004, **37**, p. 5093-5109.
25. Surface energy effects for cavity growth and nucleation in an incompressible neo-Hookean material-modeling and experiment.  
J. Dollhofer, A. Chiche, V. Muralidharan, C. Creton et C.Y. Hui, *International Journal of Solids and Structures*, 2004, **41**, p. 6111-6127.
26. Les microscopies à champs de force.  
C. Fretigny, in *Les nanosciences, nanotechnologies et nanophysique*. 2004, Belin coll. Echelles.
27. Measurements of the viscoelastic moduli of an acrylate polymer in bulk and film form using a contact method.  
E. Gacoin, A. Chateauminois et C. Fretigny, *Polymer*, 2004, **45**, p. 3789-3796.
28. Microscopic Physical Basis of the Poromechanical Behaviour of Cement-Based Materials.  
A. Gmira, M. Zabat, R.J.M. Pellenq et H. Van Damme, *Materials and Structures / Concrete Science and Engineering*, 2004, **37**, p. 3-14.
29. Partial specific volume and solvent interactions of amphipol A8-35.  
Y. Gohon, G. Pavlov, Timmins, C. Tribet, J.L. Popot et C. Ebel, *Anal. Biochem.*, 2004, **334**, p. 318-334.
30. Evaluation of the surface properties of dextran-coated poly(isobutylcyanoacrylate) nanoparticles by spin-labeling coupled with electron resonance spectroscopy.  
H. Hommel, C. Chauvierre, D. Vauthier et H. Labarre, *Colloid Polym. Sci.*, 2004, **282**, p. 1016 – 1025.
31. Organic layers coating mineral particles.  
H. Hommel, H. Van Damme et A. Legrand, *Annales de Chimie : Sciences des matériaux*, 2004, **29**, p. 67-82.
32. Measuring interfacial adhesion between a soft viscoelastic layer and a rigid surface using a probe method.  
G. Josse, P. Sergot, C. Creton et M. Dorget, *The Journal of Adhesion*, 2004, **80**, p. 87-118.
33. Crystalline Orientation and Adhesion at Polypropylene/Polyamide 6 Interfaces comptabilized with syndiotactic Polypropylene-Polyamide 6 Diblock Copolymers.  
C. Laurens, R. Ober, C. Creton et L. Léger, *Macromolecules*, 2004, **27**, p. 6806-6813.
34. Adhesion Promotion Mechanisms at isotactic polypropylene/polyamide 6 interfaces: Role of the Copolymer Architecture.  
C. Laurens, R. Ober, C. Creton et L. Léger, *Macromolecules*, 2004, **27**, p. 6814-6822.
35. Complexation between a Hydrophobically Modified Chitosan and Cyclodextrin Homodimers Singly or Doubly Connected through their Primary Sides: Effects of their molecular Architecture on the Polymer Properties in Solution.  
T. Lecourt, Sinay, C. Chassenieux, M. Rinaudo et R. Auzely-Velty, *Macromolecules*, 2004, **37**, p. 4635-4642.
36. Subcritical Failure of Soft Acrylic Adhesives under Tensile Stress.  
A. Lindner, T. Maevis, R. Brummer, B. Luhmann et C. Creton, *Langmuir*, 2004, **20**, p. 9156-9169.
37. Gelation, Shear-Thinning and Shear-Thickening in Cement Slurries.  
D. Lootens, P. Hébraud, E. Lécolier et H. Van Damme, *Oil and Gas Science and Engineering*, 2004, **59**, p. 31-40.
38. Dynamical Heterogeneities in density Fluctuations of Condensed Matter.  
J. Lopez-Rios, M. Billangeon et F. Lequeux, *Journal of Statistical Mechanics-Theory and Experiment*, 2004, **P08003**, p. 01-nov.
39. Coexistence of Spheres and Rods in Micellar Solution of Dodecyldimethylamine Oxide.  
R. Majhi, L. Dubin, X. Feng, X. Guo, F.A.M. Leermakers et C. Tribet, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, p. 5980-5988.
40. Adsorption and heterocoagulation of non ionic surfactants and latex particles on cement hydrates.  
F. Merlin, H. Guitouni, H. Mouhoubi, S. Mariot, F. Vallee et H. Van Damme, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2004,

- 281**, p. 1-10.
41. Interface Composition of Multiple Emulsions : Rheology as a Probe.  
F. Michaut, P. Perrin et P. Hébraud, *Langmuir*, 2004, **20**, p. 8576.
  42. Microrheology of Chemically Crosslinked Polymer Gels by Diffusing-Wave Spectroscopy.  
T. Narita, A. Knaebel, J. Munch, M. Zrnyi et S.J. Candau, *Macromol.Sym*, 2004, **207**, p. 117-30.
  43. Dynamics of Concentrated Colloidal Suspensions during Drying - Aging, Rejuvenation and Overaging.  
T. Narita, C. Beauvais, P. Hébraud et F. Lequeux, *Eur. Phys. J. E*, 2004, **14**, p. 287-292.
  44. Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials.  
R.J.M. Pellenq et H. Van Damme, *MRS Bulletin*, 2004, **5**, p. 319-323.
  45. Block Copolymers Nanoparticles.  
S. Pensec, D. Portinha, L. Bouteiller et C. Chassenieux, in *Dekker Encyclopedia of Nanosciences and Nanotechnology*, J.A. Schwartz, J.A., Contescu, C.I. et Putyera, A., Editors. 2004.
  46. Contact area between a viscoelastic solid and a hard randomly rough, substrate.  
B.N.J. Persson, O. Albohr, C. Creton et V. Peveri, *Journal of Chemical Physics*, 2004, **120**, p. 8779-8793.
  47. Influence of Preparation Conditions on the Self-Assembly by Stereocomplexation of Polylactide Containing Diblock Copolymers.  
D. Portinha, L. Bouteiller, S. Pensec, A. Richez et C. Chassenieux, *Macromolecules*, 2004, **37**, p. 3401-3406.
  48. Linear Viscoelasticity and Non-linear Elasticity of Block Copolymer Blends Used as Soft Adhesives.  
A. Roos et C. Creton, *Macromol. Sym*, 2004, **214**, p. 147-156.
  49. Weak polyelectrolyte multilayers formation studied by spin labelling.  
R. Schach, H. Hommel, H. Van Damme, P. Dejardin et C. Amsterdamsky, *Langmuir*, 2004, **20**, p. 3173-3179.
  50. Construction materials: from innovation to conservation.  
K. Scrivener et H. Van Damme, *MRS Bulletin*, 2004, **5**, p. 308-310.
  51. Deformation Behavior of thin, Compliant Layers Under tensile Loading Conditions.  
K.R. Shull et C. Creton, *Journal of Polymer Science -Part B: Polymer Physics*, 2004, **42**, p. 4023-4043.
  52. Assessing the effect of latex particle size and distribution on the rheological and adhesive properties of model waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives films.  
M.D. Amaral, A. Roos, J.M. Asua et C. Creton, *Journal of Colloidal and Interface Science*, 2005, **281**, p. 325-338.
  53. Interfacial properties in solid-stabilized emulsions.  
S. Arditty, V. Schmitt, F. Lequeux et F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. B*, 2005, **44**, p. 381-383.
  54. Fracture of Brittle Polymers within Sliding Contacts.  
M.C. Baietto-Dubourg et A. Chateauminois, in *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II*, Kaush, H.H., Editor. 2005, Springer: Heidelberg (Allemagne), p. 153-193.
  55. Subdiffusion and Dynamical Heterogeneities in a Lattice Glass Model.  
E. Bertin, J. Bouchaud et F. Lequeux, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, p. 015702-1-4.
  56. Effects of protein-polyelectrolyte affinity and polyelectrolyte molecular weight on dynamic properties of BSAPDADMAC coacervates.  
H. Bohidar, L. Dubin, Mahji, C. Tribet et W. Jaeger, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, p. 1573-1585.
  57. Reinforcement of natural rubber: use of in-situ generated silicas and nanofibres of sepiolite.  
L. Bokobza et J. Chauvin, *Polymer*, 2005, **46**, p. 4144.
  58. Spectroscopic Investigations of Polymer Nanocomposites.  
L. Bokobza, A.L. Dio, V. Fournier, J.B. Minne et J.L. Bruneel, *Macromolar Symposia*, 2005, **230**, p. 87.
  59. Infrared Analysis of Elastomeric Composites under Uniaxial Extension.  
L. Bokobza, *Macromol.Symp.*, 2005, **220**, p. 45.
  60. Nouveaux développements dans le renforcement des élastomères.  
L. Bokobza, *Les Echos de la Recherche Française*, 2005, **3**.
  61. Characterization and Properties of Hairy Latex.  
P. Borget, F. Lafuma et C. Bonnet-Gonnet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **285**(1), p. 136-145.
  62. Interaction of Hairy Latex Particles with Cationic Copolymers.  
P. Borget, F. Lafuma et C. Bonnet-Gonnet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **284**(2), p. 560-570.
  63. Microstructural Characterization and Behaviour in Different Salt Solutions of Polymethacrylate-g-PEO

- Comb Polymer.  
P. Borget, L. Galmiche, J.F. Le Meins et F. Lafuma, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **1-3**, p. 173-182.
64. Control of the Reversible Shear-Induced Gelation and Amphiphile Polymers through Their Chemical Structures.  
A. Cadix, C. Chassenieux, F. Lafuma et F. Lequeux, *Macromolecules*, 2005, **38**, p. 527-536.
65. Nanoscratch and friction: An innovative approach to understand the tribological behaviour of poly(amide) fibres.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, A. Tonck, P. Kapsa et A. Chateauinois, *Tribology International*, 2005, **39**, p. 62-69.
66. Nanoscale mechanical characterization of polymeric fibres.  
J. Cayer-Barrioz, A. Tonck, D. Mazuyer, P. Kapsa et A. Chateauinois, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2005, **43**, p. 264-275.
67. In situ analysis of the fragmentation of polystyrene films within sliding contacts.  
A. Chateauinois, M.C. Dubourg et C. Gauthier, *Tribology International*, 2005, **38**, p. 931-942.
68. Cultivation of Endothelial Cells on Adhesive Protein-Free Synthetic Polymer Gels.  
Y.M. Chen, N. Shiraiishi, H. Satokawa, A. Kakugo, T. Narita, J. Gong, Y. Osada, K. Yamamoto et J. Ando, *Biomaterials*, 2005, **26**, p. 4588-4596.
69. Cavity Growth in Soft Adhesives.  
A. Chiche et C. Creton, *Eur. Phys. J. E*, 2005, **17**, p. 389-401.
70. Investigation of the Payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. Part I: Experimental results.  
F. Clément, L. Bokobza et L. Monnerie, *Rubber Chemistry and Technology*, 2005, **78**, p. 211.
71. Investigation of the Payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. Part II: Test of quantitative models.  
F. Clément, L. Bokobza et L. Monnerie, *Rubber Chemistry and Technology*, 2005, **78**, p. 232.
72. Hydrophobically Modified Dimethylacrylamide Synthesis and Rheological Behavior.  
S.L. Cram, H.R. Brown, G.M. Spinks, D. Hourdet et C. Creton, *Macromolecules*, 2005, **38**, p. 2981-2989.
73. Mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture de joints collés.  
C. Creton, *Mécanique & Industries*, 2005, **6**, p. 37-43.
74. Effect of the diblock content on the adhesive and deformation properties of PSAs based on styrenic block copolymers.  
C. Creton, A. Roos et A. Chiche, in *Adhesion: Current Research and Applications*, Possart, W.G., Editor. 2005, Wiley-VCH.
75. Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles.  
L. Dewimille, B. Bresson et L. Bokobza, *Polymer*, 2005, **46**, p. 4135.
76. Anomalous Counterion Condensation in Salt-Free Hydrophobic Polyelectrolyte Solutions : Osmotic pressure Measurements.  
W. Essafi, F. Lafuma, D. Baigl et W. C.E., *EuroPhys. Letters*, 2005, **71**(6), p. 938-944.
77. Structural study of semi-crystalline blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate) by means of linear correlation and interface distribution functions.  
M. Fatnassi, F. Ben Cheikh Larbi, A. Dubault et J.L. Halary, *e-Polymers*, 2005, **56**, p. janv-17.
78. Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites.  
D. Fragiadakis, P. Pissis et L. Bokobza, *Polymer*, 2005, **46**, p. 6001.
79. Flocculation, deflocculation and ions migration in latex suspensions.  
D.Z. Gunes, J. Munch, M. Dorget, A. Knaebel et F. Lequeux, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **286**, p. 564-572.
80. Concentrated suspensions under flow: shear-thickening and jamming.  
P. Hébraud et D. Lootens, *Modern Physics Letters B*, 2005, **19**, p. 613-624.
81. Thermoreversible behaviour of associating polymer solution: thermothinning versus thermothickening.  
D. Hourdet, J. Gadgil, K. Podhajecka, M.V. Badiger, A. Brulet et Wadgaonkar, *Macromolecules*, 2005, **38**, p. 8512-8521.
82. Synthesis and swelling behaviour of hydrophobically modified responsive polymers in dilute aqueous solutions.  
N. Iyer, D. Hourdet, M.V. Badiger, C. Chassenieux, P. Perrin et Wadgaonkar, *Polymer*, 2005, **46**, p. 12190-

- 12199.
83. Characterization, structural transitions and properties of a tightly crosslinked polythiouretane network for optical applications.  
B. Jaffrenou, N. Droger, F. Mechin, J.L. Halary et J.P. Pascault, *e-Polymers*, 2005, **82**, p. janv-19.
  84. Aging of a colloidal glass under a periodic shear.  
S. Kaloun, M. Skouri, A. Knabeal, J. Munch et P. Hebraud, *Physical Review E*, 2005, **72**, p. 011401-1-5.
  85. Reversible light-triggered control of emulsion type and stability.  
S. Khoukh, P. Perrin, F. Bes de Berc et C. Tribet, *Chem. Phys. Chem*, 2005, **6**, p. 2009-2012.
  86. Inversion ou déstabilisation d'émulsions à l'aide d'émulsifiants photo-stimilables.  
S. Khoukh, P. Perrin et C. Tribet, *Les cahiers de formulation*,. *Formulation cosmétique, matières premières, concepts et procédés innovants*, 2005, **12**, p. 41-48.
  87. Magnetic Force Probe for Nanoscale Biomolecules.  
A. Koenig, P. Hebraud, C. Gosse, R. Dreyfus, J. Baudry, E. Bertrand et J. Bibette, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, p. 128301-1-4.
  88. Physico-chemical characterization of polysaccharide-coated nanoparticles.  
C. Lemarchand, R. Gref, S. Lesieur, H. Hommel, B. Vacher, A. Besheer, K. Maeder et P. Couvreur, *Journal of Controlled Release*, 2005, **108**, p. 97-111.
  89. Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires.  
H. Lombois-Burger, D. Lootens, J.L. Halary, P. Hébraud, P. Colombet, E. Lécolier et H. Van Damme, *Rhéologie*, 2005, **7**, p. 11-21.
  90. Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles.  
D. Lootens, H. Van Damme, Y. Hemar et P. Hebraud, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, p. 268302-1-4.
  91. DNA bundle formation induced by cationic surfactants.  
D. Mc Loughlin, M. Delsanti, C. Tribet et D. Langevin, *EuroPhys. Letters*, 2005, **69**, p. 461-467.
  92. Hysteretic thermal behavior of amorphous semi-aromatic polyamides.  
S. Moisa, G. Landsberg, D. Rittel et J.L. Halary, *Polymer*, 2005, **46**, p. 11870-11875.
  93. Deformation, Yield and fracture of Amorphous Polymers: Relation to the Secondary Transitions.  
L. Monnerie, J.L. Halary et H.H. Kaush, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **187**, p. 215-364.
  94. Investigation of Solid-State Transitions in Linear and Crosslinked Amorphous Polymers.  
L. Monnerie, F. Laupretre et J.L. Halary, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **187**, p. 35-213.
  95. Machine Compliance and Hardening Effects on Cavity Growth in Soft Adhesives.  
P. Muralidharan, C.Y. Hui, J. Dollhofer, C. Creton et Y.Y. Lin, *Int. J. Adh. Adh.*, 2005, **26**, p. 117-124.
  96. Effects of the rate of evaporation and film thickness on nonuniform drying of film-forming concentrated colloidal suspensions.  
T. Narita, P. Hebraud et F. Lequeux, *Eur. Phys. J. E.*, 2005, **17**, p. 69-76.
  97. Slow flows of yield stress fluids: Complex spatiotemporal behaviour with a simple elastoplastic model.  
G. Picard, A. Ajdari, F. Lequeux et L. Bocquet, *Physical Review E*, 2005, **71**, p. 010501-1-4.
  98. Differences in mechanical behaviour between alternating and random styrene methyl methacrylate copolymers.  
D. Rana, H. Mounach, J.L. Halary et L. Monnerie, *J. Materials Science*, 2005, **40**, p. 943-953.
  99. Adhesion between Chemically Heterogeneous Switchable Polymeric Brushes and an Elastomeric Adhesive.  
H. Retsofs, G. Gorodyska, A. Kiriya, M. Stamm et C. Creton, *Langmuir*, 2005, **21**, p. 7722-7725.
  100. Short Time Dynamics of Solvent Molecules and Supramolecular Organization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Obtained by Freeze/Thaw Techniques.  
R. Ricciardi, G. D'Errico, F. Auriemma, G. Ducouret, A.M. Tedeschi, C. De Rosa, F. Laupretre et F. Lafuma, *Macromolecules*, 2005, **38**, p. 6629-6639.
  101. A Statistical Method for the Prediction of the Loop Tack and the Peel of PSA's from Probe Test Measurements.  
I. Rivals, L. Personnaz, C. Creton, F. Simal, A. Roos et Vaness, *Meas. Sci. Tech.*, 2005, **16**, p. 2020-2029.
  102. Microscopie à force atomique (AFM).  
J.C. Rival et C. Fretigny, *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2005, **R 1 394**, p. 1-18.
  103. Effect of the presence of Diblock Copolymer on the Non Linear Elastic and Viscoelastic Properties of Elastomeric Triblock Copolymers.  
A. Roos et C. Creton, *Macromolecules*, 2005, **38**, p. 7807-7818.
  104. An experimental and mesoscopic lattice simulation study of styrene-butadiene latex-cement composites properties.

- O. Rozenbaum, R.J.M. Pellenq et H. Van Damme, *Materials and Structures*, 2005, **38**, p. 467-478.
105. Reinforcement of polystyrene by covalently bonded oxo-titanium clusters.  
L. Rozes, G. Fornasieri, S. Trabelsi, C. Creton, N.E. Zafeiropoulos, M. Stamm et C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 2005, **33**, p. 127-135.
106. Crackling of a coagulating suspension.  
R. Sarcia et P. Hebraud, *Physical Review E*, 2005, **72**, p. 011402-1-5.
107. Synthesis by RAFT of Amphiphile Block and Comblike cationic Copolymers and their Use in Emulsion Polymerization for the Electrosteric Stabilization of Latexes.  
M. Save, M. Manguian, C. Chassenieux et B. Charleux, *Macromolecules*, 2005, **38**, p. 280-289.
108. Hydrophobically Modified poly(acrylic acid) Using 3-Pentadecylcyclohexylamine : synthesis and Rheology.  
A.S. Shedje, A.K. Lele, Wadgaonkar, D. Hourdet, P. Perrin, C. Chassenieux et M.V. Badiger, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, p. 464-472.
109. Investigation of the shear failure mechanisms of pressure sensitive adhesives.  
F. Sosson, A. Chateauinois et C. Creton, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, **43**, p. 3316-3330.
110. Association of Octyl-Modified Poly(acrylic acid) onto Unilamellar Vesicles of Lipids and Kinetics of Vesicle Disruption.  
F. Vial, S. Rhabi et C. Tribet, *Langmuir*, 2005, **21**, p. 853-862.
111. Les Microscopies à Sonde Locale.  
L. Aigouy, Y. Dewilde et C. Fretigny, 2006, Belin Collection Echelles.
112. Scanning Near-Field Optical Microscope working with a CdSe/ZnS.  
L. Aigouy, B. Samson, G. Julie, V. Mathet, N. Lequeux, C.N. Allen, H. Diaf et B. Dubertret, *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**, p. 063702.
113. Synthesis and Characterization of Novel Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide)s PEOs.  
M.V. Badiger, V.S. Kadam, A.K. Lele, Wadgaonkar et D. Hourdet, *Macromol. Symp.*, 2006, **241**, p. sept-13.
114. Elastic contact to nearly incompressible coatings - Stiffness enhancement and elastic pile-up.  
E. Barthel, A. Perriot, A. Chateauinois et C. Fretigny, *Philosophical Magazine*, 2006, **86**, p. 5359-5369.
115. Properties of polysaccharides grafted on nanoparticles investigated by EPR.  
I. Bertholon, H. Hommel, D. Labarre et C. Vauthier, *Langmuir*, 2006, **22**, p. 5485-5490.
116. Viscoelastic dewetting of a polymer film on a liquid substrate.  
H. Bodiguel et C. Fretigny, *Eur. Phys. J. E*, 2006, **19**, p. 185-193.
117. Reduced viscosity in thin polymer films.  
H. Bodiguel et C. Fretigny, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, p. 266105-1.
118. Some new developments in rubber reinforcement.  
L. Bokobza, *Composite Interfaces*, 2006, **13**, p. 345.
119. On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials.  
L. Bokobza et M. Kolodziej, *Polymer International*, 2006, **55**, p. 1090.
120. Molecular Analysis of the Mechanical behaviour of Plasticized Amorphous Polymers.  
R. Boughalmi, J. Jarray, F. Ben Cheikh Larbi, A. Dubault et J.L. Halary, *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2006, **61**, p. 725-733.
121. Nanoscratch and Interfacial friction of polyamide fibres.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, A. Tonck, P. Kapsa et A. Chateauinois, in *Scratching of Materials and Applications*, Sinha, S.K., Editor. 2006, Elsevier, p. 85.
122. On the correlation abrasive wear resistance - molecular weight: a quantitative wear law for polymeric fibres.  
J. Cayer-Barrozo, D. Mazuyer, P. Kapsa, A. Chateauinois, G. Robert et F. Bouquerel, *Wear*, 2006, **261**, p. 460-466.
123. Applicability of natural abundance <sup>33</sup>S solid-state NMR to cement chemistry.  
J.B. d'Espinoze de la Caillerie, F. Barberon, B. Bresson, Fonollosa, H. Zanni, V.E. Fedorov, N.G. Naumov et Z. Gan, *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**, p. 1781-1783.
124. Clay-gelatin Hybrid Gels. Structure and Mechanical Properties.  
M. Darder, P. Amarelis, Aranda, E. Ruiz-Hitzky et H. Van Damme, *Clay Science*, 2006, **12**, p. 46-51.
125. Bio-Nanohybrids based on Layered Inorganic Solids : Gelatin, Nanocomposites.  
M. Darder, A.I. Ruiz, P. Aranda, H. Van Damme et E. Ruiz-Hitzky, *Current Nanosciences*, 2006, **2**, p. 231-241.

126. Rheology of poly(N-vinyl pyrrolidone)-poly(ethylene glycol) adhesive blends under shear flow. M.M. Feldstein, V.G. Kulichikhin, S.V. Kotomin, T.A. Borodulina, M.B. Novikov, A. Roos et C. Creton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **100**, p. 522-537.
127. Modified Chain Dynamics in Poly(dimethylsiloxane)/Silica Nanocomposites. D. Fragiadakis, P. Pissis et L. Bokobza, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**, p. 4969.
128. Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts. E. Gacoin, C. Fretigny, A. Chateauinois, A. Perriot et E. Barthel, *Tribology Letters*, 2006, **21**, p. 245-252.
129. Well defined nanoparticles formed by self-assembly of short and polydisperse random terpolymers amphipol A8-35. Y. Gohon, F. Giusti, C. Prata, C. Ebel, C. Tribet et J.L. Popot, *Langmuir*, 2006, **22**, p. 1281-1290.
130. De la Macromolécule au Matériau Polymère. Tome 1: synthèse et propriétés de chaînes. J.L. Halary et F. Laupretre. 2006, Belin collection Echelles.
131. Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a humic substance with Al<sub>13</sub> polycations. V. Kazpard, B.S. Lartiges, C. Frochot, J.B. d'Espinose de la Caillerie, M.L. Viriot, J.M. Portal, T. Görner et J.L. Bersillon, *Water Research*, 2006, **40**, p. 1965-1974.
132. Screening physicochemical parameters to tuning the reversible light-triggered control of emulsion type. S. Khoukh, C. Tribet et P. Perrin, *Coll. And Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, **288**, p. 121-130.
133. On the Silica Edge: an NMR point of view. A.P. Legrand, H. Hommel et J.B. d'Espinose de la Caillerie, in *Colloidal silica : fundamentals and applications*, Bergna, H.E. et Roberts, W.O., Editors. 2006, CRC Press: Boca Raton (Etats-Unis), p. 855-859.
134. Adhesive and rheological properties of lightly crosslinked model acrylic networks. A. Lindner, B. Lestriez, S. Mariot, C. Creton, T. Maevis, B. Lhumann et R. Brummer, *J. Adh.*, 2006, **82**, p. 267-310.
135. Kneading and extrusion of dense polymer-cement pastes. H. Lombois-Burger, Colombet, J.L. Halary et H. Van Damme, *Cement and Concrete Research*, 2006, **98**, p. 2086-2097.
136. Size, Charge and Interactions with Giant Lipid Vesicles of Quantum Dots coated with an Amphiphilic Macromolecule. C. Luccardini, C. Tribet, F. Vial, V. Marchi-Artzner et M. Dahan, *Langmuir*, 2006, **22**, p. 2304-2310.
137. Contact deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes. P. Mary, A. Chateauinois et C. Fretigny, *J of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39**, p. 3665-3673.
138. Viscoelastic properties of hybrid copolymers based on methacryloxypropyl-grafted nanosilica and methyl methacrylate. M. Mauger, A. Dubault et J.L. Halary, *J. Materials Sci.*, 2006, **41**, p. 8284-8294.
139. Organic Calcium Silicate Hydrate Hybrids : A New Approach to Cement based Nanocomposites. S. Minet, S. Abramson, B. Bresson, A. Franceschini, H. Van Damme et N. Lequeux, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, p. 1379-1383.
140. Synthesis and Rheological behaviour of new hydrophobically modified hydrogels with tunable properties. G. Miquelard-Garnier, S. Demoures, C. Creton et D. Hourdet, *Macromolecules*, 2006, **39**, p. 8128-8139.
141. Ageing in glassy polymers under various thermal histories. H. Montès, V. Viasnoff, S. Jurine et F. Lequeux, *J. Stat. Mech.*, 2006, **3**, p. P03003.
142. Hybrid thickeners in aqueous media. D. Portehault, L. Petit, N. Pantoustier, G. Ducouret, F. Lafuma et D. Hourdet, *Colloid and Surfaces A-Physicochem. Eng. Aspects* 2006, **278**, p. 26-32.
143. Light-Triggered Association of Bovine Serum Albumin and Azobenzene-Modified Poly(acrylic acid) in Dilute and Semidilute Solutions. G. Pouliquen et C. Tribet, *Macromolecules*, 2006, **39**, p. 373-383.
144. Controlling tack with Bicomponent Polymer Brushes. H. Retsof, A. Kiryi, V. Senkovskyy, M. Stamm, M.M. Feldstein et C. Creton, *Adv. Mat.*, 2006, **18**, p. 2624-2628.
145. Moving Contact Lines of a Colloidal Suspension in the Presence of Drying. E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux et L. Limat, *Langmuir*, 2006, **22**, p. 3186-3191.
146. <sup>129</sup>Xe Nuclear Magnetic Resonance Study of Pitch-Based Activated Carbon Modified by Air Oxidation/Pyrolysis Cycles: A New Approach to Probe the Micropore Size.

- K.V. Romanenko, X. Py, J.B. d'Espinose de la Caillerie, O.B. Lapina et J. Fraissard, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, p. 3055-3060.
147. One Pot Synthesis of Poly(styrene)-b-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Copolymer : Application to Emulsion Stabilization.  
A. Roudot, N. Pantoustier, D. Cakara, E. Larquet et P. Perrin, *Proc. ACS Div. POLY*, 2006, **231**, p. 290.
148. Bio-Nanocomposites by Assembling of Gelatin and Layered Perovskite mixed Oxides.  
A.I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, R. Jimenez, H. Van Damme et E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Nanosciences and Nanotechnologies*, 2006, **6**, p. 1-9.
149. Adsorption of randomly annealed polyampholytes at the silica-water interface.  
Y. Tran, P. Perrin, S. Deroo et F. Lafuma, *Langmuir*, 2006, **22**, p. 7543-7551.
150. Cement Hydrates.  
H. Van Damme et A. Gmira, in *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F., Theng, B.K.G. et Lagaly, G., Editors. 2006, Elsevier, p. 1123-1138.
151. Nanocomposites ou le dépassement du compromis.  
H. Van Damme, in *Les Nanosciences. 2. Nanomatériaux et Nanochimie*, Lahamani, M., Bréchnignac, C. et Oudy, P., Editors. 2006, Belin: Paris, p. 341-370.
152. Nano-ingénierie des surfaces et cristaux photoniques.  
H. Van Damme, in *Les Nanosciences. 2. Nanomatériaux et Nanochimie*, Lahamani, M., Bréchnignac, C. et Oudy, P., Editors. 2006, Belin: Paris, p. 610-627.
153. Organic Chemistry and Molecular Engineering : The Future of Cementing Materials ?  
H. Van Damme, in *Organic Materials, Civil Engineering and Sustainable Development*, Moutson, Y., Editor. 2006, ISTE Ltd: Londres, p. 320-323.
154. Vapors, Liquids and Polymers in Solid-Solid Confinements.  
H. Van Damme, in *Powders and Fibers : Interfacial Science and Applications*, Nardin, M. et Papier, E., Editors. 2006, CRC Press, p. 287-323.
155. Waterbone, Nanocomposite Pressure-sensitive Adhesives with High Tack Energy, Optical Transparency and Electrical Conductivity.  
T. Wang, C.H. Lei, A.B. Dalton, C. Creton, Y. Lin, K.A.S. Fernando, Y. Sun, M. Manea, J.M. Asua et J.L. Keddie, *Advanced Materials*, 2006, **18**, p. 2730-2734.
156. Platelet Factor 4 (CXCL4) Seals Blood Clots by altering the Structure of Fibrin.  
A.A. Amelot, M. Tagzirt, G. Ducouret, R.L. Kuen et B.F. Le Bonniec, *Journal of Biological Chemistry*, 2007, **282**(1), p. 710-720.
157. Viscoelastic Properties of Ultrathin Polystyrene Films.  
H. Bodiguel et C. Fretigny, *Macromolecules*, 2007, **40**, p. 7291-7298.
158. Effect of Strain on the Properties of a Styrene-Butadiene Rubber filled with Multiwall Carbon Nanotubes.  
L. Bokobza et C. Belin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**, p. 2054.
159. Multiwall Carbon Nanotubes Elastomeric Composites ; A Review.  
L. Bokobza, *Polymer*, 2007, **48**, p. 4907.
160. Application of Vibrational Spectroscopy for the Analysis of Rubber Composites.  
L. Bokobza, in *Vibrational Spectroscopy of Polymers : Principles and Practice*, Overall, N.J., Chalmers, J.M. et Griffiths, P.R., Editors. 2007, Wiley.
161. Effect of a Gradient in Viscoelastic Properties on the Debonding Mechanisms of Soft Adhesives.  
C. Carelli, F. Deplace, L. Boissonnet et C. Creton, *J. Adh.*, 2007, **83**, p. 491-505.
162. Effect of a.  
C. Carelli et F. Deplace, 2007.
163. Sticky Feet : From Animals to Materials.  
C. Creton et S. Gorb, *MRS Bulletin*, 2007, **32**(6), p. 466-472.
164. Block Copolymers for Adhesive Applications.  
C. Creton, in *Structure-Property Correlation and Characterization Techniques*, Matyjaszewski, K., Gnanou, Y. et Leibler, L., Editors. 2007, Wiley-VCH, p. 1731-1752.
165. Upgrading of the Fracture properties of multi-layered PMMA-nanosilica materials by interface modification.  
S. Cros, A. Burr, A. Dubault et J.L. Halary, *Composite Interfaces*, 2007, **14**, p. 85-98.
166. Enthalpy of Interaction and Binding Isotherms of Non-ionic Surfactants onto Micellar Amphiphilic Polymers (Amphipols).  
C. Diab, F. Winnik et C. Tribet, *Langmuir*, 2007, **23**, p. 3025-3035.

167. Rheological Characterisation of Bis-Urea based Viscoelastic Solutions in an Apolar Solvent. G. Ducouret, C. Chassenieux, S. Martins, F. Lequeux et L. Bouteiller, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 2007, **310**(2), p. 624-629.
168. Pressure-Sensitive-Adhesion as a Material Property and as a Process. M.M. Feldstein et C. Creton, in *Pressure-Sensitive Design : Theoretical Aspects*. 2007, VSP Publishers, p. 27-62.
169. The Use of Amphiphatic Polymers for Cryo-Electron Microscopy of NADH : Ubiquinone Oxidoreductase (Complex I). M. Flötenmeyer, H. Weiss, C. Tribet, J.L. Popot et J.-L. Leoanard, *J. Microsc.*, 2007, **227**(3), p. 229-235.
170. New Covalent bonded polymer-Calcium Silicate Hydrate Composites. A. Franceschini, S. Abramson, V. Mancini, B. Bresson, C. Chassenieux et N. Lequeux, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, p. 913.
171. Solution for the Elastic Field in a Layered medium under Axisymmetric Contact Loading. C. Fretigny et A. Chateauminois, *J. Phys. D : Applied Physic*, 2007, **40**, p. 5418-5426.
172. Light-responsive hydrophobic association of azobenzene-modified polyacrylic acid with neutral surfactants. S. Khoukh, R. Oda, T. Labrot, P. Perrin et C. Tribet, *Langmuir*, 2007, **23**(1), p. 94-104.
173. Investigations on Natural Rubber filled with Multiwall Carbon Nanotubes. M. Kolodziej, L. Bokobza et J.L. Bruneel, *Composite Interfaces.*, 2007, **14**, p. 215.
174. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. Y. Le Diagon, S. Mallarino et C. Fretigny, *Eur. Phys. J. E.*, 2007, **22**, p. 77-83.
175. At the border of ..., a magnetic resonance point of view. A.P. Legrand et H. Hommel, in *Powders and Fibers: Interfacial Science and applications*, Nardin, M. et Papirer, E., Editors. 2007, CRC Press Taylor & Francis: Boca Raton (Etats-Unis), p. 245-286.
176. Impact of Polymer Microstructure on the Self-Assembly of Amphiphilic Polymer in Aqueous Solutions. R.C.W. Liu, A. Pallier, M. Brestaz, N. Pantoustier et C. Tribet, *Macromolecules*, 2007, **40**, p. 4276-4286.
177. Plastic and Fracture Behavior of nanosilica-filled poly(methyl methacrylate). M. Mauger, A. Dubault et J.L. Halary, *Polymer International*, 2007, **56**, p. 214-223.
178. Glassy States : Concentration Glasses and Temperature Glasses compared. G.B. McKenna, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**, p. 3820-3828.
179. Calcium Silicate Hydrates Investigated by Solid-State High Resolution 1H and 26Si Nuclear Magnetic Resonance. F. Meducin, B. Bresson, N. Lequeux, M.-N. De Noirfontaine et H. Zanni, *Cement and Concrete Research*, 2007, **37**, p. 631.
180. Responsive Hybrid Self-Assemblies in Aqueous Media. L. Petit, L. Bouteiller, A. Brulet, F. Lafuma et D. Hourdet, *Langmuir*, 2007, **23**, p. 147-158.
181. Synthesis and Viscoelastic Behaviour of Water-Soluble Polymers Modified with Strong Hydrophobic Side-Chains. K. Podhajecka, K. Prochazka et D. Hourdet, *Polymer*, 2007, **48**, p. 1586-1595.
182. Photoresponsive Viscosity and Host-Guest Association in Aqueous Mixtures of Poly-Cyclodextrin with Azobenzene-Modified Poly(acrylic)acid. G. Pouliquen, C. Amiel et C. Tribet, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, p. 5587-5595.
183. 129Xe NMR study of the localisation of PdCl<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes. K.V. Romanenko, A. Simonov, O.G. Abrosimov, O.B. Lapina, A. Fonseca, J. B'Nagy, J.B. d'Espinose de la Caillerie et J. Fraissard, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2007, **90**, p. 355-364.
184. Synthesis and Swelling Behavior of pH-responsive Polybase Brushes S. Sanjuan, P. Perrin, N. Pantoustier et Y. Tran, *Langmuir*, 2007, **23**(1), p. 5769-5778.
185. Role of Chain Interpenetration in the Adhesion between Immiscible Polymer Melts. R. Schach, Y. Tran, A. Menelle et C. Creton, *Macromolecules*, 2007, **40**, p. 6325-6332.
186. Dynamics and conformations of PEO chains chemically bonded on silica: comparison between 1H and 2H NMR. T. Tajouri et H. Hommel, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2007, **45**, p. 488-495.
187. Tailoring of elastomeric grafted coating via sol-gel chemistry of cross-linked polymethylhydrosiloxane. T. Thami, B. Bresson et C. Fretigny, *J. Appl Polym. Sci*, 2007, **104**, p. 1504-1516.
188. Smectite Clays vs Carbon Nanotubes : A Matter of Interface. H. Van Damme et P. Amarelis, in *Clay-Polymer Nano-Composites*, Carrado, K.A. et Bergaya, F., Editors. 2007, The Clay Minerals Society: Chantilly (Etats-Unis), p. 257-278.

189. Matériaux de construction et développement durable.  
H. Van Damme, in *Graines de Sciences*, Wilgenbus, D. et Pol, D., Editors. 2007, Le Pommier: Paris, p. 1-29.
190. Long-living Channels of Well Defined Radius Opened in Lipid Bilayers by Polydisperse, Hydrophobically-Modified Polyacrylic Acids.  
F. Vial, A.G. Ouakhaled, L. Auvray et C. Tribet, *Soft Matter*, 2007, **1**(75-78).
191. Large Strain Hysteresis and Mullins Effect of Tough Double-Network Hydrogels.  
C. Creton, H.R. Brown et J. Gong, *Macromolecules*, 2007, **40**(8), p. 2919-2927.
192. Stress corrosion cracking of glass reinforced polymer composites.  
A. Chateauinois, in *Ageing of Composites.*, Martin, R., Editor. à paraître, Woodhead Pub. Ltd: Cambridge.
193. Mechanical properties of thin polymer films.  
A. Chateauinois et C. Fretigny, in *Polymer Tribology*, Sinha, S.K. et Briscoe, B.J., Editors. à paraître, Imperial College Press: London.
194. MAS NMR strategies for the characterization of supported molybdenum catalysts.  
J.B. d'Espinose de la Caillerie et Z. Gan, *Applied Magnetic Resonance*, à paraître, numéro spécial, à paraître.
195. Novel formulations of high performance epoxy-amine networks based on the use of nano-scale phase separated antiplasticizers.  
N. Droger, J.L. Halary et O. Primel, *J. Applied Polym. Sci.*, à paraître.
196. Is <sup>129</sup>Xe NMR a useful technique for probing the pore structure and surface properties of carbonaceous solids?  
P.V. Romanenko, J.B. d'Espinose de la Caillerie, O. Lapina et J. Fraissard, *Microporous and Mesoporous Materials*, à paraître.
197. Complexation of Integral Membrane Proteins by Phosphorylcholine-Based Amphiphols.  
C. Diab, C. Tribet, Y. Gohon, J.L. Popot et F.M. Winnik, *Biochimica Biologica Acta*, accepté.
198. Revealing the respective Effect of Aging and Cyclic Deformation through the Memory Effect in Glassy Polymers.  
H. Bodiguel, F. Lequeux et H. Montes, *J. Stat. Mech.*, sous presse.
199. Reinforcement Effects of Multiwall Carbon Nanotubes in Elastomeric Matrices. Comparison with other Types of Fillers.  
L. Bokobza et N.-E. El Bounia, *Composite Interfaces*, sous presse.
200. Measuring Interdiffusion at an interface between two elastomers using Tapping Mode and Contact Resonance AFM Imaging.  
B. Bresson et C. Fretigny, *J. Appl Polym. Sci*, sous presse.
201. Length Scale of Glassy Polymer Plastic Flow : A Neutron Scattering Study.  
E. Casas, C. Alba-Simionesco, H. Montes et F. Lequeux, *Macromolecules*, sous presse.
202. Engineering the Bonding Scheme in C-S-H : the Iono-Covalent Framework.  
R.J.M. Pellenq, N. Lequeux et H. Van Damme, *Cement and Concrete Research*, sous presse.
203. A Calorimetric Study of Mesoscopic Swelling and Hydration Sequence in SOLid Na-Montmorillonite.  
F. Salles, I. Beurroies, O. Bildstein, M. Jullien, J. Raynal, R. Denoyel et H. Van Damme, *Applied Clay Science*, sous presse.
204. Determination of the Driving Force for the Hydration of the Swelling Clays from Computation of the Hydration Energies for the Interlayer Cations and the Clay Layer.  
F. Salles, O. Bildstein, J.-M. Douillard, M. Jullien et H. Van Damme, *Journal of Physical Chemistry B*, sous presse.

## Brevets

- B1. Lequeux, F. et J. Lopez-Rios, *Détermination d'une fonction d'autocorrélation*. 2004, France.
- B2. J.-L. Viovy, D. Hourdet, et J. Sudor, *Heat-Sensitive Medium for Separating Species in a Separating Channel and Use thereof*, *US Pat. Appl. Publ.*, 2004, Etats-Unis.
- B3. J.P. Caritey, C. Chassenieux, F. Lafuma et C. Le Chatelier-Brunet, *Anionic Amphiphilic Copolymers and their Solutions*, 2005.
- B4. N. Droger, J.L. Halaray et G. Robert, *Matériau thermodur à base de thiourétane et lentille ophtalmique comprenant un matériau thermodur antiplastifié*, 2005.
- B5. N. Droger, J.L. Halaray, G. Robert et M. Rickwood, *Matériau thermodur antiplastifié comportant des atomes de soufre et lentille ophtalmique comprenant un matériau thermodur antiplastifié*, 2005, France.
- B6. L. Ventelon, J. Hernandez, F. Lafuma, C. Chassenieux et C. Perreur, *Preparation of Anisotropic Silica Aggregates by Heat-Treatment or Precipitation in Presence of Polymers*, 2005, France.
- B7. M.V. Badiger, W.P. Wadagaonakar, A.K. Lele, A.S. Shedge, D. Hourdet, P. Perrin et C. Chassenieux, *Hydrophobically modified Poly(acrylic Acid) (PAA) and Process of Preparation thereof*, *US Pat. Appl. Pub.* 2006, Etats-Unis.
- B8. V. Gibiat, J. Selmer et J.L. Halary, *Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polymérisation in situ de résines époxy-amines*, 2006, France.



## Conférences Internationales Invitées

1. Light-Responsive Thickeners : Proteine/Polymer Recognition via Chromophore Side-Group.  
C. Tribet et G. Pouliquen. *SPIE Photonics Europe*. 2003, Strasbourg.
2. Reinforcement of Elastomeric Materials by Mineral Fillers.  
L. Bokobza. *International Materials research Congress*. 2004, Cancun (Mexique).
3. Reinforcement of Elastomeric Materials by Mineral Fillers.  
L. Bokobza. *11th International Conference Polymeric Materials 2004*. 2004, Halle/Saale (Allemagne).
4. New Developments in Rubber Nanocomposites.  
L. Bokobza. *Austrian/German/French Seminar "Nanomaterials"*. 2004, Paris.
5. From Adhesion to Release using a Probe Method.  
C. Creton. *AFERA Technical Seminar*. 2004, Bruxelles (Belgique).
6. Nonlinear Elasticity and Fracture Energy in Adhesion of Polymer-Based Soft Materials.  
C. Creton et A. Roos. *MACRO 2004 - World Polymer Congress*. 2004, Paris.
7. Polymers and Adhesion : Fracture and Deformation.  
C. Creton. *Symposium in honor of Professor E.J. Kramer's 65th Birthday*. 2004, Santa Barbara (Etats-Unis).
8. Light-Responsive Emulsions triggered by Azobenzene modified Polymers.  
S. Khoukh, C. Tribet et P. Perrin. *SPIE Photonics Europe*. 2004, Strasbourg.
9. Styrenic Block Copolymers as Hot-Melt PSA's : Role of the Molecular Architecture on Properties.  
A. Roos, A. Chiche, B. Lestriez et C. Creton. *EURADH'04*. 2004, Freiburg am Breisgau (Allemagne).
10. Rheophysics and Instabilities in Granular Pastes and Slurries.  
H. Van Damme. *European Workshop on Wet Granular Materials in Mouvement*. 2004, Lausanne (Suisse).
11. Nature and Distribution of Cohesion Forces in Earth-based Building Materials.  
H. Van Damme. *2nd International Conference on the Conservation of Grotto Sites*. 2004, Dunhuang (Chine).
12. Friction, Lubrication and Jamming in Concentrated Colloidal or Granular Pastes.  
H. Van Damme. *Norwegian Physical Society Meeting*. 2004, Wadahl (Norvège).
13. The Cohesion of Earthen Materials : Basic Forces and Structural Factors.  
H. Van Damme. *Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture Colloquium*. 2004, Mesa Verde (Etats-Unis).
14. Boues, cakes et films d'argile : rhéologie, adhérence et mécaniqu.  
H. Van Damme. *IIème Colloque franco-algérien de rhéologie*. 2004, Ghardaïa (Algérie).
15. New Developments in Rubber reinforcement.  
L. Bokobza. *International Conferecne on Advances in Polymer Blends, Composites, IPNS and Gels : Macro to Nanoscales*. 2005, Kottayam (Inde).
16. Spectroscopic Investigation of the polymer-Filler Interface in Polymer Nanocomposites.  
L. Bokobza. *16th European Symposium on Polymer Spectroscopy*. 2005, Rolduc Abbey, Kerkrade (Pays-Bas).
17. New Developments in Rubber Reinforcement.  
L. Bokobza. *International Rubber Conference 2005*. 2005, Yokohama (Japon).
18. New Developments in Rubber Nanocomposites.  
L. Bokobza. *Pacificchem 2005. Symposium on Chemistry and Marerials Science of Advanced Membranes based on Polymers and Polymer/Inorganic Composites*. 2005, Honolulu (Hawaï).
19. Contact Wear Processes in Polymers.  
A. Chateauminois. *Institute of Physics (IoP) Conference on Polymer Tribology*. 2005, University of Birmingham (Grande-Bretagne).
20. Cavitation and Fracture of Soft Adhesives.  
C. Creton, A. Chiche, J. Dollhofer, A. Roos, C.Y. Hui et V. Muralidharan. in *11th Interantional Conference on Fracture (ICF11)*. 2005, Turin (Italie).
21. Adhesion of Highly Deformable Polymer-Based materials.  
C. Creton. *Ringberg Symposium on Contact Phenomena in Materials and Biological Systems*. 2005, Ringberg Castle (Allemagne).
22. Rheology and Adhesion of Soft Polymeric Materials.  
C. Creton. *Biannual Meeting of the British Polymer Physic Group*. 2005, Leeds (Grande-Bretagne).
23. Deformation of Polymer Gels at large Strains.  
C. Creton. *GelSympo 2005*. 2005, Sapporo (Japon).

24. Viscoelastic Studies of Responsive Polymer Solutions based on Oppositely Charged Stickers.  
D. Hourdet. *European Polymer Congree 2005*. 2005, Moscou (Russie).
25. Consequence of a Positive Glass Transition Temperature Gradient near a Surface on the Linear and Non-Linear Mechanics of Filled Elastomers.  
H. Montès et F. Lequeux. *GRC Conference on Elastomers, Networks and Gels*. 2005, Colby Sawyer College - New London (Etats-Unis).
26. Elastic Modulus of Nanomaterials : Resonant Contact - AFM Measurement and Reduced-Size Effects.  
B. Nysten, C. Frétiigny et S. Cuenot. *ACS Spring National Meeting (Testing, Reliability and Application of Micro-and-Nano-Material Systems III)*. 2005, San Diego (Etats-Unis).
27. Tuning Adhesion with Bicomponent Polymeric Brushes.  
H. Retsofs, G. Gorodyska, A. Kiriya, M. Stamm et C. Creton. *The 229th ACS National Meeting*. 2005, San Diego (Etats-Unis).
28. Amphiphilic Polymers as Triggers of Lipid Domains and Bilayers Permeability.  
C. Tribet et F. Vial. *ACS Spring National Meeting*. 2005, San Diego (Etats-Unis).
29. Amphiphilic Macromolecules in the Handling of Biocolloids.  
C. Tribet. *Réunion annuelle du CSACS (Center for Self-Assembled Chemical Structure)*. 2005, McGill (Canada).
30. Hydrophobically modified Polymers forming Light-Triggered Assemblies in Water and at Interfaces.  
C. Tribet. *STIPOMAT*. 2005, Obernai.
31. Nanotechnologies and Nanomaterials : A Bioinspired (Pseudo) Industrial Perspectives.  
H. Van Damme. *3ème séminaire Transalpin de Physique*. 2005, Dolomieu.
32. Nanotechnologies et développement urbain durable.  
H. Van Damme. *Rencontres franco-Chinoises "Villes et architecture à l'horizon 2010"*. 2005, Shanghai (Chine).
33. Water and the Cohesion of Earthen Materials. Towards an Optimum Water Content for Earthquake Resistance.  
H. Van Damme. *Congrès SismoAdobe*. 2005, Lima (Pérou).
34. Quand la physique revisite la construction en terre. Avancées dans la compréhension des mécanismes de cohésion du matériau.  
H. Van Damme. *2èmes Echanges Interdisciplinaires sur les constructions en terre crue*. 2005, Grands Ateliers de l'Isle d'Abeau.
35. Nanomaterials and Nanotechnology-Derived Advanced Materials : A Sustainable Perspective.  
H. Van Damme. *International Conference on Nanotechnology and Advanced Materials*. 2005, Hong-Kong (Chine).
36. Nanotechnologies et Bioinspiration.  
H. Van Damme. *Ci'NUM Digital Civilizations Forum*. 2005, Margaux.
37. Nanotechnologies for Materials Energy and the Environment.  
H. Van Damme. *Society of Petroleum Engineers Forum*. 2005, Cascais (Portugal).
38. Engineering the Nano-and- the Meso-Scale Bonding Scheme in Neat and Hybrid Cement Hydrates.  
H. Van Damme. *2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction*. 2005, Bilbao (Espagne).
39. Nanostructures and Nanotechnologies : A New Field for Future Applications.  
H. Van Damme. *21st AAAF Colloquium on Materials for Aerospace Applications*. 2005, Paris.
40. New Developments in Rubber Reinforcement.  
L. Bokobza. *International Rubber Conference*. 2006, Lyon.
41. Fracture and Adhesion of Soft Viscoelastic Materials and Gels.  
C. Creton, G. Josse, G. Miquelard, R. Webber et D. Hourdet. *13th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*. 2006, Rolduc Abbey, Kerkrade (Pays-Bas).
42. How can Tensile Tests be Useful to Design Optimized PSA ?  
C. Creton. *AFERA Technical Seminar*. 2006, Bruxelles (Belgique).
43. Recent Progress in Solid-State NMR of Quadrupolar Nuclei. Application to the Characterization of Hydration and Sulphate Tack Products.  
J.B. d'Espinose de La Caillerie. *NANOCEM Workshop on Sulfate Attack and testing*. 2006, Prangins (Suisse).
44. Workability, Effect of Admixtures and Cement.  
J.B. d'Espinose de La Caillerie et R. Flatt. *2nd NANOCEM open meeting "Role of Nano and Micro Processes in the Performance of Cement and Concrete"*. 2006, Copenhagen (Danemark).

45. Key Ingredients for the Modelisation of Filled Elastomers.  
F. Lequeux. *Multiscale Modeling Methods*. 2006, Freiburg (Allemagne).
46. Consequence of a Positive Glass Transition Temperature Gradient near a Surface on the Linear and Non-Linear Mechanics of Filled Elastomers.  
H. Montès et F. Lequeux. *Deutsche Kautschuk Tagung*. 2006, Nüremberg (Allemagne).
47. Contrôle de l'inversion de phase des émulsions : stimulations réversibles et à un coup.  
P. Perrin. *4ème Congrès mondial sur les Emulsions (CME)*. 2006, Lyon.
48. Interdiffusion and Tack at Interfaces between Immiscible Polymer Melts.  
R. Schach, Y. Tran, A. Menelle et C. Creton. *29th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2006, Jacksonville (Etats-Unis).
49. Adhesion at Interfaces between Immiscible Polymer Melts.  
R. Schach, Y. Tran, A. Menelle et C. Creton. *IUPAC World Polymer Congress*. 2006, Rio de Janeiro (Brésil).
50. Responsive Interfaces Grafted with Polyelectrolytes or Polyampholyte.  
Y. Tran, S. Sanjuan, N. Pantoustier et P. Perrin. *SPIE Smart materials, Nano-and-Micro-Smart Systems*. 2006, Adelaide (Australie).
51. Light-Responsive Hydrophobic Binding of Macromolecules to switching the Properties of Physical Gels and Emulsions.  
C. Tribet. *Polymer in Life Science*. 2006, Murten (Suisse).
52. Smectite Clays vs Carbon Nanotubes : A Matter of Interface ?  
H. Van Damme. *Clay Polymer Nanocomposites Workshop, réunion conjointe de l'American Clay Minerals Society (Etats-Unis) et du Groupe Français des Argiles*. 2006, Poitiers.
53. Sustainable binders. Learning from the Past and from the Living World.  
H. Van Damme. *Advances in Cement and Concrete X. Sustainability*. 2006, Davos (Suisse).
54. Azobenzene-modified Polymers forming Light-Triggered Complexes with Surfactants and Amphiphilic Colloids.  
F. Vial, S. Khoukh, P. Perrin et C. Tribet. *231th ACS National Meeting, Division POLY*. 2006, Atlanta (Etats-Unis).
55. Optimizing the Structure of a Soft Material for Adhesive Properties.  
C. Creton. *The 2nd LSW Symposium of Soft and Wet Matter*. 2007, Sapporo (Japon).
56. How can Tensile tests be useful to design Optimized PSA ?  
C. Creton et F. Deplace. *TECH30 Global Conference VI, PSTC*. 2007, Orlando (Etats-Unis).
57. Lateral Heat Diffusion in Layered Structures : Theory and Photo-Thermal Experiments.  
D. Fournier et C. Frétygny. *International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. 2007, Le Caire (Egypte).
58. Plasticity, what we do understand and what we do not ?  
F. Lequeux. *Flow in Glass System*. 2007, Les Houches.
59. Drying of multicomponent Latex Suspensions.  
F. Lequeux. *Secrets of Formulation by the SCI*. 2007, Londres (Grande-Bretagne).
60. Tack between Immiscible Uncrosslinked Elastomers.  
R. Schach, A. Menelle, Y. Tran et C. Creton. *ACS 171st Spring Technical Meeting of the Rubber Division*. 2007, Akron (Etats-Unis).
61. Cementitious Materials : Any Hope for Improvement in Mechanical Properties Control ?  
H. Van Damme. in *France-USA Workshop on Molecular Modelling of Cementitious Materials*. 2007, MIT - Cambridge (Etats-Unis).
62. Nanotechnologies et nanomatériaux. Dépôts et couches minces exotiques.  
H. Van Damme. *Journées couches minces et applications*. 2007, Bourmerdès (Algérie).
63. Physique des matériaux de construction.  
H. Van Damme. *Congrès Nord-Sud sur l'enseignement de la physique*. 2007, Oujda (Maroc).
64. Nanotechnologies et Sustainable Urban Development.  
H. Van Damme. *Holcim Forum Urban Re-Construction*. 2007, Shangaï (Chine).
65. Sustainable Binders : Learning from the Past and the Living World.  
H. Van Damme. *NANOCEM vdz*. 2007, Dusseldorf (Allemagne).
66. Cement Hydrates vs Clays Minerals : What can we learn ?  
H. Van Damme. *International Conference on Cement Chemistry*. 2007, Montréal (Canada).
67. About the Continuity of Hydration and Swelling in the Unsaturated and Saturated States in Clays, Muds and

Shales.

H. Van Damme. *IUTAM - Symposium on Swelling and Shrinking of Porous Materials : from Colloid Science to Poro-Mechanics*. 2007, Petropolis - Rio de Janeiro (Brésil).

68. Colloidal and Granular Pastes as Cohesive-Frictional Materials.

H. Van Damme. *Workshop "Granular Pastes, Viscoelastic Fluids : from Theory to Application"*. 2007, Monte Verita (Suisse).

69. Nanotechnology, bio-Inspiration and Molecular Engineering : Towards Smart Concrete.

H. Van Damme. *International Seminar on Cement and Building Materials*. 2007, New Delhi (Inde).

## Conférences Nationales Invitées

1. Renforcement des élastomères par charges minérales.  
L. Bokobza. *SF2M Section sud-est, Centrale Lyon*. 2003, Lyon.
2. Mesures mécaniques de surface à l'échelle submicrométrique par les microscopies de force.  
C. Frétiigny. *Journées de l'Adhésion - JAD'H03*. 2003.
3. Emulsions stimulables et polymères.  
P. Perrin. *Club Emulsion*. 2003, Paris.
4. Ancrage de polyamphiphiles sur des bicouches lipidiques.  
C. Tribet. *Atelier "Déformation des membranes biologique" GdR 2478*. 2003, Saulieu.
5. Propriétés mécaniques de films polymères confinés dans des contacts.  
E. Gacoin, C. Frétiigny et A. Chateauminois. *GdR "Dynamique interfaciale des milieux confinés sous contraintes dynamiques"*. 2004, Lyon.
6. Méthode d'étude d'affinités complexes entre protéines et macromolécules par électrophorèse capillaire.  
C. Tribet. *Journée polyohénols et micronutriments - ENSIA*. 2004, Massy.
7. Effets des amphiphiles sur les membranes lipidiques.  
C. Tribet. *Atelier GdR 2478*. 2005, Fréjus.
8. Complexes BSA-polyion à pendentifs hydrophobes.  
C. Tribet. *Journée sur les complexes protéine-polymère*. 2005, LLLB Saclay.
9. 27AI dans les solides désordonnés : le modèle de Czjzek.  
J.B. d'Espinose de la Caillerie. *9ème réunion de travail du solide d'Evex*. 2006, La Baume.
10. Mesures mécaniques en microscopie de force.  
C. Frétiigny. *Colloque national AFM*. 2006, Nancy.
11. Propriétés mécaniques de films polymères confinés dans des contacts : viscoélasticité et plasticité cyclique.  
E. Gacoin, A. Chateauminois et C. Frétiigny. *Colloque national Mécamat*. 2007, Aussois.
12. De la macromolécule au matériau polymère.  
J.L. Halary. *55èmes Journées nationales de l'UdPPC - Paris de Sciences*. 2007, Paris.
13. La transition vitreuse des matériaux polymères amorphes : relation avec la structure macromoléculaire.  
J.L. Halary. *Colloque National Apollon "Analyse thermique des polymères"*. 2007, Ecoles des Mines, Nancy.



## Conférences Internationales

1. Polymer-Protein Recognition via Chromophore Side Groups.  
C. Tribet et G. Pouliquen. *8th International Symposium on Polymer Design and Bioseparation*. 2003, Compiègne.
2. Dependence of Polyamide Fibre Wear Resistance with Molecular Weight : A quantitative Solution.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, P. Kapsa, A. Chateauminois, G. Robert et F. Bouquerel. *Polymer Fibres 2004*. 2004, Manchester (Grande-Bretagne).
3. Cavitation in a Soft Adhesive.  
A. Chiche et C. Creton. in *27th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2004, Wilmington (Etats-Unis).
4. Hydrophobically modified Acrylamide based Hydrogels.  
S. Cram, H.R. Brown, G.M. Spinks, D. Hourdet et C. Creton. *SPIE International Symposium "Smart Materials, Nano-and-Micro Smart Systems"*. 2004, Sydney (Australie).
5. Caractérisation à l'échelle nanométrique : les microscopies à sonde locale.  
C. Frétiigny. in *MADICA 2004 - Matériaux et leurs applications aux dispositifs capteurs*. 2004, Tunis (Tunisie).
6. Polymer Adhesion Crystallinity and Surface Mobility.  
G. Jarrousse, L. Léger, M. Bulters, A. Magalhaes et C. Creton. in *27th Annual Meeting of the Adhesion Societt*. 2004, Wilmington (Etats-Unis).
7. Self-Adhesion of Semi-Crystalline Polymers below their Melting Point.  
G. Jarrousse, C. Creton, L. Léger, A. Magalhaes, M. Bulters et C.G. Plummer. in *IUPAC World Polymer Congress*. 2004, Paris.
8. Hydrophobically Modified Responsive Polymers : Synthesis, Properties and Theoretical Description.  
A.R. Khokhlov, O.E. Philipova, V.V. Vasilevskaya, G. Bokias, D. Hourdet et I. Iliopoulos. *Colloque Franco-Russe*. 2004, Paris.
9. Structuration of Hydrophobically modified Amphiphilic Polyelectrolytes in Water : How the Hydrophobic Content tune the Rheological Properties.  
C. Le Chatelier-Brunet, C. Chassenieux, F. Lafuma et J.P. Caritey. *Macro 2004 IUPAC World Polymer Conference*. 2004, Paris.
10. Novel Polysaccharide Decorated Nanoparticles : Demonstration of a Core-Shell Structure.  
C. Lemarchand, R. Gref, S. Lesieur, H. Hommel, D. Constantino et P. Couvreur. *European Conference on Drug Delivery and Pharmaceutical Technology*. 2004, Séville (Espagne).
11. Rheological and Adhesive Properties of Model Acrylic Adhesives.  
A. Lindner, B. Lestriez et C. Creton. *27th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2004, Wilmington (Etats-Unis).
12. Lamellar Mesophases formed by Amphiphilic Cationic Statistical Copolymers in Water.  
M. Manguian, M. Save, C. Chassenieux et B. Charleux. *Macro 2004 IUPAC World Polymer Conference*. 2004, Paris.
13. Synthesis of Amphiphilic Cationic Block Copolymers by RAFT. Characterization of Aqueous Micellar Solutions and Application as Stabilizer in Emulsion Polymerization.  
M. Manguian, M. Save, C. Chassenieux et B. Charleux. *Macro 2004 IUPAC World Polymer Conference*. 2004, Paris.
14. The Linear and Non Linear Mechanics of Filled Elastomers : A Consequence of the Gradient of Glass Transition Temperature Near a Surface.  
H. Montès, C. Frétiigny et F. Lequeux. *14th International Congress of Rheology*. 2004, Séoul (Corée du Sud).
15. Tuning the Structuration of Hydrophobically modified Polyelectrolytes : From lamellas to Strings of Beads.  
C. Morel-Limouzin, C. Chassenieux et I. Iliopoulos. *Macro 2004 IUPAC World Polymer Conference*. 2004, Paris.
16. Surface Tension and Machine Compliance Effects on Cavity Growth in Soft Materials.  
V. Muralidharan, C.Y. Hui, J. Dollhofer, C. Creton et Y.Y. Lin. *27th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2004, Wilmington (Etats-Unis).
17. Contributions of Polymer Chain Entanglements and Hydrogen Bonding to Adhesive and Mechanical Properties of Poly(N-vinyl pyrrolidone) Blends with Poly(ethylene glycol).  
M.B. Novikov, M.M. Feldstein et C. Creton. *27th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2004, Wilmington (Etats-Unis).

18. Polymer-Colloid Associations Reversibly Modulated by Light.  
G. Pouliquen, C. Amiel et C. Tribet. *Macro 2004 IUPAC World Polymer Conference*. 2004, Paris.
19. Nanoparticles coated with Polysaccharides : Study of their Surface Properties by Electron Paramagnetic Resonance and by Analysis of their Zeta Potential.  
I. Rajot, H. Hommel, C. Vauthier et D. Labarre. *European Polymer Federation Workshop on Polymer Nanoparticles in Life Science*. 2004, Paris.
20. Reversible Adhesion between Chemically Heterogeneous Switchable Polymeric Brushes and an Elastomeric Adhesive.  
H. Retzos, R. Schach, C. Creton, G. Gorodyska, A. Kiriy et M. Stamm. *Macro 2004 World Polymer Congress*. 2004, Paris.
21. Emulsion Polymerization of Alkylcyanoacrylates as applied for the Development of Drug Carriers.  
C. Vauthier, D. Labarre, I. Rajot, C. Chauvierre, H. Hommel et P. Couvreur. *Macro 2004 IUPAC World Polymer Conference*. 2004, Paris.
22. Silica Particles and Thermoresponsive Polymer Interactions : A New Way to Build Rodlike Aggregates.  
D. Babayan, C. Chassenieux et F. Lafuma. in *SC2005*. 2005, Biezenmirtel (Pays-Bas).
23. Viscoelastic Dewetting of Ultrathin Polymer Films close to the Glass Transition.  
H. Bodiguel et C. Frétiigny. *Workshop on Confined Complex Liquides*. 2005, Amsterdam (Pays Bas).
24. Fragmentation Processes in Polystyrene Films under Sliding Conditions.  
A. Chateauinois, M.C. Baietto-Dubourg, C. Gauthier et R. Schirrer. *World Tribology Congress III*. 2005, Washington DC (Etats-Unis).
25. Micro-Raman Study of the Fatigue and Fracture Behaviour of Single PA66 Fibres : Comparison with Single PET and PP Fibres.  
P. Colomban, J.M. Herrera Ramirez, A. Marcellan et A.R. Bunsell. *ESIS T Polymers and Polymer Composite*. 2005, Les Diablerets (Suisse).
26. Toughened Acrylamide Based Hydrogels.  
S. Cram, C. Creton, H.R. Brown et G.M. Spinks. *2005 MRS Spring Meeting*. 2005, San Francisco (Etats-Unis).
27. Nonlinear Elastic Properties of Entangled and Non-Entangled Polymer Physical Gels.  
C. Creton, A. Roos, F. Deplace, P. Roose et F. Simal. *2005 MRS Spring Meeting*. 2005, San Francisco (Etats-Unis).
28. Elastic Modulus of Nanostructures : Resonant Contact-AFM Measurements and Reduced-Size Effects.  
S. Cuenot, C. Frétiigny et B. Nysten. *STM 05*. 2005, Sapporo (Japon).
29. Polymerization in Aqueous Dispersed Media Stabilized by Polyelectrolytes Copolymers.  
G. Delaittre, L. Houillot, C. Lefay, M. Manguian, J. Nicolas, C. Chassenieux, M. Save et B. Charleux. *2nd Workshop of the Young European Scientists (YES 2005)*. 2005, Cracovie (Pologne).
30. Polymeric-Surfactants from Polysaccharides.  
A. Durand, E. Rotureau, C. Chassenieux et E. Dellacherie. *Congrès SFC - Eurochem*. 2005, Nancy.
31. Mechanical Properties of Thin Polymer Films within Confined Contacts.  
E. Gacoin, C. Frétiigny et A. Chateauinois. *28th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2005, Mobile (Etats-Unis).
32. Deformation and Organisation in a Model Nanocomposite.  
Y. Le Diagon, H. Montès et C. Frétiigny. *2nd Annual European Rheology Conference*. 2005, Grenoble.
33. Effect of Glass Transition Temperature Gradient on the Mechanical Response of a Reinforced Elastomers.  
H. Montès et F. Lequeux. *Annual European Rheology Conference*. 2005, Grenoble.
34. Reversible Light-Triggered Control of Emulsion Type and Stability.  
P. Perrin, S. Khoukh et C. Tribet. *Formula 4*. 2005, King's College (Grande-bretagne).
35. Modelling of the Peel and Tack Values of PSA's using Probe Test Measurements.  
I. Rivals, L. Personnaz, C. Creton, F. Simal, P. Roose et S. Van Es. *28th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2005, Mobile (Etats-Unis).
36. Adhesion between Polymeric Fluids using a Probe Method.  
R. Schach et C. Creton. in *229th ACS National Meeting*. 2005, San Diego (Etats-Unis).
37. Adhesion between Polymeric Fluids using a Probe Method.  
R. Schach et C. Creton. in *2005 MRS Spring Meeting*. 2005, San Francisco (Etats-Unis).
38. Investigations of Polymer/Protein Hydrophobic Complexation and Association Dynamics using Light-Responsive Polyacrylates and Serum Albumin.  
C. Tribet et G. Pouliquen. 2005, Wageningen (Pays-Bas).

39. Transient Pores in Lipid Membranes controlled by Amphiphilic Polymers.  
F. Vial, C. Tribet et L. Auvray. *European Polymer Congress*. 2005, Moscou (Russie).
40. Conformation of Polysaccharide Chains at the Nanoparticles Surface ; Is it influencing Complement Activation and Bio-Adhesiveness of Nanoparticles ?  
I. Bertholon, D. Labarre, S. Lesieur, H. Hommel, G. Ponchel et C. Vauthier. *2006 American Association of Pharmaceutical Scientists Meeting*. 2006, San Antonio (Etats-Unis).
41. Study of the Aging of Nanosilica/mullite Slurries.  
A. Bourdette, B. Bresson, J.B. d'Espinose de la Caillerie, F. Lafuma et N. Lequeux. *1st International Congress on Ceramics*. 2006, Toronto (Canada).
42. Debonding Mechanisms in Pressure-Sensitive Adhesives with Composition Gradients.  
C. Carelli, F. Deplace, K. Ouzineb, O. Dupont et C. Creton. *3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena*. 2006, Pékin (Chine).
43. A Better Insight into the Mechanical Properties of Polymeric Fibres at the Nanoscale.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, A. Tonck, P. Kapsa et A. Chateauminois. *International Conference 2005 (ITC)*. 2006, Kobé (Japon).
44. Designed Nanoscale Heterogeneities for Controlling Water-Borne Pressure-Sensitive Adhesive Performance.  
F. Deplace, C. Carelli et C. Creton. *3rd World Congress on Adhesion and Related Phenomena*. 2006, Pékin (Chine).
45. Rheological Properties of Supramolecular Polymer formed by Self-Association through Hydrogen Bonding of Bis-Urea.  
G. Ducouret, C. Chassenieux, L. Bouteiller et F. Lequeux. *MACRO 2006 - 9th National Conference organized by the Society of Polymer Science*. 2006, Pune (Inde).
46. Molecular Aspects of the Fracture Behaviour of "model" Thermoplastics and Thermosets.  
J.L. Halary. *Deformation, Yield and Fracture of Polymers*. 2006, Rolduc Abbey, Kerkrade (Pays-Bas).
47. Relation between Chain Mobility and Mechanical Properties in Glassy Amorphous Polymers.  
J.L. Halary. *Euromech Colloquium 487 "Structure Sensitive Mechanics of Polymer Materials : Physical and Mechanical Aspects"*. 2006, Strasbourg.
48. Addressing in Macromolecular Responsive Assemblies.  
D. Hourdet. *3rd IUPAC- sponsored International Symposium on Macro-and-Supramolecular Architectures and Materials (MAM-06) : Practical Nano-Chemistry and Novel Approaches*. 2006, Tokyo (Japon).
49. Thermoreversible Behaviour or Associating Polymer Solutions : Thermo thinning versus Thermo thickening.  
D. Hourdet, M.V. Badiger, P.P. Wadgaonkar, N.P. IYER, G. Ducouret, P. Perrin et C. Chassenieux. *MACRO 2006 - 9th National Conference organized by the Society of Polymer Science India*. 2006, Pune (Inde).
50. Adhesion at PP/PA6 Interfaces : Part of the Copolymers formed in Situ at the Interfaces in Situation of Short Time annealing Representative of Coextruded Joints.  
H. Kiparissof-Bondil, L. Léger, C. Creton, F. Chopinez et D. Rauline. *29th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2006, Jacksonville (Etats-Unis).
51. Organization of Fillers in Stretched Model Nanocomposites.  
Y. Le Diagon, S. Mallarino et C. Frétiigny. *International Rubber Conference*. 2006, Lyon.
52. Structuration Effects in Stretched Nanocomposites.  
S. Mallarino, Y. Le Diagon et C. Frétiigny. *Workshop on Nanocomposites*. 2006, Montpellier.
53. Hybrid Self-Assemblies based on Thermoassociative Graft Copolymers and Silica Nanoparticles.  
L. Petit, F. Lafuma, N. Pantoustier et D. Hourdet. *1st European Chemistry Congress*. 2006, Budapest (Hongrie).
54. Switchable Adhesion Properties from Low and High Tg Polymeric Brushes.  
H. Retzos, Y. Tran, G. Gorodyska, A. Kiriya, M. Stamm et C. Creton. *American Physical Society General Meeting*. 2006, Baltimore (Etats-Unis).
55. Modified Side-Chain Liquid Crystalline Polymer Thin Films as Low Adhesion Surfaces.  
H. Retzos, D. Lee, K. Char et C. Creton. *American Physical Society General Meeting*. 2006, Baltimore (Etats-Unis).
56. Interdiffusion and Tack between Uncrosslinked Elastomers.  
R. Schach, Y. Tran, A. Menelle et C. Creton. *International Rubber Conference*. 2006, Lyon.
57. Key Effect of Coating Conformations on the Activation of the Complement System induced by Polysaccharide-Poly(isobutylcyanoacrylate) Particles.

- C. Vauthier, I. Bertholon, D. Labarre et H. Hommel. *33rd Annual Meeting and Exposition of the Controlled Release Society*. 2006, Vienne (Autriche).
58. Large-Strain Deformation and Fracture of Tough Hydrogels.  
R. Webber, G. Miquelard, J.P. Gong et C. Creton. *American Physical Society General Meeting*. 2006, Baltimore (Etats-Unis).
59. Improved Superplasticizers for High Performance Concrete : The SUPERPLAST Project.  
P.F.G. Banfill, P. Bowen, R. Flatt, L. Galmiche, Y.F. Houst, A. Kauppi, F. Lafuma, P. Livesey, U. Mader, B.O. Myrvold, F. Perche, B.G. Petersen, K. Reknes, I. Schober et D.S. Swift. *12th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2007, Montréal (Canada).
60. How to Optimize the Adhesive Properties of Bilayer Pressure-Sensitive-Adhesives.  
C. Carelli, F. Deplace et C. Creton. *30th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2007, Tampa Bay (Etats-Unis).
61. Recent Progress in Solid-State NMR of Quadrupolar Nuclei. Application to the Characterization of Hydration and Sulphate Attack Products.  
J.B. d'Espinose de la Caillerie, F. Barberon, C. Lenain et Z. Gan. *12ème Congrès International de la Chimie du Ciment*. 2007, Montréal (Canada).
62. Recent Progress in Solid-State NMR of Quadrupolar Nuclei. Application to the Characterization of Aluminium Sulfates in Cement Pastes.  
J.B. d'Espinose de la Caillerie et Z. Gan. *Conference on Analytical Chemistry Solid-State NMR Symposium*. 2007, Breckenridge (Etats-Unis).
63. Adhesion Promotion through Diblock Copolymer Formation at PP/PA6 co-extruded Interfaces.  
H. Kiparissof-Bondil, C. Creton, F. Chopinez, D. Rauline et L. Léger. *30th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2007, Tampa Bay (Etats-Unis).
64. Deformation of Elastic Coatings in Adhesive Contacts with Special Probes.  
P. Mary, A. Chateauinois et C. Frétiqny. *30th Annual Meeting of the Adhesion Society*. 2007, Tampa Bay (Etats-Unis).
65. Structure and Mechanical Properties of Hydrophobically modified Hydrogels.  
G. Miquelard, D. Hourdet et C. Creton. *American Physical Society General Meeting*. 2007, Denver (Etats-Unis).
66. Frozen Micelles at Oil-Water Interface : Formulation of pH-Responsive Emulsions.  
A. Roudot, N. Pantoustier, Y. Tran, V. Schmitt et P. Perrin. *European Student Colloid Conference 2007*. 2007, Ile de Ven (Suède).
67. Responsive Interfaces grafted with Polyelectrolyte or Polyampholyte.  
Y. Tran, S. Sanjuan, N. Pantoustier et P. Perrin. *European Polymer Congress*. 2007, Portoroz (Slovénie).

## Conférences Nationales

1. Caractérisation d'un matériau viscoélastique par l'analyse de la phase préliminaire au glissement d'un contact sphère/plan.  
E. Gacoin, C. Frétiqny et A. Chateauminois. *Colloque "Mécanique-physique des surfaces polymères solides"*. 2003, St Germain au Mont d'Or.
2. Adhésion des polymères, cristallinité et mobilité de surface.  
G. Jarrousse, C. Creton, L. Léger, M. Bulters et A. Magalhaes. *JADH'2003 - 12èmes Journées d'Etudes sur l'Adhésion*. 2003, Ile d'Oléron.
3. Gel polydiméthylhydrosiloxane (PMHS) : synthèse, caractérisation et propriétés mécaniques en couches minces.  
T. Thami, E. Petit, B. Bresson et C. Frétiqny. *Ecole thématique Garlène 2003 "Matériaux hybrides : des propriétés aux applications"*. 2003, Carcans-Maubuisson.
4. Agrégation de particules de silice à l'aide de polymères thermosensibles.  
D. Babayan, C. Chassenieux et F. Lafuma. *JEPO 32*. 2004, La Brosse Montceaux.
5. Etude des propriétés de surfaces de nanoparticules par Résonance Paramagnétique Electronique.  
I. Bertholon, H. Hommel, D. Labarre et C. Vauthier. *XIXème Journées Scientifiques du Groupe thématique de recherche sur les vecteurs*. 2004, Paris.
6. Sensibilité en profondeur et dissipation en mode tapping.  
H. Bodiguel et C. Frétiqny. *Forum des microscopies à sonde locale*. 2004, Bonascre.
7. Mécanique de films minces.  
H. Bodiguel et C. Frétiqny. *Journée de la Matière Condensée JMC9*. 2004, Nancy.
8. Effet de la rugosité sur la cavitation et l'adhésion.  
A. Chiche et C. Creton. *Réunion du GDR Dyninter*. 2004, Lyon.
9. Quelques exemples d'adhésion dans le monde animal.  
C. Creton. *9èmes Journées de la Matière Condensée*. 2004, Nancy.
10. Propriétés mécaniques de films de polymères dans des contacts confinés.  
E. Gacoin, C. Frétiqny et A. Chateauminois. *GdR Dyninter*. 2004, Lyon.
11. Polymères photostimulables pour l'inversion réversible d'émulsions induite par la lumière.  
S. Khoukh, C. Tribet et P. Perrin. *JEPO 32*. 2004, La Brosse Montceaux.
12. Les additifs polymères dans les formulations aqueuses : quelques considérations sur les suspensions de ciment.  
F. Lafuma, D. Platel, K. Rastoul, P. Borget et H. Van Damme. *34ème Colloque du GFP*. 2004, Toulon.
13. Tensioactifs polymères obtenus à partir de dextrane : relations entre structure chimique et propriétés émulsifiantes.  
E. Rotureau, A. Durand, C. Chassenieux, M. Leonard et E. Dellacherie. *GFP 2004 "Polymères milieux aqueux"*. 2004, Toulon.
14. Light-Responsive Recognition between Polymer and Proteines involving Photochromes Side-Groups.  
C. Tribet et G. Pouliquen. *Polymer-Solvent Complexes and Intercalates*. 2004, Lorient.
15. Manipulation de membranes et protéines membranaires à l'aide de polyamphiphiles.  
C. Tribet. *Réunion plénière du GdR "Assemblée e macromolécules végétales"*. 2004, Draveil.
16. Etude des propriétés de surface de nanoparticules recouvertes de polysaccharides par RPE et mesure de potentiel zéta.  
I. Bertholon, D. Labarre, H. Hommel et C. Vauthier. *Journées de l'Ecole Doctorale "Innovation thérapeutique : du fondamental à l'appliqué"*. 2005, Chatenay-Malabry.
17. Nanotribologie de fibres polymères.  
J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, A. Tonck, P. Kapsa et A. Chateauminois. *Colloque "Mécanique-physique des surfaces polymères solides"*. 2005, Obernai.
18. Propriétés mécaniques de films polymères géométriquement confinés dans des contacts.  
E. Gacoin, A. Chateauminois et C. Frétiqny. *Colloque "Mécanique-physique des surfaces polymères solides"*. 2005, Obernai.
19. Synthèse et propriétés d'hydrogels modifiés par des groupements hydrophobes.  
G. Miquelard, C. Creton et D. Hourdet. *33èmes Journées d'Etudes des Polymères*. 2005, Saint-Etienne.

20. Contrôle réversible du type de l'émulsion simple par la lumière.  
P. Perrin, S. Khoukh et C. Tribet. *Club Emulsion*. 2005, Montpellier.
21. Auto-assemblage hybrides stimulables en milieu aqueux.  
L. Petit, N. Pantoustier, F. Lafuma et D. Hourdet. *35ème colloque annuel du GFP*. 2005, Paris.
22. Evaluation de la performance rayure de revêtements composites organiques-inorganiques.  
S. Pozzolo, C. Gauthier, A. Chateauminois, R. Schirrer, J.L. Halary et L. Scodellaro. *Colloque "Mécanique-physique des surfaces polymères solides"*. 2005, Obernai.
23. Interfaces stimulables à base de polyampholytes greffés.  
S. Sanjuan et Y. Tran. *Journées d'Etude des Polymères (JEPO33)*. 2005, Le Bessat.
24. Rôle de la structure de l'interface sur l'adhésion entre élastomères.  
R. Schach, C. Creton, Y. Tran et A. Menelle. *Colloque annuel du GFP*. 2005, Paris.
25. Gel polyméthylhydrosiloxane (PMHS) réticulé en couches minces : gradient d'épaisseur et propriétés mécaniques.  
T. Thami, B. Bresson et C. Frétny. *Forum des microscopies à sonde locale*. 2005, Anglet.
26. Contrôle moléculaire de réseaux Polyuréthane (PU) modèles : effets sur les mécanismes de cavitation.  
A. Cristiano, A. Marcellan et C. Creton. *34èmes Journées d'Etudes des Polymères (JEPO)*. 2006, Lorient.
27. Analyse moléculaire de la rupture de matériaux polymères "modèles".  
A. Dubault et J.L. Halary. in *DEPOS 20*. 2006, Obernai.
28. Nanoparticules coeur-couronne poly(cyanoacrylate d'alkyle)-polysaccharides : rôle majeur de la conformation de surface sur l'activation du système du complément.  
D. Labarre, I. Bertholon, H. Hommel et C. Vauthier. *Matériaux 2006*. 2006, Dijon.
29. Déformation et organisation dans des nanocomposites modèles.  
Y. Le Diagon, S. Mallarino et C. Frétny. *Forum des microscopies à sonde locale*. 2006, Autrans.
30. Interfaces stimulables à base de polyélectrolyte et polyampholyte greffés.  
S. Sanjuan et Y. Tran. *Journées de la Diffusion Neutronique (JDN14)*. 2006, Murol.
31. Interfaces stimulables à base de polyélectrolyte et polyampholyte greffés.  
S. Sanjuan, P. Perrin, N. Pantoustier et Y. Tran. *Matériaux 2006 - 36ème Colloque National du GFP*. 2006, Dijon.
32. Effet de la conformation de chaînes de polysaccharides à la surface de nanoparticules de polycyanoacrylate d'alkyle sur l'activation du complément.  
C. Vauthier, I. Bertholon-Rajot, S. Lesieur, H. Hommel et D. Labarre. *XXIIèmes Journées Scientifiques du Groupe Thématique de Recherche sur la Vectorisation*. 2006, Paris.
33. Nucléation et croissance de cavités dans des réseaux élastomères modèles de Polyuréthane.  
A. Cristiano, A. Marcellan et C. Creton. *DEPOS 21*. 2007, Lille.
34. Analyse moléculaire de la plastification et de l'antiplastification de polymères amorphes.  
J.L. Halary et J. Sun. in *Colloque DEPOS 21*. 2007, Lille.
35. Propriétés mécaniques de nouveaux réseaux hybrides à base de polybutadiène et de nano-silice greffée.  
J.-L. Leblanc, D. Pan et J.L. Halary. *Colloque DEPOS 21*. 2007, Lille.
36. Stabilisation d'émulsions par des micelles gelées.  
A. Roudot, Y. Tran, V. Schmitt, N. Pantoustier et P. Perrin. *15èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN15)*. 2007, Maubuisson.

## Table des matières

<u>Assemblages biomimétiques, organisation, métastabilité</u>		<u>1</u>
1	Assemblages en milieu dilué : polymères / biocolloïdes	1
2	Interfaces liquide-liquide- Emulsions	9
3	Conclusion	11
<u>Nano-assemblages et formulations stimulables</u>		<u>13</u>
1	Assemblages macromoléculaires	14
2	Hydrogels	19
3	Assemblages hybrides	20
<u>Polymères vitreux : confinement, dynamique et plasticité</u>		<u>27</u>
1	Dynamique aux petites échelles	27
2	Mécanique physique	30
3	Organisation mésoscopique	35
4	Conclusion sur le thème	37
<u>Matière divisée et matériaux hybrides</u>		<u>39</u>
1	Elastomères nanocomposites : nouveaux renforts, nouveaux développements	40
2	Nanocomposites thermoplastiques et gels	41
3	Interfaces stimulables à base de polyélectrolyte et de polyampholyte greffés	45
4	Nanovecteurs médicamenteux et multicouches	46
5	Rhéologie des milieux pâteux – les pâtes cimentaires	47
6	Le matériau terre et les matériaux pour une construction durable	49
<u>Matériaux Polymères : Physico-Chimie, Mécanique et Adhésion</u>		<u>51</u>
1	Polymères souples	51
2	Polymères rigides (vitreux et semi-cristallins)	59
<u>Activités de la plateforme Rhéologie</u>		<u>65</u>
1	trois exemples de collaboration universitaire	66
<u>Publications et chapitres dans les ouvrages</u>		<u>69</u>
<u>Brevets</u>		<u>79</u>
<u>Conférences internationales invitées</u>		<u>81</u>
<u>Conférences nationales invitées</u>		<u>85</u>
<u>Conférences internationales</u>		<u>87</u>
<u>Conférences nationales</u>		<u>91</u>
<u>Table des matières</u>		<u>93</u>