

**ISSN 1148-1412**

# **ACTUALITES G.F.P.**

**BULLETIN N° 91  
mars 2002**



**GROUPE FRANÇAIS D'ETUDES ET D'APPLICATIONS  
DES POLYMERES**

*Dossier scientifique :*

*Quelques concepts de mécanique appliqués aux polymères*

*Prix GFP 2001 : Philippe DUBOIS et Elie RAPHAËL*

*Matières "plastiques" de demain : l'enjeu des polyesters biodégradables?  
Démouillage de films minces de polymères près de la transition vitreuse.*

**Siège social du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères**

6, rue Boussingault - 67083 Strasbourg Cedex - Tél / Fax : 03 88 41 41 57 - E-mail : gfp@gfp.asso.fr • <http://www.gfp.asso.fr>



**L'innovation naît toujours d'une rencontre**



DDB & Co. - Impression offerte par ATOFINA.

Rencontre entre la matière et le talent. Rencontre aussi, entre la volonté d'innover et celle de respecter la vie, prodige d'inventivité. Rencontre de compétences enfin, entre Elf Atochem et la chimie de TotalFina, pour créer le 5<sup>e</sup> chimiste mondial. [www.atofina.com](http://www.atofina.com)



**ATOFINA**

## SOMMAIRE

<b>Dossier scientifique - Quelques concepts de mécanique appliqués aux polymères</b>	i
<i>Editorial de Robert SCHIRRER</i>	iii
<i>Mécanismes de déformation plastique dans les polymères vitreux</i>	iv
<i>Mécanismes de renfort au choc par des particules d'élastomères</i>	viii
<i>Apport de la modélisation à la compréhension du comportement mécanique des composites à matrice polymère</i>	xiii
<i>Frottements et rayure de surface de polymère</i>	xvii
<b>Prix GFP 2001 : Philippe DUBOIS et Elie RAPHAËL</b>	25
<i>Matières "plastiques" de demain : l'enjeu des polyesters biodégradables?</i>	25
<i>Démouillage de films minces de polymères près de la transition vitreuse</i>	31
<b>Procès verbal de l'Assemblée Générale ordinaire de Bordeaux - 28 novembre 2001</b>	36
<b>Workshop "Polymères stimulables" 12-13 novembre 2001</b>	40
<b>Prix 2002</b>	42
<b>Liste des livres de la Commission Enseignement : tarifs et bon de commande</b>	42
<b>Demandes d'adhésion</b>	43
<b>Colloques organisés ou parrainés par le GFP et Colloques divers</b>	44
Liste	44
Stage Pédagogique du GFP - Trégastel, 3-7 juin 2002	47
JEPO 30 - Guéthary, 22-27 septembre 2002	48
<b>Formations, Stages, Séminaires spécialisés et de formation etc.</b>	50
<b>Tribune libre</b>	52
<b>Présentation de livres</b>	53
<b>Nouveaux membres individuels</b>	55
<b>Nouveaux membres collectifs</b>	59
<b>Actualisations, corrections, changements d'adresse</b>	59
<b>Tableau récapitulatif des colloques et workshops</b>	



LE DOSSIER  
SCIENTIFIQUE  
DU BULLETIN  
DU GFP

## EDITORIAL : LES CONCEPTS DE LA MECANIQUE DES SOLIDES APPLIQUES AUX POLYMERES

Robert Schirrer, Institut Charles Sadron, F67083 Strasbourg, schirrer@ics.u-strasbg.fr

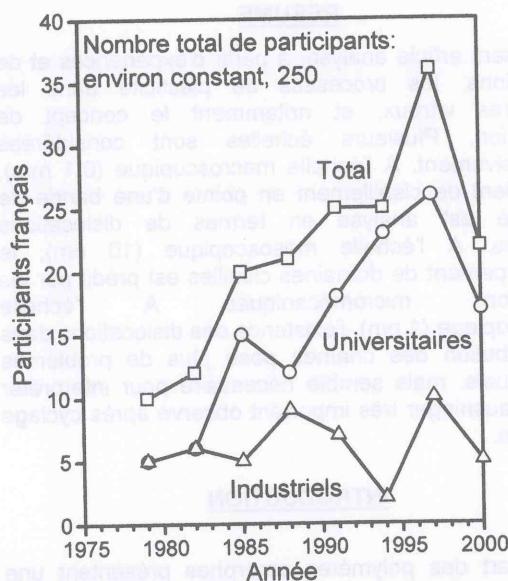
### POURQUOI ?

C'est la seconde fois, donc cela devient presque une coutume : un responsable éditorial différent pour chaque bulletin du GFP propose quelques articles concernant les polymères. Cette fois il s'agira bien entendu de propriétés mécaniques des polymères, puisque le conseil d'administration m'a chargé de m'en occuper.

« Au début était la chimie » : comme l'immense majorité des polymères sont des matériaux de synthèse, cette paraphrase s'impose. Cela a eu des conséquences importantes sur tous les secteurs de recherche concernant les polymères. En effet ce sont des chimistes qui initialement se sont également penchés sur l'ensemble de leurs propriétés, dont les propriétés mécaniques, et bien entendu avec une approche essentiellement moléculaire. Plus récemment, vers 1975 environ, les physiciens se sont intéressés à ce domaine, et très récemment seulement, vers 1990, les mécaniciens. Ce paradoxe chronologique a été particulièrement fort en France, où nous cultivions jusqu'à récemment une séparation des disciplines scientifiques classiques, chimie, physique, mathématique... Dans les pays Anglo-Saxons une culture « matériaux » englobant toutes les disciplines scientifiques existe depuis toujours et notre retard était important dans cette approche pluridisciplinaire. Le graphique ci-contre montre l'évolution de la présence française au grand colloque « deformation, yield and fracture of polymers » qui se tient tous les 3 ans à Cambridge en Angleterre et qui réunit la communauté planétaire dans ce domaine. Ces chiffres sont à comparer au nombre total de congressistes, 250 environ, qui est resté à peu près constant.

Quelques pages c'est peu, et il fallait choisir : plutôt que de proposer une vision globale des propriétés mécaniques des polymères qui est connue de beaucoup d'entre nous, j'ai opté pour quelques points de vue plus ponctuels, mais qui montrent bien comment l'utilisation de concepts de mécaniciens du solide rend fragile une approche qui chercherait à expliquer les propriétés mécaniques exclusivement à partir de considérations physico-chimique. En effet, alors que les propriétés optiques ou électriques sont précisément liées à la structure atomique ou moléculaire, il n'en va pas de même pour beaucoup de propriétés mécaniques pour lesquelles la microstructure à des

échelles beaucoup plus grande est dominante. Par exemple, le module d'élasticité dépendra fortement de la raideur de la chaîne macromoléculaire, donc il pourra se décrire à partir de modèles moléculaires. A contrario, la ténacité dépendra essentiellement d'une microstructure à l'échelle du micron, donc sera décrite par des modèles de la mécanique des milieux continus.



Les textes proposés dans ce bulletin sont donc consacrés de manière un peu provocatrice à des propriétés pour lesquelles la mécanique des solides montre qu'une approche par des considérations moléculaires n'est pas pertinente pour la modélisation. Il sera question de dislocations, de cavitation dans les solides, de l'effet du confinement mécanique, et du frottement apparent et réel. Le challenge pour les modèles de la mécanique des matériaux appliquée aux polymères reste la prise en compte des non linéarités et des couplages importants entre les variables d'état de ces matériaux fortement viscoélastiques et viscoplastiques.

La première difficulté entre scientifiques d'horizons différents tient au vocabulaire. Un mots, pourtant réputé précis, n'a pas le même sens pour les uns et les autres. En mécanique, l'un des mots clé est « structure », et il résume bien à lui seul la difficulté : pour un chimiste, il s'agira d'une échelle moléculaire, pour un physicien du solide cela pourra être la structure du nuage électronique autour d'un noyau d'atome, alors que pour le mécanicien il s'agira d'un objet toujours macroscopique qui peut être la tour Eiffel ou un échantillon de traction. Dans les textes qui suivent une « structure » sera toujours un assemblage macroscopique d'objets, à l'intérieur desquels la mécanique des milieux continus peut s'appliquer.

# MÉCANISMES DE DEFORMATION PLASTIQUE DANS LES POLYMERES VITREUX

Christian G'SELL Ecole des Mines de Nancy, INPL, 54042 Nancy, gsell@mines.u-nancy.fr

## RESUME

Le présent article analyse, à partir d'expériences et de simulations, les processus de plasticité dans les polymères vitreux, et notamment le concept de dislocation. Plusieurs échelles sont considérées successivement. A l'échelle macroscopique (0.1 mm), le gradient de cisaillement en pointe d'une bande de plasticité est analysé en termes de dislocations étendues. A l'échelle mésoscopique (10 nm), le développement de domaines cisaiillés est prédict par les simulations micromécaniques. A l'échelle microscopique (1 nm), l'existence des dislocations dans la distribution des chaînes pose plus de problèmes conceptuels, mais semble nécessaire pour interpréter l'effet Baushinger très important observé après cyclage plastique.

## INTRODUCTION

La plupart des polymères amorphes présentent une certaine aptitude à se déformer jusqu'à des déformations élevées, au moins lorsqu'ils sont sollicités au dessus de leur température de transition secondaire,  $T_\beta$ . Dans certains cas (polycarbonate, poly(éthylène téréphthalate), poly(chlorure de vinyle)), cette plasticité est observée quel que soit le chemin de déformation, y compris en traction uniaxiale. Dans d'autres, au contraire, le matériau présente une grande fragilité en traction (polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle), résines époxy) et ne révèlent leur capacité de déformation qu'en compression ou en cisaillement simple.

Dans tous les cas, le comportement plastique est caractérisé par un module élastique de l'ordre de 3000 MPa, une limite élastique marquée, un stade d'adoucissement transitoire se manifestant comme une chute de la contrainte vraie après le seuil plastique et, enfin, un long stade d'écoulement plastique marqué par un durcissement croissant. Ce type de comportement phénoménologique est bien illustré par la courbe de la Figure 1 [GSE 85, GSE 86, BAR 87] obtenue en cisaillement simple dans le cas du polycarbonate (PC). Les stades décrits ci-dessus (élasticité, limite élastique, adoucissement, durcissement) se manifestent dans la portion de courbe ABCD correspondant au chargement du matériau sous une vitesse de cisaillement constante.

Toutefois, le phénomène le plus intéressant apparaît après avoir soumis l'éprouvette à un cisaillement négatif (portion de courbe DEFG). On note en effet, après que le retour du matériau à son état macroscopique initial, qu'il se déforme lors d'une seconde déformation (chemin GHI) avec un limite élastique pratiquement moitié de celle observée lors du premier cisaillement. Ce n'est qu'aux déformations élevées (de l'ordre de 1) que les courbes correspondant

aux deux séquences de déformation plastique se rejoignent.

Ces comportements ne sont pas propres aux verres polymères. On les retrouve couramment dans les métaux cristallisés. Dans ces matériaux, les effets observés sont modélisés sur la base de la multiplication, de l'interaction et de l'élimination de dislocations au sein du réseau cristallin. La diminution considérable de la limite élastique dans un échantillon ayant subi précédemment un cyclage plastique est usuellement appelé "effet Bauschinger" par les métallurgistes mécaniciens et modélisé sur la base d'un stockage de dislocations mobiles lors du cycle plastique.

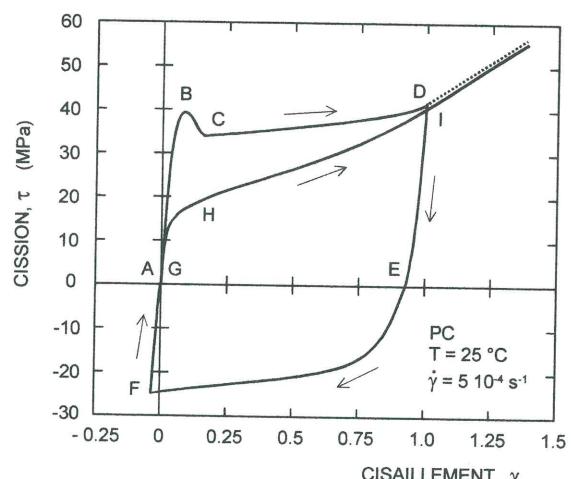


Figure 1. Cyclage en cisaillement simple du polycarbonate (d'après [GSE 86])

S'appuyant sur cette apparente similarité comportementale des polymères vitreux et des métaux, certains auteurs ont commencé à invoquer, dans les années 60, l'existence de dislocations dans les polymères vitreux [STA 97], mais ont dû adapter les modèles de dislocations cristallines au cas des microstructures amorphes. Au sein du désordre conformatif des verres polymères, ces auteurs ont considéré la relative régularité de l'environnement proche des groupements moléculaires et postulé que la déformation plastique était dû à la distorsion de cet ordre local par des cisaillements coopératifs au sein de défauts topologiques plans limités par une ligne de singularité élastique.

Le but de ce court article est de faire le point sur quelques aspects de ces modèles et d'examiner leurs potentialités pour décrire les processus de déformation à différentes échelles et si possible prédire les comportements du matériau.

## DISLOCATIONS MACROSCOPIQUES

Une première classe de résultats se rapporte aux observations macroscopiques (à l'aide d'un microscope optique ou à balayage) effectuées in-situ à la surface d'échantillons de polymères vitreux lors de la déformation plastique en cisaillement simple dans du polycarbonate [GRE 90]. Afin de visualiser les déformations, l'éprouvette a été "marquée" par un

réseau de lignes-repères perpendiculaires à la direction de cisaillement avec une équidistance de 100 µm environ. Comme de nombreux autres auteurs, nous avons noté qu'au cours du stade d'adoucissement ("crochet") après la limite élastique, une bande de déformation unique se forme au centre de l'éprouvette et ensuite se propage jusqu'aux limites de celle-ci. La micrographie électronique de la Figure 2 illustre bien les caractéristiques de cette bande. Alors que le cisaillement macroscopique n'est que de  $\gamma \approx 0.1$  pour cette état, la déformation plastique dans la bande est très élevée, de l'ordre de  $\gamma_b \approx 0.75$ . Cette bande de cisaillement se développe en longueur après la limite élastique, en même qu'un adoucissement prononcé est enregistré (chemin BC, Figure 2). Elle s'élargit ensuite à l'ensemble de l'éprouvette pendant le reste du long stade plastique (chemin CD) tandis que le matériau durcit plastiquement.

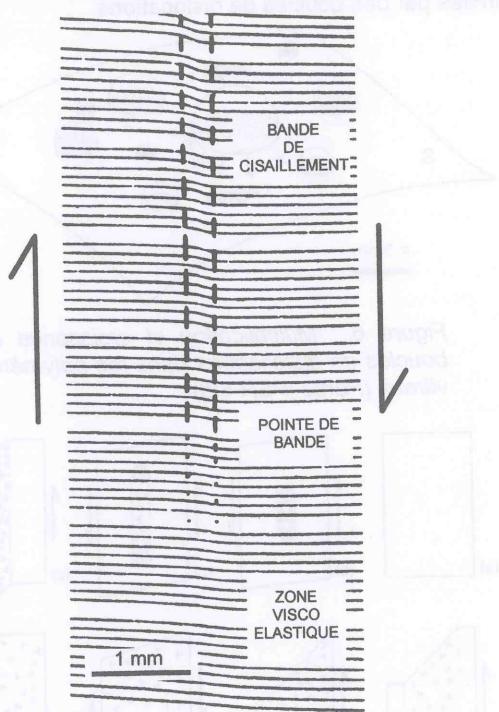


Figure 2. Bande de déformation unique en cisaillement simple dans le polycarbonate (d'après [GRE 90])

Comme Weertman et al. pour les failles géologiques [WEE 64], on peut modéliser le "front de cisaillement" visible en tête de bande par une "dislocation étendue". Ce concept est très commode pour calculer à l'échelle macroscopique les contraintes internes engendrées dans le matériau environnant par les têtes de la bande et permet de prédire le comportement de l'échantillon lors de la première phase de chargement (ABCD) sur la base de la loi de comportement plastique intrinsèque du polymère au sein de la bande de cisaillement,

$\tau(\gamma_b, \dot{\gamma}_b)$ . On retrouve ainsi l'allongement de la bande pendant le stade d'adoucissement, puis son élargissement pendant le stade de durcissement.

En revanche, cette simple modélisation macroscopique ne semble pas expliquer directement le stade de cisaillement inverse (DEFA) au cours duquel la vitesse de cisaillement est uniforme dans toute l'éprouvette et où la déformation plastique est complètement

recouvrée sans qu'apparaissent de nouvelles bandes de cisaillement macroscopiques de signe négatif. Elle ne rend pas compte non plus de l'important effet Bauschinger observé lors du second cycle de déformation. Il faut donc rechercher à une échelle microstructurale inférieure les mécanismes responsables de ces phénomènes remarquables.

### DISLOCATIONS MESOCOPIQUES

La plasticité des polymères vitreux a été récemment modélisée à l'échelle mésoscopique par Bulatov et Argon [BUL 95] à l'aide d'une simulation fondée sur un agrégat macromoléculaire de 0,2 µm, lui-même constitué de 60,000 cellules contenant chacune environ 1,000 atomes individuels. A l'intérieur des cellules, les liaisons covalentes entre les atomes dans les chaînes [ARG 93] sont analysées par un code de mécanique moléculaire. La simulation reproduit correctement les changements conformationnels de trans à gauche qui avaient été prédicts par les théories antérieures [YAN 83] et les expériences de spectrométrie infrarouge [THE 85].

Un résultat important de cette simulation est illustré à la Figure 3 qui montre le développement de bandes de cisaillement dans le stade de déformation plastique. Ces bandes se forment spontanément, sans qu'il soit nécessaire d'introduire explicitement des défauts structuraux. Il est probable que leur germination se produise dans des zones un peu plus faibles au sein de la fluctuation des configurations moléculaires. Les bandes ainsi formées ont une largeur de 5 à 10 nm et sont inclinées à 45 °C environ par rapport à l'axe de traction. On peut donc considérer ici encore que les extrémités des bandes sont des dislocations mésoscopiques, mais cette fois à l'échelle mésoscopique. Toutefois, le modèle ne semble pas rendre compte de l'effet Bauschinger important observé expérimentalement. Cela est dû probablement au fait qu'il considère seulement le comportement à zéro Kelvin et ne prend pas en compte l'activation thermique des processus de plasticité.

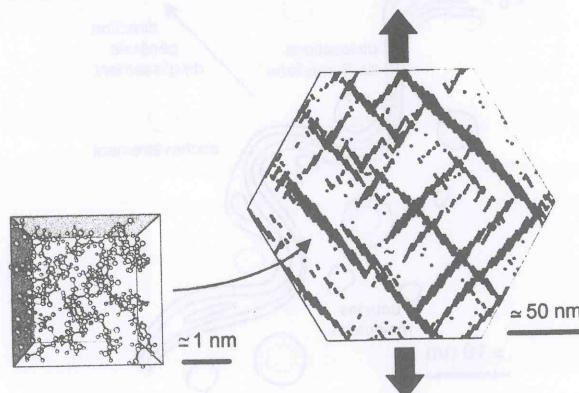


Figure 3. Bandes de cisaillement prédictes par le modèle de Bulatov et Argon ([BUL 95])

### DISLOCATIONS MICROSCOPIQUES

Les premiers modèles de plasticité des verres polymères sont dus à Li [LI 70] et Argon [ARG 73] qui ont supposé que la déformation plastique nécessitait la

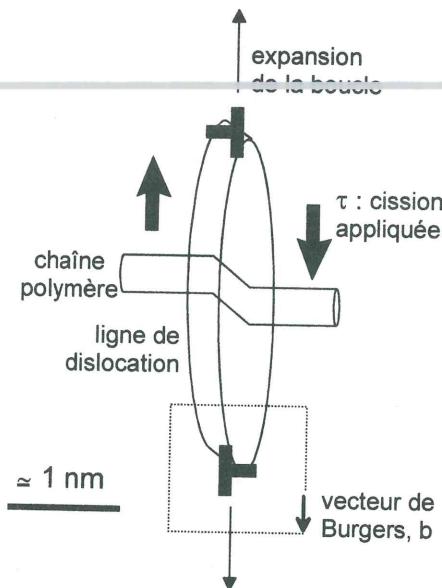


Figure 4. Modèle de boucle de dislocation microscopique d'après Bowden [BOW 74]

formation coopérative de décrochements sur les chaînes macromoléculaires situées dans des microdomaines cisaiillés. Comme Gilman [GIL 68], ces auteurs ont supposé que la frontière de ces domaines microscopiques se comporte comme une boucle de dislocation dont le vecteur de Burgers est de l'ordre de grandeur est égal à la distance d'interaction des macromolécules voisines. Bowden [BOW 74] a formalisé ce concept en montrant que la germination et la croissance de boucles de dislocations constituent les premiers stades de la formation des bandes de cisaillement mésoscopiques (Figure 4). Le cisaillement serait de l'ordre de  $\gamma = 1$  dans la boucle de dislocation, et pratiquement nul à l'extérieur. Les vecteurs de Burgers varient de 0.27 à 0.49 nm pour les différents polymères considérés : PMMA, PVC, PS, PC and PET. Bien que ce modèle diverge quelque peu par rapport à l'expérience aux très basses températures, il constitue une base intéressante de discussion.

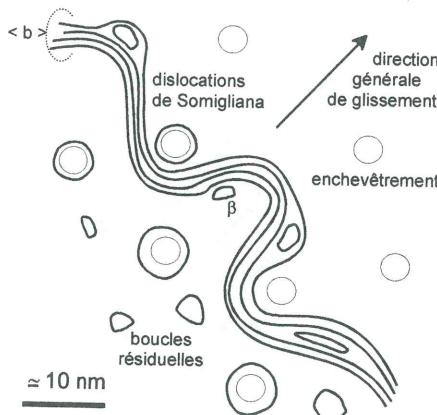


Figure 5. Glissement de dislocations de Somigliana d'après Escaig [ESC 79, ESC 93, ESC 97]

Cette approche a été reprise en détail par Escaig [ESC 79, ESC 93, ESC 97] en considérant que la boucle est une dislocation de Somigliana, dont le vecteur de Burgers,  $b$ , fluctue autour d'une valeur moyenne  $\langle b \rangle$ . Ce sont d'ailleurs ces fluctuations qui cause pour une bonne part la résistance au glissement des dislocation

en volume, car elles doivent être accommodées par la formation difficile de nombreuses petites boucles de dislocation complémentaires de vecteur de burgers  $\beta$  (Figure 5). Une autre gène au mouvement des dislocations provient des enchevêtements entre chaînes qui constituent des "points durs" au sein du réseau macromoléculaire et dont le franchissement requiert des processus non conservatifs.

Pérez, de plus, a montré que le glissement des dislocations résulte de mouvements coopératifs des macromolécules, notamment entre les transitions secondaire ( $T_B$ ) et vitreuse ( $T_g$ ) [PER 82, MAN 92]. Dans ce modèle, la température, la vitesse de cisaillement et la pression hydrostatique jouent des rôles importants car ces paramètres affectent la relaxation des défauts [QUI 97]. La Figure 6 illustre le processus d'expansion des micro-domaines cisaiillés limités par des boucles de dislocations.

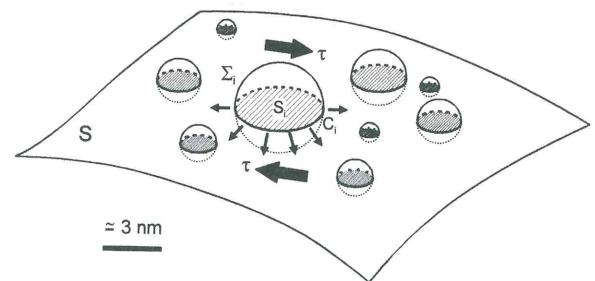


Figure 6. Multiplication et croissance de boucles de dislocations dans les polymères vitreux (Pérez [PER 82])

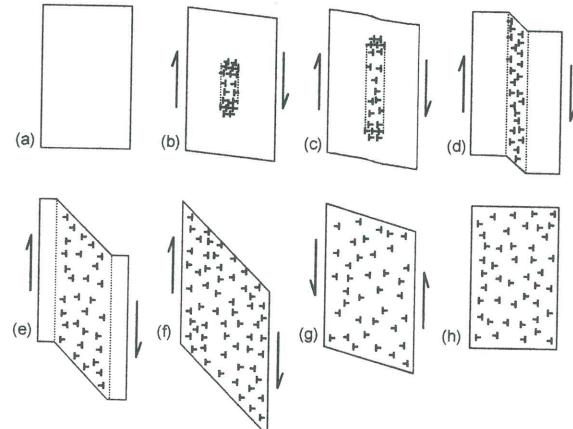


Figure 6. Comportement simulé des dislocations lors des différentes phases du cycle de cisaillement de la figure 1

C'est sur la base de ce type de défaut microscopique que nous avons modélisé le cisaillement cyclique du polycarbonate amorphe Figure 6) [GSE 81, GSE 86]. En supposant que leurs mouvements contrôlent la vitesse de déformation macroscopique selon l'équation d'Orowan,

$$\dot{\gamma}_{pl} = N(\tau, \gamma_b) b v(\tau)$$

où  $N$  est la densité de dislocations,  $b$  leur vecteur de Burgers et  $v$  leur vitesse, le modèle rend bien compte non seulement du cisaillement inverse homogène (décris à la Figure 1), mais aussi de l'effet Bauschinger lors du deuxième cycle. En effet, une fois la

multiplication effectuée (stades a, b, c, d, e, f de la Figure 6), la densité des dislocations est suffisante pour accomoder facilement la vitesse de cisaillement imposée lors du retour inverse (stade g), puis au début du second cycle (stade h). On explique bien également l'effacement de cet effet d'adoucissement si l'échantillon vitreux est chauffé au voisinage de la transition vitreuse à cause de la relaxation et/ou de l'annihilation des dislocations [BAR 87].

## CONCLUSIONS

Depuis plus de 30 ans, les physiciens des polymères se sont interrogés sur la pertinence des modèles de plasticité des polymères fondés sur le mouvement de dislocations. Il apparaît évident aujourd'hui que ce type de modèle reflète bien la réalité expérimentale à l'échelle macroscopique, ainsi que les résultats de modèles de mécanique moléculaire à l'échelle mésoscopique. Le problème est plus complexe à l'échelle microscopique car aucune observation expérimentale n'a jamais mis en évidence directement l'existence de dislocations à cette échelle.

Quoi qu'il en soit, ces théories multi-échelles ont été utilisées par de nombreux auteurs qui y ont trouvé des outils simples et efficaces pour prédire tel ou tel phénomène observé dans la réalité. On peut donc dire que si l'existence des dislocations dans les verres polymères n'est pas encore définitivement prouvée à l'échelle microscopique, l'utilité de leur concept ne fait plus de doute et ouvre la voie à des analyses beaucoup plus performantes que dans le passé.

## References

- [ARG 73] A. S. Argon, Phil. Mag., 28 (1973) 839
- [ARG 93] P. H. Mott, A.S. Argon and U.W. Suter, Phil. Mag., 67 (1993) 931
- [BAR 87] C. G'Sell, H. El Bari, J. Perez, J. Y. Cavaillé, G. P. Johari, Mater. Sci. Eng., A110 (1989) 223
- [BOW 74] P. B. Bowden, S. Raha, Phil. Mag., 29 (1974) 149
- [BUL 95] A. S. Argon, V. V. Bulatov, P. H. Mott, U. W. Suter, J. Rheol, 39 (1995) 377
- [ESC 79] B. Escaig, in: B. Escaig, R. Groh, L. P. Kubin and J. L. Martin, *Dislocations et déformation plastique*, Editions de Physique, les Ulis, 1979, pp. 261
- [ESC 93] J. M. Lefebvre, B. Escaig, Polymer, 34 (1993) 518
- [ESC 97] B. Escaig, Pol. Eng. Sci., 37 (1997) 1641
- [GIL 68] J. J. Gilman, in: A. R. Rosenfield, G. T. Hahn, A. L. Bement, Jr., R. I. Jaffee (Eds.), *Dislocation dynamics*, McGraw Hill, New York, 1968, pp. 3-25
- [GRE 90] J. Grenet, C. G'Sell, Polymer, 31 (1990) 2057
- [GSE 81] C. G'Sell, J.J. Jonas, J. Mater. Sci., 16 (1981) 1956
- [GSE 85] C. G'Sell, A. J. Gopez, J. Mater. Sci., 20 (1985) 3462
- [GSE 86] C. G'Sell, in: *Strength of metals and alloys*, Pergamon, Oxford, éd. H. J. McQueen; 1986, pp. 1943-1982
- [LI 70] J. C. M. Li, J. J. Gilman, J. Appl. Phys., 41 (1970) 4248
- [MAN 92] M. B. M. Mangion, J. Y. Cavaillé, J. Perez, Phil. Mag., 66 (1992) 773
- [PER 82] J. Perez, in: B. Escaig and C. G'Sell, *Plastic deformation in amorphous and semi-crystalline materials*, Editions de Physique, les Ulis, 1982, pp. 265-285
- [QUI 97] R. Quinson, J. Pérez, M. Rink, A. Pavan, J. Mater. Sci., 32 (1997) 1371
- [STA 97] Z. H. Stachurski, Progr. Polym. Sci., 22(1997) 407-474
- [THE 85] M. Theodorou, B. Jasse, L. Monnerie, J. Polym. Sci., Pol. Phys. Ed., 23 (1985) 445
- [WEE 64] J. Weertman, Bull. Seismol. Soc. Am., 54 (1964) 1035
- [YAN 83] I. V. Yannas, R. R. Luise, in: A. E. Zachariades and R. S. Porter, *The strength and stiffness of polymers*, Dekker, New York, 1983, pp. 255-292

# MÉCANISMES DE RENFORT AU CHOC PAR DES PARTICULES D'ELASTOMÈRE

Christophe FOND, Institut Charles Sadron , F67083 Strasbourg, fond@ics.u-strasbg.fr

## INTRODUCTION

L'ajout de particules d'élastomère dans des polymères à caractère fragile est bien connu pour conférer de la ductilité et ainsi renforcer les propriétés au choc du matériau (Fig. 1). Considérant, par exemple un polymère amorphe à l'état vitreux, au delà d'un niveau de sollicitation mécanique critique l'amorçage du craquelage devient possible. L'amorçage puis la propagation d'une seule craquelure peut conduire à une fissuration catastrophique dès que l'énergie de déformation stockée dans le matériau est suffisamment importante. Dans la mesure où on ne peut éviter le départ d'une craquelure, la technique de renfort consiste donc à multiplier les sources de dissipation d'énergie pour diffuser le plus possible l'endommagement. Le rôle des particules peut varier selon la vitesse de sollicitation, la température et le type de sollicitation et peut évoluer avec l'état de déformation. Les différents mécanismes associés aux particules sont la cavitation de l'élastomère, le déclenchement d'écoulement viscoplastique dans la matrice ou l'amorçage de craquelures dans la matrice environnante et la déviation de craquelures.

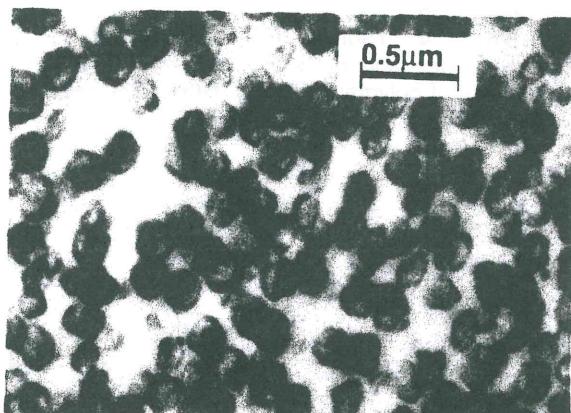


Fig. 1. Morphologie d'un PMMA choc industriel – les particules d'élastomère apparaissent plus sombres que la matrice PMMA.

Bien que de nombreux éléments de réflexion relatifs à ces divers mécanismes de localisation des déformations et leur compétition ou concomitance puissent être fournis, le présent article est focalisé sur l'étude micromécanique du mécanisme de cavitation des particules d'élastomère. La cavitation n'est pas en soi une source de dissipation considérable. Son intérêt réside dans la dissipation viscoplastique qu'elle rend possible. En ce qui concerne les essais de traction uniaxiale, la cavitation ne semble pas indispensable pour conférer de la ductilité au polymère [Schirrer et al., 1996]. Néanmoins, des études récentes [G'Sell, 2002] semblent montrer que la variation de volume liée à la cavitation et à la subséquente croissance de cavité en

plasticité tarde l'apparition d'une striction. En revanche, dans le cas de la fissuration, la cavitation joue un rôle essentiel.

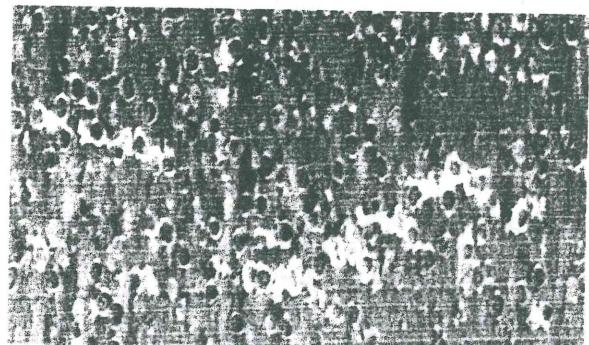


Fig. 2 . Endommagement par bandes de dilatation sous traction uniaxiale dans un PMMA choc.

En effet, dans le cas de l'ouverture d'une entaille, la matière située dans le prolongement de l'entaille subit une traction triaxiale proche d'une contrainte purement hydrostatique. La contrainte de cisaillement y étant faible<sup>1</sup>, la dissipation viscoplastique est peu favorisée. La cavitation des particules permet de perturber les champs mécaniques à leur échelle de sorte que de fortes contraintes de cisaillement apparaissent autour des particules<sup>2</sup>. Une croissance de cavités/craquelures/bandes de dilatation par écoulement viscoplastique est alors possible, comme l'illustre la Fig. 2. A l'échelle de l'entaille, la variation de volume induite par des croissances de cavité redistribue la sollicitation mécanique et les contraintes en sommet d'entaille sont moins intenses. Notamment, la part hydrostatique de la contrainte, qui permet de propager l'entaille en favorisant la formation de fibrilles par cavitation dans la matrice s'en trouve réduite. L'endommagement par cavitation en sommet d'entaille, qui se traduit par un blanchiment du polymère, a donc un effet d'écran sur la force d'extension de fissure.

## MODELISATION DE LA CAVITATION DANS LES POLYMERES CHOC

### *Remarques préliminaires concernant la cavitation en masse*

La cavitation dans les solides fait encore l'objet de nombreux travaux, notamment pour améliorer les caoutchoucs et élastomères. Pour ces derniers, en ce qui concerne la cavitation en masse (cavité de très

<sup>1</sup> Lorsque la contrainte est purement hydrostatique, toute contrainte de cisaillement – ou déviateur des contraintes – est nulle. En mécanique élastique linéaire de la rupture, cela correspond au cas de matière dont le coefficient de Poisson vaudrait 0.5 – matériau incompressible – située dans le prolongement de la fissure en déformation plane – échantillon épais – en mode d'ouverture de fissure.

<sup>2</sup> Sur le plan mécanique, une particule d'élastomère endommagée par cavitation peut quasiment être assimilée à un vide. La matrice située à la paroi interne du vide subit alors une sollicitation proche de la contrainte plane. Ce type de sollicitation est connu pour favoriser l'écoulement viscoplastique, entre autres pour la déchirure de films minces.

petite taille devant la taille du volume de matière considéré), de nombreux modèles mécaniques de croissance de cavité ont été développés [Fond, 2001].

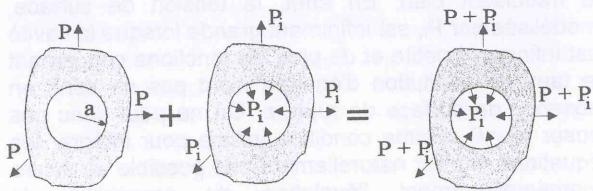


Fig. 3. Prise en compte "mécanicienne" des forces des liaisons secondaires liées à la tension de surface.

Parmi les paramètres de ces modèles, on compte l'élasticité non linéaire en grandes déformations, l'énergie de déchirure et la tension de surface. Le point d'achoppement porte essentiellement sur la pré-existence de bulles dans le matériau. On peut en effet montrer qu'il existe un état de contrainte pour lequel une cavité va s'accroître de façon instable dans un élastomère<sup>3</sup>. Pour les cavités de très petite tailles (typiquement quelques nanomètres) la prise en compte de la tension de surface en mécanique se fait en considérant une dépression interne,  $P_i^4$ , qui tend à refermer la cavité. A la dépression extérieure à appliquer pour faire croître la cavité vient donc se superposer cette contrainte de re-fermeture (Fig. 3).

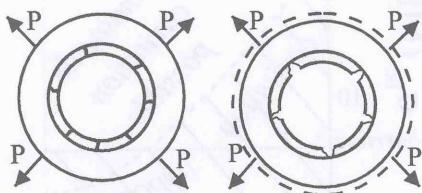


Fig. 4. Schéma indiquant comment la surface interne d'une cavité peut s'accroître par déchirure.

Comme le suggère la Fig. 4, lorsque la paroi interne atteint un taux d'elongation critique, la cavité s'accroît par déchirure. La réticulation du réseau macromoléculaire interdit en effet de considérer que le solide se comporte comme un liquide à seuil, c'est à dire autorise un écoulement sans limite en déformation. L'énergie nécessaire à la déchirure lors d'un accroissement de surface interne est l'énergie de déformation élastique restituée par le milieu environnant. L'énergie nécessaire est le produit de l'énergie de déchirure du matériau (supposée constante) par la quantité de surface créée. Il s'avère que ce processus est aussi instable puisque l'énergie restituée croît plus vite que l'énergie nécessaire. Pour la cavitation en masse, il est aussi montré que le matériau peut être considéré comme incompressible. Les résultats expérimentaux montrent la plupart du temps une bonne corrélation entre l'état de contrainte

<sup>3</sup> Il s'agit d'une instabilité élastique, effet que l'on rencontre couramment lorsqu'on gonfle un ballon. La pression à insuffler diminue lorsque le ballon se gonfle. A pression constante, le ballon aurait donc tendance à grossir indéfiniment.

<sup>4</sup>  $P_i$  vaut classiquement  $2\gamma_r/a$  où  $\gamma_r$  désigne la tension de surface du matériau et  $a$  le rayon de la cavité dans son état actuel.

critique et le module d'Young,  $E_r$ , en petite déformation. Avec une loi de comportement d'élasticité caoutchoutique de type Mooney, on s'attend en effet à ce que l'instabilité élastique se produise pour une dépression (contrainte hydrostatique)  $P_c$  qui vaut  $5 E / 6$ . Il faut surtout remarquer qu'une seule cavité pré-existante dans l'ensemble du volume conduit à la ruine de l'échantillon. La différence entre le modèle et la réalité est classiquement attribuée à la tension de surface (bulle pré-existante de petite taille dont la taille est difficile à déterminer d'où un décalage de valeur  $P_i$  inconnue) ou à la loi de comportement d'élasticité caoutchoutique qui généralement décrit mal la relation contrainte-déformation à l'approche du taux d'elongation limite du réseau macromoléculaire.

#### modélisation de cavitation dans des particules d'élastomère

La proposition d'un modèle mécanique résulte toujours d'un compromis entre la mise à portée de la résolution des problèmes posés et la prise en compte maximale des éléments comportementaux et géométriques jugés essentiels. Dans le cas de la cavitation des particules en élastomère inclus dans des matrices polymères, une solution analytique "simple" peut être obtenue avec les approximations et hypothèses suivantes :

- la particule est sphérique, homogène et isotrope,
- le comportement de l'élastomère est décrit par une loi de Mooney et, contrairement à la plupart des modèles de cavitation en masse, la compressibilité est prise en compte,
- l'énergie de déchirure de l'élastomère ne dépend pas de la taille de la déchirure, conformément aux observations expérimentales, la cavité de forme sensiblement sphérique apparaît au centre de la particule et l'interface particule-matrice est une liaison parfaite,
- la matrice environnante est homogène et isotrope,
- le comportement de la matrice est élastique linéaire (la viscoélasticité est négligée),
- les particules n'interagissent pas entre elles de sorte qu'on puisse considérer une particule dans un milieu infini<sup>5</sup>,
- les forces des liaisons secondaires agissent comme une dépression interne.

Comme le suggère la Fig. 5, le "moteur" de la cavitation est l'énergie élastique stockée dans la particule et la matrice [Dompas et Groeninckx, 1994]. Le "frein" est l'énergie dissipée pour créer la surface. Le rapport entre les modules de cisaillement de la matrice et celui de l'élastomère est de l'ordre de 1000 tandis que celui entre les modules de compressibilité est de l'ordre de 1. Ce contraste de propriétés mécaniques est tel que les contraintes de cisaillement transmises à l'interface élastomère-matrice sont négligeables devant les contraintes normales. Il s'ensuit que l'élastomère peut être assimilé à un fluide compressible ne pouvant sustenter qu'essentiellement une contrainte hydrostatique  $\sigma_h$ . Cette contrainte est analytiquement connue [Eshelby, 1954]. L'énergie élastique stockée dans la particule vaut donc

$$W_{\text{é}} = \frac{1}{2} V_p \sigma_h \Delta V/V = \frac{1}{2} V_p \sigma_h^2 / K_r \quad (1)$$

<sup>5</sup> Le problème des interactions est traité ailleurs, voir par exemple [Fond et al., 2002].

où  $V_p$  est le volume de la particule,  $\Delta V/V$  la variation de volume liée à la sollicitation mécanique et  $K_r$  est le module de compressibilité de l'élastomère. Les calculs montrent que lorsque qu'une cavité apparaît dans l'élastomère, en relation avec l'instabilité élastique décrite précédemment, l'essentiel des contraintes hydrostatiques sont relâchées et la particule se comporte quasiment comme un vide. Le calcul de l'énergie élastique restituée par la matrice montre que celle-ci est sensiblement égale à  $W_{el}$  [Fond et al., 1996]. L'énergie motrice pour la cavitation est donc proportionnelle au volume de la particule.

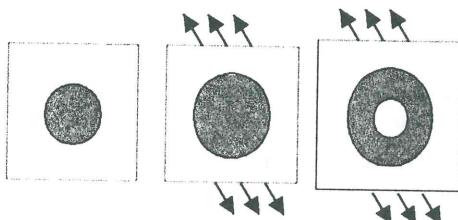


Fig. 5. Mécanisme de cavitation d'une particule d'élastomère incluse dans une matrice.

Contrairement à un fluide, la naissance d'une cavité ne peut pas se faire indéfiniment par ré-arrangement de matière dans un réseau macromoléculaire réticulé. Il s'agit donc de considérer qu'une surface est créée par déchirure. Cette surface de rupture constitue la paroi interne de la cavité et ne peut être déformée en traction au delà d'un taux d'elongation maximal,  $\lambda_{max}$ , qui correspond au bi-étirage maximal du réseau macromoléculaire. Pour optimiser l'énergie élastique restituée, la géométrie de cette surface doit permettre de faire travailler des efforts dans les trois directions de l'espace – la contrainte est hydrostatique – tout en étant la plus petite possible. Un bon candidat pour cette surface réside en six plans symétriquement placés dont les intersections définissent 4 droites à  $109^{\circ}5$ , comme l'indique la Fig. 6. L'inflation d'une telle surface conduit à une forme quasiment sphérique. En effet, si  $a_0$  représente la dimension de la déchirure, la surface créée vaut  $3.65 \pi a_0^2$ , surface très proche de celle d'une sphère de rayon  $a_0$  valant  $4 \pi a_0^2$ . Par convention, on compte l'énergie de rupture relativement à la surface non déformée. L'énergie associée au travail de la dépression interne  $P_i$ , liée à la tension de surface qui vaut classiquement  $2 \gamma_r / (\lambda_a a_0)$ , sera quant à elle associée à l'état déformé<sup>6</sup>. Ceci se traduit par

$$W_{dis} \approx 4 \pi a_0^2 (\Gamma_r + \lambda_a^2 \gamma_r) \quad (2)$$

où  $\Gamma_r$  représente l'énergie de rupture,  $\gamma_r$  la tension de surface de l'élastomère et  $\lambda_a$  le taux d'elongation de la paroi interne de la cavité.

Tout état doit vérifier l'équilibre des efforts, la compatibilité des déformations et l'admissibilité de la sollicitation pour la matière, par exemple une limite en extension telle que  $\lambda_a < \lambda_{max}$ . Le problème posé ainsi admet une infinité de solutions, chaque solution pouvant être obtenue pour une valeur de  $a_0$  donnée. Mais contrairement au cas de la cavitation en masse, il ne semble pas raisonnable de supposer la présence de "bulle" initiale située au centre de chaque particule,

conformément aux observations microscopiques. D'autre part, la genèse de la cavité n'est pas du ressort de la mécanique des milieux continus et les équations le traduisent bien. En effet, la tension de surface, modélisée par  $P_i$ , est infiniment grande lorsque la cavité est infiniment petite et de plus les fonctions concernant le taux de restitution d'énergie n'ont pas de sens en absence de surface de rupture. On ne peut donc pas poser  $a_0 = 0$  comme condition initiale pour intégrer les équations. Il n'est naturellement pas possible de suivre mathématiquement l'évolution du processus de cavitation depuis son origine. Au mieux, il est possible de vérifier la conservation de l'énergie entre l'état initial – particule non endommagée – et un état "final" – particule endommagée par cavitation. Cette dernière considération fournit l'unicité de la solution.

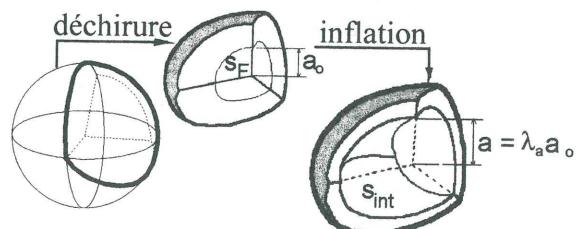


Fig. 6. Une géométrie plausible pour la surface de rupture.

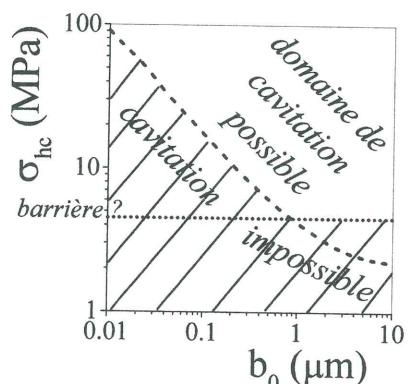


Fig. 7. Contrainte hydrostatique critique de cavitation,  $\sigma_{hc}$ , en fonction du rayon de la particule,  $b_0$ , pour un élastomère dont les propriétés sont :  $E_r = 2 \text{ MPa}$ ,  $K_r = 2 \text{ GPa}$ ,  $\gamma_r = 0.03 \text{ J/m}^2$  and  $\Gamma_r = 0.05 \text{ J/m}^2$ , le module d'Young et coefficient de Poisson de la matrice valant respectivement  $E_m = 3 \text{ GPa}$  et  $\nu_m = 0.37$ .

Etant donné que l'énergie dissipée varie approximativement en proportion de la surface de la particule (surface interne de la cavité) et que l'énergie disponible varie en proportion de son volume, un rapport surface / volume apparaît dans le critère de cavitation<sup>7</sup>. Ce modèle, dont un résultat est fourni en Fig. 7, propose donc une explication à la constatation expérimentale que les particules sont d'autant moins sensibles à la cavitation qu'elles sont de petite taille [Scodellaro, 2001]. Mais l'extrapolation du modèle aux particules de grande taille montre qu'une seconde condition doit être remplie pour que la cavitation puisse avoir lieu. En effet, l'amorçage du processus de

<sup>6</sup> Le travail de l'effort  $P_i$  ( $P_i = 2 \gamma_r / a_{actuel}$ ) dans la croissance d'une cavité sphérique depuis zéro jusqu'au rayon  $a_{final}$  vaut  $4 \pi \gamma_r a_{final}^2$ .

<sup>7</sup> Entendre par "critère de cavitation" une condition nécessaire mais non forcément suffisante à elle seule pour rendre l'apparition d'une cavité possible

cavitation doit être rendu possible par un niveau de dépression suffisant [Mott et al., 1993]. Ce niveau de dépression - ou de façon quasi-équivalente densité d'énergie - est qualifié ici de barrière et ne dépend, a priori, pas de la taille de la particule. Cette barrière correspond aux forces des liaisons secondaires qu'il faut combattre pour dilater une zone où le volume libre est important. La hauteur de cette barrière - évaluée entre de 10 MPa et 20 MPa - est mal cernée expérimentalement car lorsque l'on considère un volume d'élastomère croissant, la probabilité de rencontrer une bulle initiale propice à la "cavitation" redouble non négligeable et on s'attend donc à retrouver progressivement les résultats des expériences de cavitation en masse.

## DISCUSSION

A l'issue de la modélisation, deux conditions nécessaires pour rendre possible la cavitation apparaissent. L'une est basée sur un stockage minimal d'énergie et l'autre sur un niveau de contrainte hydrostatique minimal. Quoiqu'il en soit de la condition la plus contraignante à satisfaire pour la cavitation, pour une taille de particule donnée, ces critères s'expriment tous deux par un niveau de dépression critique dans la particule. On s'attend à une variation du seuil de cavitation avec la taille des particules seulement pour les particules de petite taille - typiquement autour de 100 nm pour les paramètres matériau habituellement admis. Pour l'instant les résultats expérimentaux n'invalident pas la modélisation. Les paramètres utilisés en Fig. 7 sont issus de la littérature et non ajustés aux valeurs expérimentales. On retrouve bien pour un rayon de particule de 100 nm une dépression critique d'environ 15 MPa (ce qui correspond à environ 50 MPa en traction uniaxiale). Cependant la validation est rendue difficile par l'imprécision sur la connaissance des propriétés de l'élastomère. Principalement, l'énergie de rupture à l'échelle considérée n'est pas actuellement mesurable et devrait varier avec la taille de la surface créée<sup>8</sup>. Il semble donc que le progrès dans la compréhension soit à ce jour plus lié aux développements expérimentaux qu'au raffinement des modèles.

Le modèle présenté suppose un comportement élastique linéaire. En pratique, on injecte dans le modèle les constantes d'élasticité relatives à la vitesse de déformation moyenne et à la température correspondant à la situation envisagée. Il ne faut pas perdre de vue que le point faible du matériau ici considéré est la résistance au choc. Les déformations différencées sont donc supposées négligeables devant les autres déformations. Comme la solution analytique est connue, on peut facilement vérifier si le seuil plastique ou de craquelage aurait été localement atteint ou dépassé avant cavitation. La compétition entre les mécanismes précurseurs de l'endommagement est ainsi facilement analysée.

Une étude de la cavitation après apparition d'écoulement viscoplastique dans la matrice environnante a aussi été effectuée [Fond, 2000]. En l'absence de solution analytique, les moyens numériques de la méthode des éléments finis sont mis à contribution. Il apparaît que l'écoulement plastique joue le rôle d'un limiteur de dépression dans la particule

d'élastomère de sorte que l'évolution de la dépression dans l'élastomère suit approximativement l'évolution de la contrainte appliquée. Si de plus on rappelle que seul le retour élastique restitue de l'énergie, alors on n'est peu surpris que le domaine d'application des critères établis en élasticité s'étendent à la plasticité avec une erreur acceptable<sup>9</sup>, tout du moins pour des déformations moyennes inférieures à 30 %.

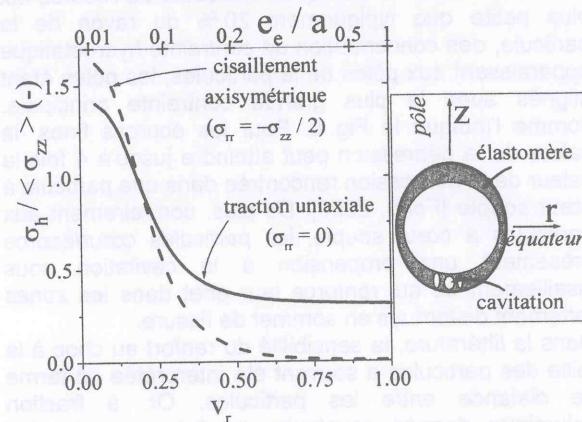


Fig.8. Concentration de contrainte hydrostatique, normée par la contrainte appliquée, en fonction de la fraction volumique d'élastomère,  $v_r$ , (ou de l'épaisseur d'écorce,  $e_e$ , divisée par le rayon de la particule).

Les modèles à une particule, généralement périodiques en éléments finis, prédisent que toutes les particules subissent une cavitation en même temps. Or on observe une progressivité de l'endommagement au cours du chargement. Il a été montré comment les interactions mécaniques entre particules influencent la cinétique et l'organisation spatiale de la cavitation [Scodellaro, 2001; Fond et al., 2002]. Les particules endommagées tendent à s'organiser dans des plans perpendiculaires à la plus grande contrainte principale. A vitesse moyenne de déformation constante, le domaine de cavitation - en terme de déformation macroscopique - est d'autant plus large, i. e. la cavitation est d'autant plus progressive, que la fraction volumique de particules est grande. Du fait du fort contraste des modules de cisaillement et du faible contraste des modules de compressibilité matrice/particule, les interactions mécaniques liées aux sollicitations de cisaillement sont fortes tandis que celles liées aux sollicitations hydrostatiques sont très faibles. En traction uniaxiale, la progressivité est donc essentiellement liée aux interactions mécaniques entre particules alors qu'en prolongement de sommet de fissure c'est essentiellement le gradient des champs mécaniques macroscopiques qui gère la progressivité spatiale de l'endommagement. En élasticité, les simulations ne prévoient pas "d'avalanches" de cavitations, i.e. endommagements instables liés à des cavitations de particules brusquement générées de proche en proche. A fortiori, on s'attend donc à un endommagement stable présence de dissipation visqueuse ou plastique.

<sup>8</sup> à l'instar d'une "courbe J-R" en mécanique de la rupture ductile.

<sup>9</sup> L'erreur est acceptable si l'on considère que les propriétés des particules de renfort sont mal connues, que les interactions entre particules sont négligées, etc.

Le cas des particules dite "œur/écorce", à cœur rigide et écorce souple en élastomère, est fort intéressant du point de vue de l'optimisation des propriétés mécaniques. En effet, pour ce type de particules, un paramètre supplémentaire, en plus de la taille de la particule et de ses propriétés mécaniques, permet d'ajuster le seuil de cavitation à une valeur optimal. Il s'agit de l'épaisseur de l'écorce, paramètre géométrique assez bien maîtrisé. Lorsque l'épaisseur de l'écorce est plus petite que typiquement 20 % du rayon de la particule, des concentration de contrainte hydrostatique apparaissent aux pôles de la particules, les pôles étant alignés avec la plus grande contrainte principale, comme l'indique la Fig. 8. Pour les écorces fines, la valeur de la dépression peut atteindre jusqu'à 4 fois la valeur de la dépression rencontrée dans une particule à cœur souple [Fond, 2000]. De plus, contrairement aux particules à cœur souple, les particules cœur/écorce présentent une propension à la cavitation sous cisaillement ce qui renforce leur effet dans les zones fortement distordues en sommet de fissure.

Dans la littérature, la sensibilité du renfort au choc à la taille des particules a souvent été interprétée en terme de distance entre les particules. Or, à fraction volumique donnée constante, la distance entre les particules est proportionnelle à la taille des particules. Il est donc tout autant loisible d'interpréter ces mêmes résultats en terme de taille des particules en argumentant des modèles de cavitation. En revanche, on ne sait quel argument avancer pour un éventuel effet de la distance entre particules. Aux très petites échelles, on pourrait éventuellement imaginer que le seuil plastique ou de craquelage puisse dépendre du volume de

matière considérée. Dans l'expectative rien n'est exclu, mais une telle étude n'est pas du ressort des calculs de la mécanique des milieux continus.

## RÉFÉRENCES

- Dompas D. et Groeninckx G., "Toughening Behaviour of Rubber-Modified Thermoplastic Polymers Involving Very Small Rubber Particles: 1. A Criterion for Internal Rubber Cavitation", *Pol.*, **35**, (1994), p. 4743-4749.  
 Eshelby J. D., "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Particle, and Related Problems", *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **241**, (1957), p. 376-396.  
 Fond, C., "Endommagement des polymères "choc": modélisations micromécaniques et comportements

à la rupture", Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, (2000), Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Fond C., "Cavitation Criterion for Rubber Materials: A Review of Void-Growth Models", *J. Polym. Sc. B: Polym. Phys.*, **39**, (2001), p. 2081-2096.

Fond C., Géhant S. et Schirrer R., "Effects of Mechanical Interactions on the Hydrostatic Stress in Randomly Distributed Rubber Particles in an Amorphous Polymer Matrix", *Polym.*, **43**, (2002), p. 909-919.

Fond C., Lobbrecht A. et Schirrer R., "Polymers Toughened with Rubber Microspheres; an Analytical Solution for Stresses and Strains in the Rubber Particles at Equilibrium and Rupture", *Int. J. Fract.*, (1996), **77**, p. 141-159.

G'Sell C., Hiver J.-M. et Dahoun A. "Experimental Characterization of Deformation Damage in Solid Polymers under Tension, and its Interrelation with Necking", submitted to *Int. J. Sol. Struct.*, 2002.

Schirrer R., Fond C. et Lobbrecht A., "Volume Change and Light Scattering During Mechanical Damage in PMMA (Polymethylmethacrylate) Toughened with Core Shell Rubber Particles", *J. Mat. Sc.*, (1996), **31**, p. 6409 - 6422.

Scodellaro L., "Endommagement par Cavitation du Polypropylène renforcé au Choc par des Particules d'Elastomère", thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, soutenue le 17 septembre 2001.

Mott, P. H., Argon, A. S. et Suter, U. W., "Atomistic Modelling of Cavitation of Glassy Polymers", *Phil. Mag.*, **68**, 3, (1993), p. 537-564.

# A PPORT DE LA MODELISATION A LA COMPREHENSION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES A MATRICE POLYMERIQUE

Roger Gaertner, Pascal Cuillery, Laurent David, INSA,  
69621 Villeurbanne, Roger.Gaertner@insa-lyon.fr

(Note éditoriale : dans ce texte le mot « structure » est à prendre au sens mécanique d'assemblage de plusieurs objets macroscopiques et non au sens chimique d'assemblage moléculaire. On y démontre que ce sont des effets de forme macroscopiques qui expliquent ce qui est habituellement attribué à des effets moléculaires)

## INTRODUCTION

Une sollicitation harmonique (traction, compression, cisaillement pur ou torsion) appliquée à une éprouvette homogène génère des états de contrainte et déformation simples que l'on peut déduire aisément des mesures de la force imposée et du déplacement qui en résulte. Il est alors naturel de caractériser la réponse viscoélastique du matériau sous la forme d'un module complexe  $G^* = \sigma^*/\varepsilon^* = G + iG'$  où  $G$  est le module élastique et  $G'$  le module de dissipation. Le rapport  $\tan\phi = G''/G'$  est appelé facteur de perte du matériau. Lorsqu'il s'agit d'un matériau polymère, l'évolution du module complexe  $G^*$  avec la température ou la pulsation d'excitation est dominée par la présence de relaxations mécaniques. La dépendance en température de  $G^*$  est illustrée sur la figure 1 sous la forme de courbes isochrones.

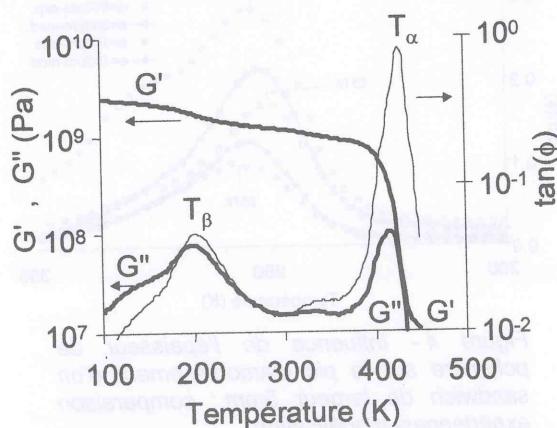


Fig. 1 – Résine époxy : courbes isochrones à 1Hz montrant les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$ .

Ces courbes montrent les phénomènes de relaxation mécanique du polymère (ici un réseau époxy) : à chaque relaxation est associée une diminution du module élastique  $G'$  et un maximum du module de dissipation  $G''$ . Bien que la discussion sur la sensibilité au temps et à la température puisse être conduite individuellement sur chacun de ces modules, on s'intéressera dans la suite à  $\tan\phi$  dont la valeur est entachée de moins d'incertitudes expérimentales. De plus, par souci de concision, on examinera seulement son évolution au voisinage de la température  $T_\alpha$  de

la relaxation principale, laquelle correspond au passage de la transition vitreuse.

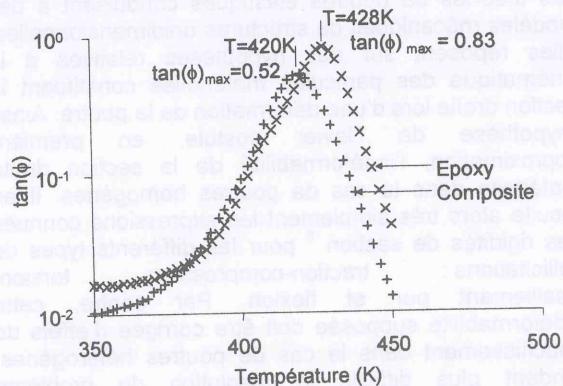


Figure 2 – Isochrones à 1Hz : voisinage du pic de relaxation principale  $\alpha$  pour la résine époxy et le composite verre-époxy (49% en volume de résine).

Dans le cas d'un matériau composite à matrice polymère, il est utile de pouvoir le considérer, à l'échelle macroscopique de la pièce composite, comme un matériau homogène équivalent, isotrope ou non suivant la forme, la disposition et les propriétés des phases en présence. Sans égard au fait que l'hétérogénéité y induit des champs de contraintes et de déformations compliqués, on détermine expérimentalement, dans une direction d'orthotropie, un module complexe  $G_c^* = G_c + iG_c'$  et un facteur de perte  $\tan\phi_c = G_c''/G_c'$  attribués au composite. Arguant du fait que les propriétés viscoélastiques du composite lui sont conférées par la matrice polymère, on est tenté, en vertu des modèles de Voigt ou Reuss, d'attendre que la température du pic de  $\tan\phi_c$  soit identique à la température de relaxation principale du polymère et que son amplitude soit une pondération de celle du polymère par la fraction volumique de résine dans le composite. Or, des écarts sont souvent constatés par rapport à ces prévisions, notamment en ce qui concerne la température du pic de  $\tan\phi$ <sup>2-3</sup>. A titre d'illustration, la figure 2 compare les facteurs de perte, au voisinage de la relaxation  $\alpha$ , pour un composite unidirectionnel verre-époxy comportant 49% de résine en volume, sollicité en torsion autour de la direction des fibres, et pour la résine seule. Certains auteurs<sup>2,4-6</sup> suggèrent que de tels écarts sont imputables à un gradient de propriétés du polymère dans une interphase entourant le renfort élastique.

L'objectif de ce travail est de montrer que l'interprétation de telles observations nécessite un traitement satisfaisant du problème mécanique afin de séparer les effets de couplage mécanique des effets dus aux matériaux. Le propos sera illustré sur la configuration très particulière de poutre en matériau stratifié pour laquelle la solution du problème mécanique en torsion est connue<sup>3,7,13</sup>. Les résultats d'essais de spectrométrie mécanique seront alors confrontés à ceux d'une modélisation ignorant tout effet d'interphase<sup>3,7,13</sup>.

## BASES DU MODELE MECANIQUE

Elles sont exposées pour des structures de poutres qui constituent la géométrie des échantillons sur lesquels

est réalisée, le plus souvent, la caractérisation expérimentale des composites.

Les théories de poutres élastiques conduisent à des modèles mécaniques de structures unidimensionnelles. Elles reposent sur des hypothèses relatives à la cinématique des particules matérielles constituant la section droite lors d'une déformation de la poutre. Ainsi, l'hypothèse de Navier postule, en première approximation, l'indéformabilité de la section droite matérielle dans le cas de poutres homogènes. Il en résulte alors très simplement les expressions connues des rigidités de section<sup>8</sup> pour les différents types de sollicitations : traction-compression, torsion, cisaillement pur et flexion. Par contre, cette indéformabilité supposée doit être corrigée d'effets de gauchissement dans le cas de poutres hétérogènes, rendant plus difficile la résolution du problème mécanique. La solution peut être obtenue de manière analytique, sous forme de séries, pour les poutres stratifiées à section rectangulaire présentant des interfaces parfaites<sup>9</sup>. Pour des configurations d'hétérogénéité plus compliquées ou pour des conditions d'interface imparfaites, il faut avoir recours à des résolutions numériques basées sur la méthode des éléments finis<sup>10</sup> ou à des techniques spécifiques d'homogénéisation lorsque les dimensions de la section sont grandes devant la taille des phases incluses<sup>11</sup>.

Sachant que les essais mécaniques dynamiques sont généralement réalisés à basse fréquence, l'influence des forces d'inertie est négligeable. Dans ces conditions, il suffit, en vertu du principe de correspondance<sup>12</sup>, de substituer des modules complexes aux modules élastiques dans la formulation du problème élastostatique pour rendre compte des effets dissipatifs dus au comportement viscoélastique de la (ou des) phase(s) polymère(s). La résolution du problème mécanique effectuée, à des températures discrètes et à une fréquence fixée, permet donc d'établir une expression explicite du module  $G_c$  du composite en fonction des modules complexes de la matrice et du renfort, ainsi que des paramètres géométriques de l'éprouvette, et donc de calculer des courbes isochrones théoriques pour un composite<sup>3,7,13</sup>.

## COMPARAISON EXPERIENCE-MODELISATION

### **Matériaux et méthodologie**

L'étude est conduite sur des poutres sandwich métal/polymère/métal. Les peaux sont des feuilles d'acier inox d'Ugine AISI 304, d'épaisseur 0,2mm, dont le facteur de perte, inférieur à  $6 \times 10^{-4}$  dans la plage de température explorée, est négligé. L'âme est un copolymère polyéthylène-acétate de vinyle EVA d'Atochem dont la température de relaxation principale à 1Hz est de 253K. Des poutres sandwich de longueur 60mm, de diverses configurations de section, ont été réalisées (Fig. 3). Les unes, de largeur  $b=5\text{mm}$ , ont des épaisseurs de résine comprises entre 100μm et 800μm, tandis que les autres ont des largeurs comprises entre 1,83mm et 4,87mm pour une épaisseur de résine  $e=140\text{μm}$ . Les courbes expérimentales isochrones en torsion à 1Hz de la résine EVA et des différentes poutres ont été tracées entre 100K et 350K.

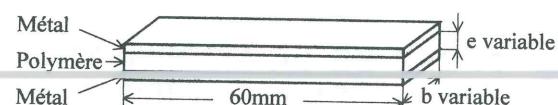


Figure 3 - Eprouvette sandwich

Pour chacune des poutres testées, une courbe théorique isochrone à 1Hz a été construite selon le principe énoncé précédemment. Les résultats obtenus par la méthode analytique ou par la méthode des éléments finis sont identiques.

### Résultats

Les figures 4 et 5 représentent les courbes de  $\tan\phi$  au voisinage de la relaxation principale de l'EVA. Elles montrent les influences, respectivement, de l'épaisseur de polymère et de la largeur de l'éprouvette sur la température et sur l'amplitude du pic. Pour la clarté des figures, seules les courbes correspondant aux valeurs minimum et maximum du paramètre géométrique variable ont été reportées. Dans les deux cas, les courbes expérimentales indiquent des décalages de la température du maximum de  $\tan\phi$  du sandwich par rapport à celle du polymère. Suivant la configuration de la section du sandwich, le déplacement du pic est constaté tantôt vers les basses ou les hautes températures. S'il s'agissait d'un effet d'interphase, peu vraisemblable en raison de la faible quantité de polymère mise en cause, on ne comprendrait pas qu'il agisse dans des sens opposés selon la configuration de section. De plus, si l'hypothèse pouvait encore être avancée pour tenter d'expliquer l'influence d'épaisseurs de la couche de polymère différentes en raison d'une proportion variable de résine concernée, elle ne peut pas être retenue dans le cas d'éprouvettes de largeurs différentes.

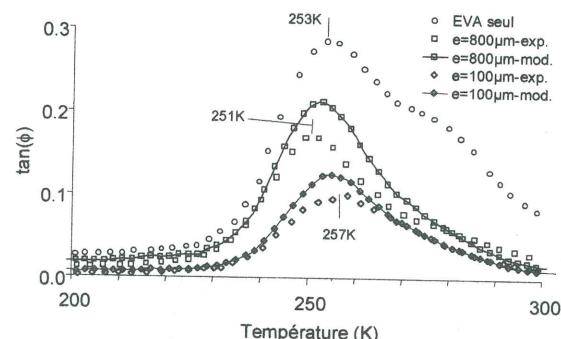


Figure 4 - Influence de l'épaisseur de polymère sur le pic d'amortissement d'un sandwich de largeur 5mm : comparaison expériences-modélisation

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation est également présentée sur les figures 4 et 5. Si la concordance n'est pas quantitativement complète, les tendances sont identiques, tant du point de vue du décalage de la température que de l'amplitude des pics d'amortissement. Comme la modélisation n'inclut aucune notion d'interphase, les évolutions discutées du spectre des stratifiés par rapport à celui de la résine peuvent donc être principalement attribuées à des effets de structure.

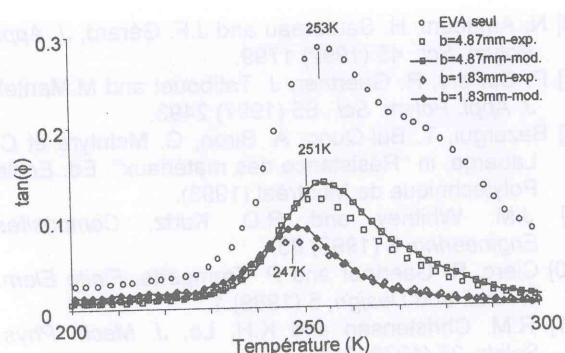


Figure 5 - Influence de la largeur du sandwich sur le pic d'amortissement pour une épaisseur de polymère de 140μm : comparaison expériences-modélisation

### INTERPRETATION ENERGETIQUE

Le facteur de perte d'une structure viscoélastique soumise à une excitation harmonique peut encore être considéré comme le rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie emmagasinée. Dans le cas où cette structure est constituée de deux phases homogènes isotropes ayant des facteurs de perte  $\eta_1$  et  $\eta_2$  respectivement, il ressort du principe de correspondance que, dans chaque phase, l'énergie dissipée est proportionnelle à l'énergie emmagasinée. De sorte que le facteur de perte de la structure composite s'écrit, pour le mode excité :

$$\tan\phi_c = \eta_1 \cdot W^e_1 + \eta_2 \cdot W^e_2$$

où  $W^e_1$  et  $W^e_2$  sont les fractions d'énergie emmagasinée dans chacune des phases.

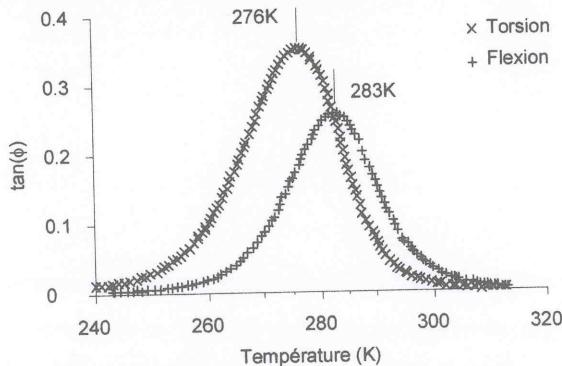


Figure 6 - Courbes isochrones simulées d'une poutre sandwich en torsion et en flexion bi-encastrée.

Ces fractions dépendent évidemment du mode de déformation de la structure engendré par l'excitation. Il en résulte que le facteur de perte n'est pas une caractéristique intrinsèque des propriétés viscoélastiques d'un matériau composite que si celui-ci est isotrope à l'échelle macroscopique. Cette remarque est illustrée, à la figure 6, dans le cas d'une même poutre sandwich sollicitée en torsion, d'une part, et en flexion bi-encastrée, d'autre part. La température du maximum du pic d'amortissement, aussi bien que son amplitude diffèrent dans les deux cas.

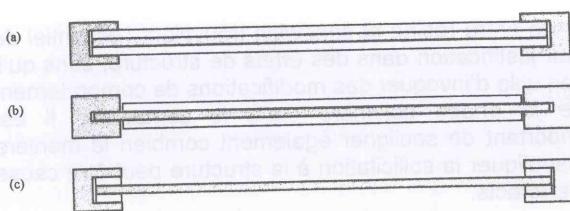


Figure 7 - Différentes configurations de poutres revêtues sollicitées en torsion (a) revêtement complet, (b) pas de revêtement dans les mors, (c) pas de revêtement hors des mors

Le cas d'une poutre stratifiée constituée d'une tôle portant un revêtement viscoélastique sur ses deux faces (Fig. 7-a) est intéressant à examiner également. La figure 8 montre que la courbe isochrone de  $\tan\phi$  en torsion présente deux pics décalés en température par rapport à celui du polymère. Des essais ont été réalisés, d'une part, sur l'éprouvette de la figure 7-b pour laquelle le revêtement a été supprimé à l'intérieur des mors et, d'autre part, sur l'éprouvette de la figure 7-c pour laquelle le revêtement n'a été conservé qu'entre les mors. Les courbes isochrones correspondantes sont reportées sur la figure 8. Elles permettent clairement d'attribuer les deux pics précédemment observés à deux modes de déformation de l'éprouvette initiale : l'un à la torsion de la poutre revêtue et l'autre à la déformation locale du polymère dans les mors.

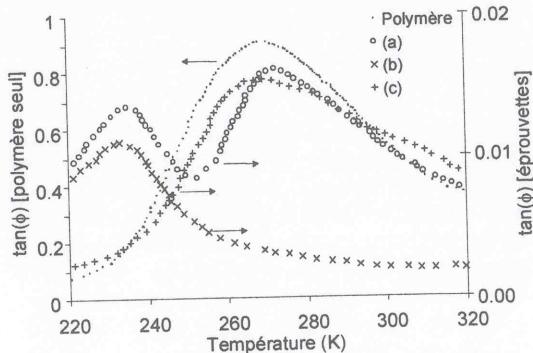


Figure 8 - Courbes isochrones des poutres revêtues définies à la figure 7, sollicitées en torsion

### CONCLUSIONS

Du point de vue de leur comportement mécanique, les poutres stratifiées peuvent être considérées comme des structures composites. Des essais mécaniques dynamiques sont alors nécessaires pour déterminer les caractéristiques viscoélastiques de celui-ci dans les directions principales d'anisotropie. Cependant, les expériences réalisées génèrent fréquemment des états de déformation qui impliquent simultanément les caractéristiques dans plusieurs directions matérielles, rendant alors difficile l'interprétation des propriétés du composite en relation avec celles des phases constitutives. Il est, dans ces circonstances, indispensable de procéder à une analyse rigoureuse du couplage mécanique, c'est-à-dire de la manière dont l'énergie de déformation se répartit dans les constituants.

Dans le cas de poutres stratifiées, il a été montré clairement que des décalages du pic du facteur de

perte entre résine et sandwich trouvaient l'essentiel de leur justification dans des effets de structure, sans qu'il soit utile d'invoquer des modifications de comportement de la phase polymère dans le composite. Il est important de souligner également combien la manière d'appliquer la sollicitation à la structure peut être cause d'artefacts.

### RÉFÉRENCES

- [1] M. Ward, in "Mechanical properties of solid polymers", John Wiley & Sons (1990).
- [2] H. Bourahla, J. Chauchard, J. Lenoir and M. Romand, *Angew. Makromol. Chem.*, 178 (1990) 47.
- [3] P. Cuillary, L. David, S. Etienne and M. Mantel, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 1915.
- [4] M.Y. Boluk and H.P. Schreiber, *Polym. Comp.*, 5 (1986) 595.
- [5] N. Nishiyama, K. Horie, R. Shick and R. Ishida, *Polymer Communications*, 31 (1990) 380.
- [6] N. Amdouni, H. Sautereau and J.F. Gérard, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45 (1992) 1799.
- [7] P. Cuillary, R. Gaertner, J. Tatibouet and M. Mantel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (1997) 2493.
- [8] Bazergui, T. Bui-Quoc, A. Biron, G. McIntyre et C. Laberge, in "Résistance des matériaux", Ed. Ecole Polytechnique de Montréal (1993).
- [9] J.M. Whitney and R.D. Kurtz, *Composites Engineering*, 3 (1993) 83.
- [10] Clerc, R. Gaertner and P. Trompette, *Finite Elem. in Anal. and Design*, 5 (1989) 1.
- [11] R.M. Christensen and K.H. Lo, *J. Mech. Phys. Solids*, 27 (1979) 315.
- [12] Z. Hashin, *Int. J. Solids Struct.*, 6 (1970) 539.
- [13] P. Cuillary, Viscoélasticité d'une structure métal/polymère/métal. Phénomènes d'interface, Thèse de Doctorat, INSA Lyon (1996).

# FROTTEMENTS ET RAYURE DE SURFACE DE POLYMERÉ

C. Gauthier, Institut Charles Sadron, 67083 Strasbourg,  
gauthier@ics.u-strasbg.fr

## INTRODUCTION

Historiquement, le frottement a eu deux écoles de pensée : l'école française orientée sur l'interaction mécanique entre aspérités et l'école anglaise centrée sur le rôle de l'adhésion. Le premier rapprochement entre des deux écoles est réalisé par Bowden et Tabor. Ils développent leur théorie de l'adhérence [1] en supposant que les plus hautes rugosités antagonistes sont soumises au cisaillement des jonctions adhésives. Mais le principal inconvénient de cette théorie réside dans son incapacité à donner quantitativement des coefficients de frottement. La réalité du contact entre deux surfaces est complexe : le frottement entre deux surfaces macroscopiques doit être modélisé par une approche statistique prenant en compte la contribution élémentaire de chaque jonction entre rugosités antagonistes. A cette échelle, le frottement macroscopique est une valeur moyenne qui intègre la distribution des hauteurs, la géométrie des aspérités et le comportement local au niveau de chaque contact. A l'échelle locale, le frottement est apparent. Il est lié au frottement vrai, à l'écoulement viscoplastique de matière autour de la pointe rigide et/ou à la viscoélasticité qui entoure la zone de contact. Il y a donc trois échelles de frottement, et la connaissance à ces différentes échelles n'est pas égale.

Le passage local/global est le moins avancé : il nécessite d'avoir une connaissance fine des mécanismes à l'échelle locale, où mécanique du contact et thermodynamique des surfaces sont en compétition. Les premières analyses du contact macroscopique [2] concernent le contact statique pour des matériaux élastiques/plastiques et négligent l'adhésion entre l'aspérité sphérique et le plan en contact. Elles ont permis de confirmer les travaux de Bowden et Tabor reliant la charge normale à l'aire réelle de contact [1] et de définir les conditions de passage d'un contact macroscopique élastique à localement plastique. Cette approche a été enrichie par les progrès acquis au niveau du contact local statique prenant en compte l'adhésion [3-4], modèles locaux intégrés dans les contacts statiques rugueux [5-6]. Cette approche statistique est également à la base des modèles de frottement polymère/polymère récemment développés [7].

Pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans le frottement vrai, les études sont réalisées dans des conditions de contact élastique. Pour les polymères, les effets de la température et de la vitesse de glissement ont ainsi été étudiés en détail avec des contacts sphère sur plan sur des dispositifs macroscopiques puis avec des appareils de forces de surface. Schématiquement, les polymères ont un comportement en frottement typiquement illustré figure 1.

Le point remarquable est que ces courbes de frottement en fonction de la vitesse et de la température présentent un pic qui se décale à droite quand la

vitesse ou la température augmentent. De nombreuses expériences de frottement sont présentées dans la littérature. Dès 1951, Bueche et Flom [8] ont noté qu'il y avait une similitude entre le pic de frottement et le pic de  $\tan\delta$ .

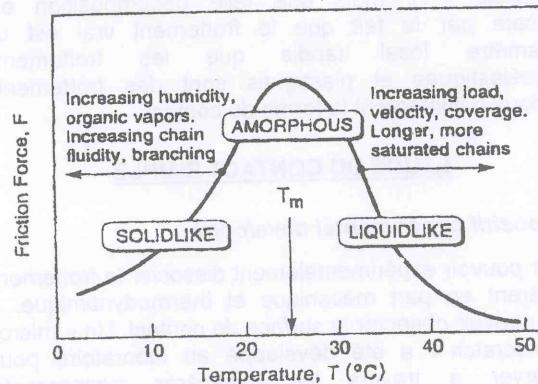


Figure 1 : évolution du frottement vrai en fonction de la température et de la vitesse pour un polymère (représentation symbolique).

Dans ces essais de glissement à échelle millimétrique, il y avait compétition entre la viscoélasticité du matériau qui donne la réponse mécanique du contact (sa taille et sa forme) et le frottement vrai ayant pour origine une hystérésis dans l'adhésion. Des essais de roulement où l'influence du frottement est minimisée montrent que le frottement d'origine viscoélastique « massique » présente également des pics en phase avec ceux du facteur de perte [9]. Des essais de frottement avec un appareil de force de surface sur une surface de polymère traitée montrent encore les mêmes évolutions [10].

Le frottement local doit donc être décomposé en deux parties : une part adhésive à relier à une hystérésis de l'adhésion et une part liée à la mécanique du contact qui va contrôler la forme de ce contact. Cette forme de contact (Figure 2) sera symétrique dans le cas des contacts élastiques, légèrement dissymétriques dans le cas des contacts viscoélastiques et tendra vers une dissymétrie importante dans le cas des contacts plastiques.

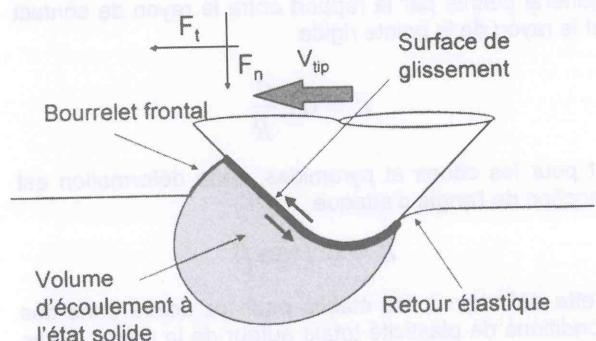


Figure 2 : Forme de la matière autour de la pointe en mouvement provoquant une rayure.

Si Moore donne l'expression du frottement d'origine viscoélastique [11], il n'y a pas, à ce jour, d'expression pour le frottement lié à la dissymétrie du contact

lorsque le contact passe d'élastique à plastique. Il faut au préalable être capable de prédire la nature de contact glissant. L'influence d'un écrouissage dans la loi de compression a été récemment proposé par analyse numérique [12]. Une décomposition du frottement apparent en un frottement vrai, un frottement viscoélastique et un frottement d'obstacle a déjà été proposée [11], mais une telle décomposition est délicate par le fait que le frottement vrai est un paramètre local tandis que les frottements viscoélastiques et plastiques sont des frottements globaux qui intègrent la forme du contact.

### ETUDE DU CONTACT SIMPLE

#### *Dispositif expérimental développé*

Pour pouvoir expérimentalement dissocier le frottement apparent en part mécanique et thermodynamique, il faut pouvoir observer la surface de contact. Un « micro-visio-scratch » a été développé au laboratoire pour observer à travers les polymères transparents l'évolution de la forme du contact en fonction des conditions d'essais. Ce scléromètre automatisé génère des rayures à vitesse variable, par palier, selon une progression logarithmique, pour balayer en un essai 4 décades de vitesse de glissement, de  $10^{-3}$  à 10 mm/s. Ce dispositif permet de mesurer les forces tangentielles et normales lors du déplacement de la pointe, tout en ayant l'échantillon placé dans une enceinte thermique permettant un balayage en température de -70 à +120 °C. Les paramètres d'essais sont la force normale, la géométrie de l'objet en contact, la température et la vitesse de glissement. Les grandeurs mesurées sont la force tangentielle, la géométrie du sillon laissé et l'aire réelle de contact.

#### *Définition des paramètres d'analyse*

Contrairement aux essais classiques où la déformation croît avec la sollicitation, dans les essais d'indentation ou de rayure la déformation est en grande partie imposée par la forme du contact et en partie par la loi de comportement du matériau. La notion de déformation dans le contact a été définie en comparant des résultats d'indentation avec des résultats de compression pour des matériaux métalliques. Pour les glissements, la définition de la déformation est sujette à discussion. Par similitude avec les travaux menés sur l'indentation [13], pour les pointes sphériques la déformation moyenne dans le contact glissant est en général définie par le rapport entre le rayon de contact et le rayon de la pointe rigide

$$\bar{\epsilon} = 0.2 \frac{a}{R}$$

et pour les cônes et pyramides, cette déformation est fonction de l'angle d'attaque

$$\bar{\epsilon} = 0.2 \tan \beta$$

Cette définition a été établie pour les aciers dans des conditions de plasticité totale autour de la pointe. Dans le cas de contact élastoplastique et élastique, il semble que la déformation estimée soit trop importante et incompatible avec les réponses élastiques observées [14]. Une analyse numérique a permis de montrer qu'à géométrie de pointe constante, la déformation dans le contact évolue avec la loi de comportement et que l'écrouissage permettait de faire baisser cette

déformation en permettant à un plus grand volume de matière de reprendre élastiquement la déformation imposée au niveau du contact [12]. Comme suggère initialement par Briscoe, la valeur moyenne de la vitesse de déformation est définie par le rapport entre la vitesse de déplacement de la pointe et la largeur du sillon [15,16] :

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{V_{tip}}{L_g}$$

Cette vitesse de déformation est sujette aux mêmes incertitudes que pour la déformation.

#### *Analyses des contacts*

Il est nécessaire de progresser en analyse mécanique du contact pour pouvoir espérer prédire la forme du contact et prédire de la sorte la part obstacle du frottement.

#### Cas des contacts plastiques

Les conditions d'essais retenues doivent permettre d'être toujours en plasticité lors du balayage en température tout en ayant un angle d'attaque suffisamment petit pour rester dans un processus d'écoulement de matière et non de coupe. Pour un PMMA, un cône de 120° permet de respecter ces deux conditions. Le niveau moyen de déformation est de l'ordre de 11%. Les observations in-situ indiquent qu'avec ces conditions, après passage de la pointe il n'y a pas de variation de la largeur de contact.

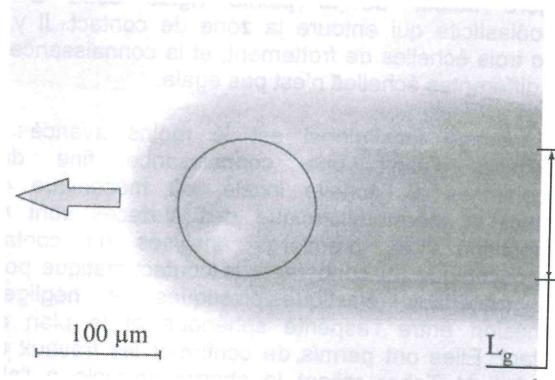


Figure 3 : observation in situ de l'aire réelle de contact, cas d'un sillon viscoplastique réalisé à 90°C, avec une force normale de 0.5 N et une vitesse de rayure de 5 μm/s (cône 120° R = 42 μm)

La Figure 3 est une image typique des écoulements générés autour de la pointe. La dureté dynamique est définie comme le rapport de la force normale sur l'aire réelle du contact. L'évolution de cette dureté est donnée Figure 4. Elle obéit à une loi comparable à celle établie par Eyring et la comparaison avec des valeurs obtenues pour la dureté par Nanoindentation [17], des valeurs de contrainte seuil d'écoulement plastique par compression [18] et par cisaillement [19] est bonne. L'accord entre toutes ces mesures et la possibilité de construire une courbe maîtresse indique que les propriétés volumiques contrôlent bien la largeur de contact et l'enfoncement de la pointe au cours de la rayure plastique [16].

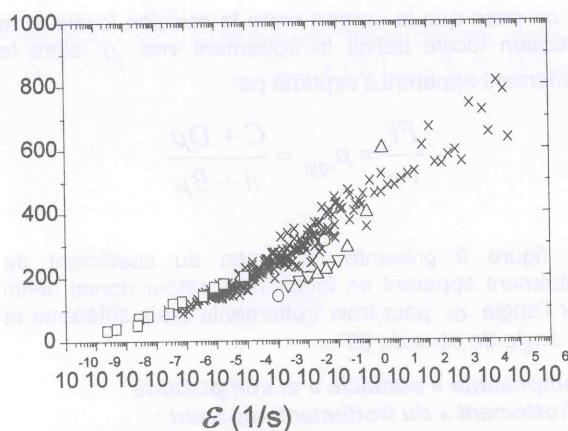


Figure 4 : courbe maîtresse de dureté (MPa) dynamique (X), entre -10 et 100°C, comparée à des mesures classiques de seuil d'écoulement plastique en cisaillement (O), compression (□) et dureté (Δ, V).

#### Cas des contacts viscoélastiques et élastoplastiques

La déformation dans le contact est liée au rapport largeur de contact sur rayon de courbure. Elle est facilement ajustable en utilisant des pointes de différents rayons de courbure et en variant la charge normale. La figure 5 donne un exemple typique de transition entre rayure et glissement, observée à 100°C avec la bille de rayon 200 µm à charge normale constante : grâce à la viscoplasticité, l'augmentation de la vitesse de glissement permet de diminuer la largeur de contact et, en dessous d'une valeur caractéristique de déformation locale, le contact glissant peut devenir viscoélastique. Sur les photographies, l'aire de contact vraie projetée sur le plan tangent de contact est symboliquement représentée. Sa forme varie d'un demi-disque (contact sur la face frontale de la pointe) à un disque complet (contact symétrique). Un facteur de forme  $\alpha$  traduisant la réponse élastique ou plastique du contact peut être défini et présenté en figure 6 :

$$\alpha = \frac{\text{aire}_\text{vraie}}{\text{aire}_\text{disque}} \quad \text{avec } 0.5 < \alpha < 1$$

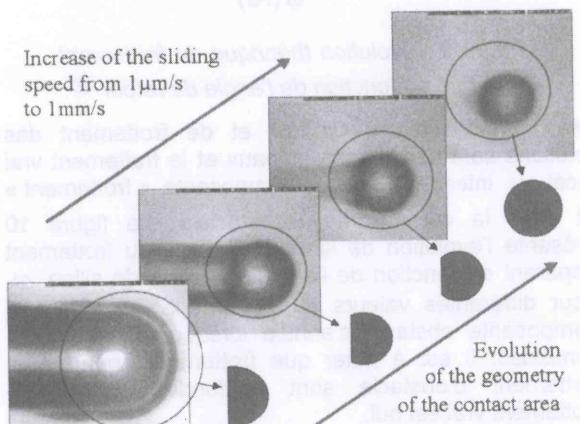


Figure 5 : Transition typique de rayure viscoplastique à sillon viscoélastique et à vitesse plus élevée, le sillon relaxe avec un temps caractéristique comparable au temps de contact.

La figure 7 montre la pression moyenne de contact normée par la contrainte seuil d'écoulement plastique en fonction de la déformation moyenne dans le contact.

Un domaine élastique est observé pour des déformations inférieures à 2%. Ce domaine est limité en ordonné à 1.1 qui est la condition de début de plasticité en cisaillement sous le contact défini par Hertz [13].

Si on suppose que la pression moyenne du contact plastique est égale à la pression maxi du début de plasticité, alors le contact plastique apparaît pour une déformation de l'ordre de 6%. Trois domaines de déformation élastique, élastoplastique et plastique peuvent ainsi être estimés. On peut espérer pouvoir prochainement prédire la nature et la forme du contact glissant.

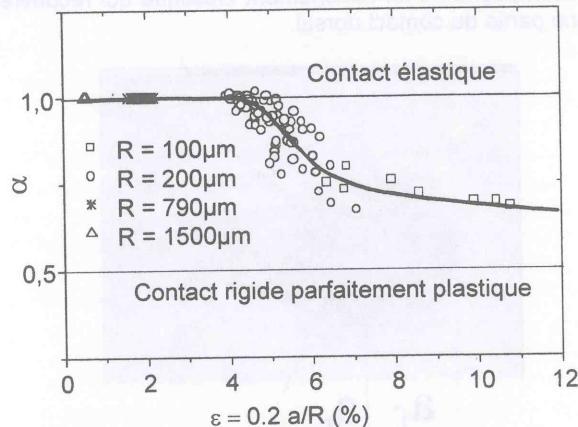


Figure 6 : évolution du rapport entre l'aire vraie de contact et l'aire du disque complet en fonction du rapport largeur de contact sur rayon de pointe.

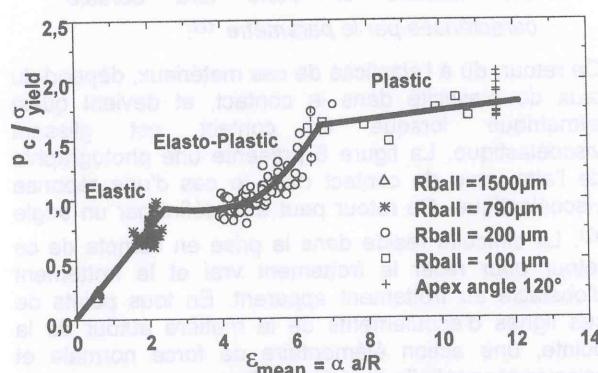


Figure 7 : Evolution de la pression de contact normée par la contrainte seuil d'écoulement plastique en fonction de la déformation estimée

#### RELATION ENTRE FROTTEMENT APPARENT ET FROTTEMENT VRAI

Le coefficient de frottement apparent est en général décomposé en deux parties [11] : un frottement dû à l'adhésion entre la surface et la pointe en mouvement, et un frottement dû à la déformation de la surface de contact. Cette décomposition est traduite par la relation :

$$\mu_{app} = \mu_{ad} + \mu_{def}$$

### Modélisation de la relation entre frottement apparent, frottement vrai et frottement d'obstacle

Les modèles d'écoulement de matière autour d'une pointe rigide proposés par Bowden et Tabor [1] puis par Challen et Oxley [20] et Jardret [21] intéressent les matériaux au comportement parfaitement plastique. Les lignes d'écoulement de la matière ne concernent que la partie frontale de la pointe. Lors du glissement d'une pointe rigide sur la surface d'un polymère, l'aire de contact est la somme de l'aire frontale et d'une aire dorsale. Cette géométrie de contact va évoluer avec la vitesse et la température. Pour les polymères, Gauthier, Lafaye et Schirrer [22] ont montré que la rayure est accompagnée d'un relâchement élastique qui recouvre une partie du contact dorsal.

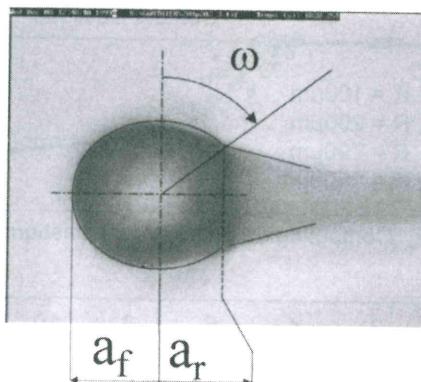


Figure 8 : Photographie de l'aire vraie de contact observée pendant un essai de frottement. L'aire vraie est la somme d'une aire frontale et d'une aire dorsale caractérisée par le paramètre  $\omega$ .

Ce retour, dû à l'élasticité de ces matériaux, dépend du taux de plasticité dans le contact, et devient quasi symétrique lorsque le contact est glissant viscoélastique. La figure 8 présente une photographie de l'aire vraie de contact dans le cas d'une réponse viscoélastique. Ce retour peut être défini par un angle  $\omega$ . La difficulté réside dans la prise en compte de ce retour pour relier le frottement vrai et le frottement d'obstacle au frottement apparent. En tous points de ces lignes d'écoulements de la matière autour de la pointe, une action élémentaire de force normale et scission tangentielle peut être définie :

$$\vec{p}dS = pdS \vec{n} \text{ et } \vec{\tau}dS = \tau dS \vec{t}.$$

Les expressions des forces normales et tangentielles sont :

$$\begin{aligned}\vec{F}_n &= F_n \vec{z} = [(Ap + B\tau)S_n] \vec{z} \\ \vec{F}_t &= F_t \vec{x} = [(Cp + D\tau)S_n] \vec{x}\end{aligned}$$

avec

$$A = \frac{1}{S_n} \int \vec{n} \cdot \vec{z} ds \quad B = -\frac{1}{S_n} \int \vec{t} \cdot \vec{z} ds$$

$$C = \frac{1}{S_n} \int \vec{n} \cdot \vec{x} ds \quad D = \frac{1}{S_n} \int \vec{t} \cdot \vec{x} ds$$

Si on pose que le rapport entre la scission locale et la pression locale définit le frottement vrai  $\mu$  alors le frottement apparent s'exprime par :

$$\frac{F_t}{F_n} = \mu_{app} = \frac{C + D\mu}{A + B\mu}$$

La figure 9 présente l'évolution du coefficient de frottement apparent en fonction du retour dorsal défini par l'angle  $\omega$  pour trois frottements vrais différents et un angle de cône de  $90^\circ$ .

### Composante « obstacle » et composante « frottement » du frottement apparent :

La décomposition du frottement apparent en composante « obstacle » et composante « frottement » peut se faire en écrivant le frottement apparent sous la forme :

$$\mu_{app} = \chi_{obs} + \chi_{frot}$$

avec

$$\chi_{obs} = \frac{C}{A + B\mu} \quad \text{et} \quad \chi_{frot} = \frac{D\mu}{A + B\mu}$$

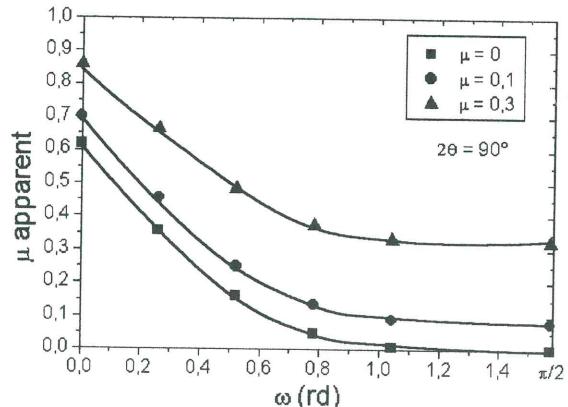


Figure 9 : Evolution théorique du frottement apparent en fonction de l'angle de retour  $\omega$ .

Les composantes d'obstacle et de frottement des relations sont des termes globaux et le frottement vrai local  $\mu$  intervient dans la composante « frottement » et dans la composante « obstacle ». La figure 10 présente l'évolution de la part obstacle du frottement apparent en fonction de l'angle de retour de sillon  $\omega$ , pour différentes valeurs du frottement vrai local. La composante obstacle s'annule lorsque le contact se symétrise. Il est à noter que frottement apparent et frottement d'obstacle sont confondus lorsque le frottement vrai est nul.

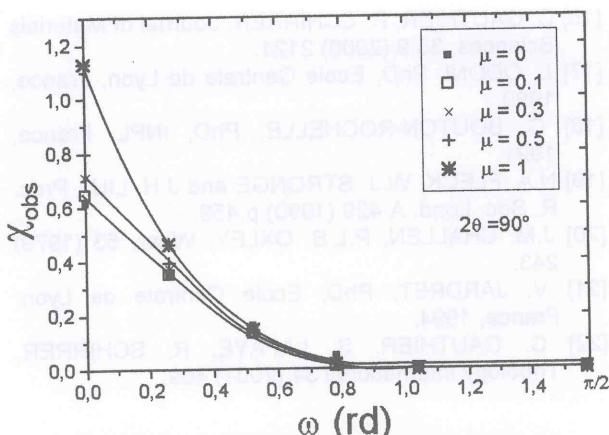


Figure 10 : Evolution théorique de la part obstacle du frottement apparent en fonction de l'angle de retour  $\omega$ .

#### Exemples de l'influence de la mécanique sur le frottement

Le premier exemple intéresse le poly(diéthylène glycol bis allyl carbonate), polymère thermodurcissable de type polycarbonate modifié. Des essais de frottement ont été réalisés avec une pointe de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  de rayon à charge normale constante, en balayant les 4 décades de vitesse et une gamme de température comprise entre -50 et +100°C.

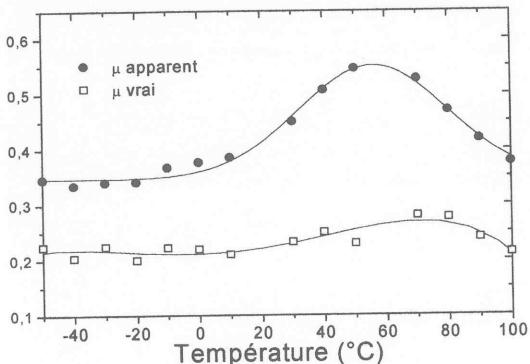


Figure 11 : Evolution du coefficient de frottement apparent et du coefficient de frottement vrai, en fonction de la température, pour une vitesse de 12  $\mu\text{m}/\text{s}$ .

A partir du frottement apparent obtenu expérimentalement et de la géométrie de contact, le frottement vrai local peut être évalué. L'évolution du frottement apparent et du frottement vrai en fonction de la température pour une vitesse de 12  $\mu\text{m}/\text{s}$  est tracée figure 11. Le frottement apparent présente un pic important entre 50 et 60°C, lié à la modification de la géométrie de contact due à un effet de la viscoélasticité massique, alors que le frottement vrai présente un pic plus petit au voisinage de la transition vitreuse, que l'on attribue, si l'on fait l'hypothèse qu'une fine couche de polymère contaminé la pointe, au phénomène de pégosité.

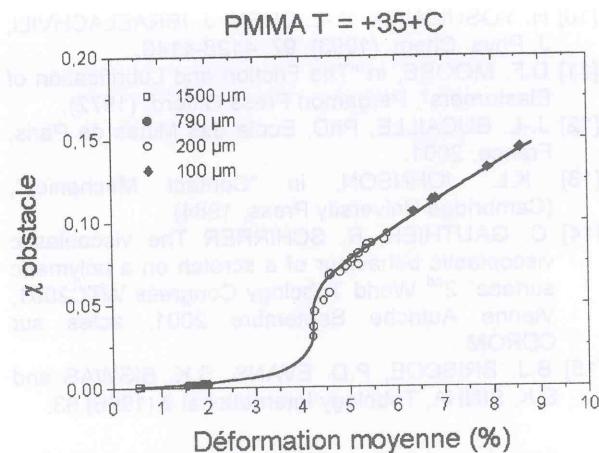


Figure 12 : Part d'obstacle du frottement PMMA/bille d'acier ou diamant en fonction de la déformation dans le contact.

Le deuxième exemple intéresse l'analyse du frottement mesuré pour des essais réalisés sur PMMA. Différents rayons de pointes ont été utilisés pour balayer une large gamme de déformation. Les résultats reportés ci-après ne concernent que des températures d'essais de l'ordre de 35°C. Les charges normales étaient de l'ordre du Newton. L'analyse des contacts révèle que les glissements réalisés avec la pointe de 100  $\mu\text{m}$  sont des rayures plastiques. Les glissement réalisés avec la pointe de 200  $\mu\text{m}$  sont des rayures élastoplastiques tandis que les glissements réalisés avec les pointes de rayon supérieur à 200  $\mu\text{m}$  sont des glissements élastiques. A partir des données géométriques des formes des contacts, les part obstacles des frottements peuvent être estimées et présentées figures 12.

Ces deux exemples illustrent que dans le frottement de polymère, la part obstacle peut atteindre 0.15 à 0.2 et que son estimation nécessite d'avoir accès à la connaissance précise de la forme du contact et de la géométrie de la pointe.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.P. BOWDEN and D. TABOR, in "Friction and lubrication of solids", (Oxford University Press, London, 1951).
- [2] J.A. GREENWOOD and J.B. WILLIAMSON, Proc. Roy. Soc. A., 295 (1966), p.300-319.
- [3] K.L. JOHNSON, K. KENDALL and A. D. ROBERTS, Proc. R. Soc. Lond. A 324 (1971), 301.
- [4] B.V. DEJARGUIN, V.M. MULLER and Y.U.P. TOPOROV, J. Colloid Interface Sci., 53 (1975), p.314-326.
- [5] K.N.G. FULLER and D. TABOR, Proc. Royal Soc. A, 345 (1975), p.327-342.
- [6] D. MAUGIS, J. Adhesion Sci. Technol. Vol.10, 2, (1996), p.161-175.
- [7] P. BERTHOUD, T. BAUMBERGER, C.G'SELL and J.M. HIVER, Physical Review B, 59, 22, p.14313-14327 et T. BAUMBERGER, P. BERTHOUD and C. CAROLI, Physical Review B, 60, 6, p.3928-3939
- [8] A.M. BUECHE, and D.G. FLOM, Wear, (1959), 2, 168
- [9] K.C. LUDEMA and D. TABOR, Wear 9, (1966), 329-348,

- [10] H. YOSHIZAWA, Y.-L. CHEN, J. ISRAELACHVILI, *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 4128-4140.
- [11] D.F. MOORE, in "The Friction and Lubrification of Elastomers", Pergamon Press Oxford, (1972).
- [12] J.-L. BUCAILLE, PhD, Ecole des Mines de Paris, France, 2001.
- [13] K.L. JOHNSON, in "Contact Mechanics", (Cambridge University Press, 1984).
- [14] C. GAUTHIER, R. SCHIRRER The viscoelastic viscoplastic behaviour of a scratch on a polymeric surface" 2<sup>nd</sup> World Tribology Congress WTC2001, Vienne Autriche Septembre 2001, actes sur CDROM
- [15] B.J. BRISCOE, P.D. EVANS, S.K. BISWAS and S.K. SINHA, *Tribology International* 2 (1996) 93.
- [16] C. GAUTHIER, R. SCHIRRER, *Journal of Materials Sciences*, 35 9 (2000) 2121.
- [17] L. ODONI, PhD, Ecole Centrale de Lyon, France, 1999.
- [18] C. BOUTON-ROCHELLE, PhD, INPL, France, 1991.
- [19] N.A. FLECK, W.J. STRONGE and J.H. LIU, *Proc. R. Soc. Lond. A* 429 (1990) p.459.
- [20] J.M. CHALLEN, P.L.B. OXLEY, *Wear*, 53 (1979) 243.
- [21] V. JARDRET, PhD, Ecole Centrale de Lyon, France, 1994.
- [22] C. GAUTHIER, S. LAFAYE, R. SCHIRRER, *Tribology International* 34 (2001) 469.

## Matières "plastiques" de demain : l'enjeu des polyesters biodégradables?

Philippe Dubois

Service des Matériaux Polymères et Composites SMPC  
Université de Mons-Hainaut, Place du Parc 20, B-7000 Mons, Belgique

### Introduction

Malgré sa relative jeunesse, l'industrie des matières "plastiques" a connu et continue de connaître une croissance exceptionnelle avec un envol significatif dans les années 1960. En témoigne la production annuelle actuelle de près de 180 millions de tonnes de polymères de synthèse. Mais plus encore, le volume produit annuellement représente le meilleur révélateur du dynamisme de cette industrie. En effet, une des principales caractéristiques de matériaux polymères est leur faible densité (1). Même si de nombreux polymères industriels sont produits de nos jours, quatre grandes familles se distinguent en terme de capacité de production : les polyoléfines que sont les polyéthylènes (de haute densité HDPE ou de basse densité LDPE) et le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). A eux seuls, ils représentent plus de la moitié de la production mondiale en polymères de synthèse. Les principaux secteurs d'applications des matières plastiques se retrouvent dans l'industrie du bâtiment, électrique et électronique, automobile, des colles et des peintures. Mais avant tout, le secteur de l'emballage, alimentaire ou autre, souple (films, sacs,...), rigide (bouteilles, bidons, barquettes alimentaires,...), ou de calage (objets moussés, "ships",...), représente, à lui-seul, un quart de la consommation mondiale, et même plus de 40 % de la consommation européenne. On estime que dans les pays en voie de développement, 50 % des denrées alimentaires sont perdues, en raison de déficiences dans l'acheminement, dans la chaîne de préservation par le froid, mais surtout dans l'emballage. Dans les pays industrialisés, l'emballage limite ces pertes à moins de 2 %.

En d'autres termes, une large fraction des matières plastiques concerne l'utilisation de polymères sur une période de temps limitée, extrêmement courte lorsqu'elle est ramenée à l'échelle de l'existence du matériau. Il faut dès lors s'interroger sur le devenir de ces matériaux, une fois utilisés (comme films d'emballage par exemple). Il est important de signaler que seuls 4 % du pétrole brut sont utilisés comme matières premières dans la production de polymères. Théoriquement trois voies de valorisation des déchets plastiques sont ouvertes (2) :

- Le recyclage ou encore la valorisation de la matière polymère. A signaler toutefois que les propriétés des matières recyclées sont rapidement médiocres et nécessitent souvent l'addition de matière vierge pour rehausser leurs performances. La réutilisation répétée d'une fraction de matière dont le niveau de dégradation des propriétés thermomécaniques (par recyclages successifs) est très élevé, est susceptible d'abaisser les propriétés de l'ensemble du mélange. Il faut donc évaluer et contrôler le pourcentage de matière recyclée et le niveau de dégradation admissible pour maintenir les propriétés de la matière mélangée. Ainsi le poly(éthylène téréphthalate) (PET) des bouteilles pour boissons gazeuses peut trouver une seconde vie en tant que fibres textiles, moins contraignantes en terme de comportements thermomécanique et rhéologique.
- L'incinération ou la valorisation énergétique. La valorisation énergétique par combustion est très utilisée lorsque les objets récupérés sont de petite taille. Par exemple, serait-il judicieux et écologiquement favorable de vouloir recycler les pots de yaourts ou les emballages de fromages divers lorsque l'on sait que pour se faire, il faudrait laver chaque objet après son utilisation et que pour obtenir une tonne de matière recyclée il faudrait collecter et laver entre 200.000 et 700.000 emballages. La valorisation énergétique des matières plastiques après leur première utilisation présente l'avantage d'un bilan énergétique meilleur que celui des produits recyclés. De plus, les matières plastiques qui représentent seulement 10% des ordures ménagères contribuent pour 50% à l'énergie récupérée lors de la valorisation énergétique des ordures ménagères.

- La valorisation de la matière première c'est-à-dire la conversion du "plastique" en matière première (monomères, grands intermédiaires chimiques, gaz de synthèse) qui sera ensuite réutilisée pour synthétiser de nouvelles molécules dans l'industrie pétrochimique. Cette voie encore balbutiante mais prometteuse est quelque fois appelée "retour au pétrole". Par exemple, les bouteilles en PET représentent une source de revalorisation chimique par dépolymérisation en ses constituants de base, l'éthylène glycol et l'acide téréphthalique.

Il est de plus en plus accordé que ces trois voies de valorisation sont complémentaires. Mais on sait déjà que le succès futur de cette stratégie dépendra en premier lieu du niveau de collecte et de tri des emballages dans les villes et agglomérations elles-mêmes. A long terme, des procédés performants de "retour au pétrole" devraient jouer un rôle important en ce qui concerne le coût environnemental. Une quatrième voie de valorisation des matières plastiques consiste à dégrader ceux-ci une fois leur tâche remplie; cette voie fait appel aux matériaux polymères (bio)dégradables.

### **Nouvelle alternative : polymères (bio)dégradables**

Cette alternative, très attrayante, doit néanmoins être commentée car la notion de dégradation d'un matériau polymère n'est pas toujours clairement définie. Il a longtemps existé et par ailleurs il existe toujours deux tendances lorsqu'il s'agit de considérer la "dégradation" d'un polymère :

- Modification du matériau polymère avec perte des propriétés physico-mécaniques et formation de particules sans altération des macromolécules.
- Modification du matériau polymère avec destruction des macromolécules et formation de résidus de faible masse molaire. Ces résidus seront eux-mêmes métabolisés ou minéralisés (essentiellement en gaz carbonique et en eau).

On parlera de biodégradation lorsque ces dégradations sont induites hydrolytiquement, enzymatiquement ou par l'intermédiaire de micro-organismes. La différence essentielle entre ces deux approches de la dégradabilité, se situe au niveau de la scission ou pas des chaînes macromoléculaires qui constituent l'ensemble du matériau. De manière plus rigoureuse, les scientifiques s'accordent à dire que la première tendance correspond en fait à une (bio)fragmentation alors que la seconde peut être considérée comme une réelle (bio)dégradation. Ces notions sont importantes car comme l'exemple suivant le montre, un matériau peut être classé (bio)dégradable alors qu'il ne subit qu'une perte des propriétés mécaniques suite à sa fragmentation. Ce sont des matériaux (films d'emballage) qui associent un polymère stable (non dégradable) à une substance instable (hydrolytiquement et/ou enzymatiquement). Cette association peut s'opérer sous forme de matériaux composites ou mélanges polymères. Ces systèmes sont généralement à base d'amidon. Citons les films de polyéthylène obtenus par mélange avec 5 à 15 % d'amidon granulaire (de quelques microns). La dégradation de la composante naturelle conduit à la fragmentation du film, sans altération de la structure macromoléculaire du polyéthylène.

De manière intéressante, il semble que les organisations de normalisation soient parvenues à s'accorder sur une définition générale des "plastiques dégradables dans l'environnement" : « *Environmentally Degradable Plastics 'EDPs' are defined as polymeric material based items that retain the same performance as conventional plastics during use; degrade after use into low molecular weight compounds by combination of biological stimuli (by the action of naturally occurring micro-organisms, such as bacteria, fungi and algae, and/or enzymes) and/or chemical/physical stimuli (including light, heat, oxygen and water) in the environment; and ultimately degrade into CO<sub>2</sub> and/or CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, and biomass at comparable and commensurable rate and extent as known environmentally degradable materials like yard waste and paper, and leave no persistent or toxic residues* » (3). Il est dès lors important de considérer la cinétique de cette biodégradation après l'utilisation du matériau polymère. Ainsi, la récente norme européenne EN 13432 (2000) « *Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation* » demande que le matériau polymère d'emballage se biodégrade (par compostage) à plus de 90% en CO<sub>2</sub> et biomasse sur une période maximale de six mois.

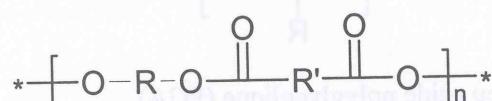
Dans ce contexte des polymères biodégradables, les polyesters aliphatiques occupent une position toute particulière et sont vraisemblablement à la base des matériaux polymères/composites biodégradables les plus représentatifs et étudiés de nos jours (4).

### Polyesters aliphatiques biodégradables

Un des principaux intérêts des polyesters aliphatiques réside dans leur capacité à la biodégradation avec la possibilité de moduler le temps de vie du matériau en jouant sur la nature chimique des unités répétitives constituant la chaîne polyester (5). Ainsi leur temps de demi-vie, par compostage par exemple, peut s'échelonner de quelques jours à plusieurs mois, en fonction de l'hydrophobie du matériau, de sa morphologie, de son aptitude à cristalliser et du mode de dégradation, par rupture des fonctions esters par simple hydrolyse ou par clivage enzymatique (6). Comparativement aux polymères de grande diffusion tels que les polyoléfines, lors de leur (bio)dégradation ou incinération, les polyesters aliphatiques libèrent considérablement moins de gaz carbonique (généralement inférieur à 30%) (7). De manière intéressante, les propriétés thermomécaniques de ces matériaux biodégradables peuvent être modulées en jouant sur la composition chimique et la morphologie des polyesters aliphatiques, essentiellement par copolymérisation. Ainsi il est actuellement possible de produire aussi bien des films, des récipients souples ou rigides et des fibres à base de polyesters aliphatiques (8). Il est important de signaler que même si l'intérêt porté pour les polyesters aliphatiques comme substituts biodégradables dans le domaine des emballages plastiques n'est que tout récent, ces mêmes matériaux ont dans un premier temps été utilisés dans les domaines biomédical et pharmaceutique où leur biocompatibilité et biodégradabilité sont largement reconnues et exploitées depuis des années (9). Ils y trouvent applications comme biomatériaux (fil de suture, matériel d'ostéosynthèse, implant, peau artificielle, support de régénération cellulaire...) ou dans la préparation de systèmes permettant la libération prolongée de principes actifs, voire le ciblage de ceux-ci au sein de l'organisme (10).

Actuellement, les polyesters aliphatiques produits à l'échelle industrielle sont représentés par trois grandes familles :

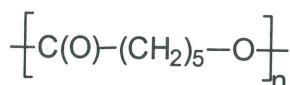
- Les polyesters obtenus industriellement par réaction de condensation à haute température entre des diols ( $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ ) et dérivés de diacides carboxyliques ( $\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ) :



Où R et R' sont des espaces hydrocarbonés aliphatiques

Citons des polyesters entièrement aliphatiques comme le poly(butylène/éthylène-adipate/succinate) obtenu par réaction de condensation de l'éthylène glycol et du 1,4-butanediol avec les acides adipique et succinique et commercialisés sous le nom Bionolle® par Showa HighPolymers. Même si les polyesters "aromatiques" comme le poly(éthylène téraphthalate) PET ne sont pas reconnus pour être biodégradables de par la stabilité des fonctions esters aromatiques et la rigidité de ces polymères, les polyesters possédant moins de 25 % d'acide téraphthalique sont quant à eux capables de se biodégrader. Ainsi le poly(butylène adipate/téraphthalate), produit par réaction de condensation entre le 1,4-butanediol et un mélange d'acide adipique et téraphthalique (avec moins de 25 % en diacide aromatique), est commercialisé par Eastman Chem. (sous le nom Eastar Bio®) et par BASF (Ecoflex®). A noter que Bayer propose également un polymère biodégradable combinant le long de la chaîne polymère des fonctions ester et amide aliphatiques. Ce polymère, commercialisé sous le nom BAK 1095®, est obtenu par réaction de condensation entre le 1,4-butanediol, l'acide adipique et l' $\epsilon$ -caprolactame (amide cyclique). Les propriétés de ce polymère biodégradable sont proches de celles des polyéthylènes et peuvent être modulées en jouant sur la composition entre ester et amide aliphatiques.

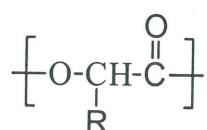
- Les polyesters aliphatiques obtenus par polymérisation d'ouverture de cycle de lactones telles que l' $\epsilon$ -caprolactone, conduisant à la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) :



produite par Solvay (CAPA®), par Union Carbide (maintenant Dow Chem.) (TONE®) et Daicel Chemical Ind. Bien que son utilisation essentielle consiste en son incorporation (sous forme d'oligomères terminés par des fonctions alcool en réaction avec des dérivés diisocyanate) dans la formulation de polyuréthanes, la PCL trouve aussi application comme film de paillage agricole, pots de plantation et sac poubelle. A titre illustratif, la firme Bioplastic Inc. extrude des films à base de PCL et d'amidon déstructuré, présentant des propriétés mécaniques similaires au LDPE. Ces films sont compostables et se dégradent quantitativement en un peu plus d'un mois d'enfouissement.

Pour que la polymérisation puisse se dérouler dans des conditions douces, évitant de la sorte la dégradation des chaînes polyesters, il est fait appel à la catalyse. Le catalyseur le plus souvent cité en polymérisation d'ouverture de cycle des lactones est le 2-éthylhexanoate d'étain(II), souvent appelé octoate (ou octanoate) d'étain. Bien que connu depuis la fin des années 1960 comme catalyseur de choix pour la synthèse de polyesters aliphatiques par polymérisation d'ouverture de cycle, ce n'est que tout récemment que son mécanisme d'action a été compris (11). L'octoate d'étain catalyse effectivement la polymérisation d'ouverture de cycle, mais celle-ci est en fait amorcée par des composés hydroxylés (ou des traces d'eau résiduelle). L'espèce véritablement active en polymérisation est formée *in situ* par réaction entre le dicarboxylate d'étain(II) et l'alcool. L'alcoolate d'étain ainsi généré en faible quantité sera le véritable amorceur (et agent de propagation dans les étapes ultérieures) de la polymérisation. La polymérisation procède selon un mécanisme en deux étapes, dites de coordination-insertion, avec ouverture du cycle lactone par clivage de la fonction ester et formation systématique d'une nouvelle liaison alcoolate d'étain en extrémité de la chaîne polyester en croissante (12).

- Les polyesters aliphatiques du type poly( $\alpha$ -hydroxyacide) :



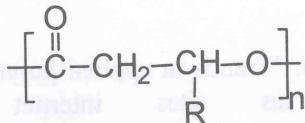
Où      R=H: polyglycolide ou acide polyglycolique (PGA)  
           R=CH<sub>3</sub>: polylactide ou acide polylactique (PLA)

Etant donné que leurs produits de dégradation sont des métabolites (acides glycolique et lactique), ces matériaux possèdent la propriété de biocompatibilité et sont essentiellement exploités dans le domaine biomédical. Il est utile de mentionner que le PLA est de plus en plus étudié pour son aptitude à substituer des polymères de grande diffusion comme le PP ou encore le PS dans des applications pouvant requérir la dégradation du matériau après son utilisation. Ainsi la fin des années 1990 a vu la création de la firme Cargill Dow Polymer Corp., résultant de l'association de Cargill et Dow Chemical (USA); leur objectif est de produire plus de 140.000 tonnes de PLA/an. L'application première de ces matériaux en PLA se situe dans l'emballage alimentaire (pots de yaourts, films souples) mais aussi dans l'industrie textile (tissés et non tissés). D'autres firmes produisent également du PLA telles Shimadzu et Mitsui Toatsu Chem. au Japon, Neste, Purac et Galactic en Europe.

Cette production de polyesters aliphatiques à base d'acide lactique comme unité répétitive repose sur la fermentation préalable de sucres et/ou d'amidon (hydrolysé) en acide lactique. Ce dernier est ensuite condensé en dimère cyclique -lactide- qui est ensuite polymérisé par voie catalytique (similairement à la polymérisation d'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone) pour conduire à la formation d'un polyester aliphatique dont les performances peuvent être assimilées à celles du polypropylène (13). Après utilisation, l'acide polylactique peut être dégradé (hydrolysé et bioassimilé) avec formation ultime de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, briques de base de l'agrochimie via le mécanisme de la photosynthèse. Le cycle est

donc biologiquement bouclé. Cette voie représente en fait une alternative des plus intéressante pour une valorisation non alimentaire des productions agricoles excédentaires.

A côté de ces trois grandes familles, il convient également de citer les poly( $\beta$ -hydroxyalcanoates), proposés sous forme de copolymères du type :



Où R=Me: poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)

R=Et: poly(3-hydroxyvalérate) (PHV)

Ces polyesters sont obtenus par la voie dite de "bioprocessing" qui consiste à exploiter la capacité qu'ont certains microorganismes, bactéries et plantes (maintenus sous contraintes spécifiques) de produire ces polyhydroxyalcanoates (PHAs) stockés comme réserve intracellulaire de carbone et d'énergie (14). Malgré des efforts considérables consentis par l'industrie (particulièrement par ICI Zeneca, Monsanto et plus récemment par Matabolix), cette voie de bioprocessing n'est pas parvenue à une maturité suffisante que pour permettre son industrialisation à grande échelle. Des facteurs comme la cinétique d'accumulation cellulaire des PHAs, la récupération sélective des polyesters par extraction cellulaire et leur mise en œuvre par traitement thermique non dégradant, représentent les facteurs-clés de ce procédé de production (15).

### Perspectives

De par leur position aux confins des polymères naturels et de synthèse, les polyesters aliphatiques peuvent être produits au départ des deux ressources de base, à savoir les ressources fossiles (pétrochimiques) mais également végétales (et donc renouvelables). Intégrant la propriété de biodégradabilité et la possibilité d'y associer des performances physico-mécaniques adaptées à leur utilisation comme matériaux d'emballage souple, rigide ou encore de calage, à n'en pas douter, ces polyesters vont connaître un envol majeur dans les toutes prochaines années. En témoigne la toute récente inauguration de l'unité de production d'acide polylactique par Dow Cargill Polymers aux USA, annonçant une capacité annuelle proche de 140.000 tonnes.

L'essor des polyesters aliphatiques comme substituts biodégradables des matières plastiques nécessitera néanmoins des efforts aussi bien en terme de production (réduction du coût) que d'incitants politiques. Ces derniers devront viser à favoriser leur utilisation tout particulièrement dans le domaine d'applications requérant une durée de vie limitée du matériau; l'emballage reste sans nul doute le marché à conquérir. En ce qui concerne les procédés de production, il est fort à parier que l'avenir sera témoin de l'avènement de lignes de production en continu. A l'heure actuelle, les polyesters aliphatiques tels la PCL ou les PLAs sont produits industriellement par polymérisation d'ouverture de cycle des (di)lactones correspondantes, en masse (en l'absence de solvant) et catalysée par l'octoate d'étain selon un procédé discontinu (mode "batch"). De manière intéressante, il a été récemment démontré que l'addition d'un équivalent de triphénylphosphine à l'octoate d'étain permettait d'accroître la cinétique de polymérisation des lactides. La cinétique de polymérisation est à ce point rapide qu'il est actuellement possible de conduire cette polymérisation en masse et en continu par extrusion réactive (16). Ainsi, du polylactide semi-cristallin, caractérisées par des masses molaires moyennes en nombre supérieures à 80.000 et un indice de polymolécularité de 1,7, a été produit en continu (temps de résidence de l'ordre de 5 min.) avec un taux de conversion supérieur à 98%, dans une extrudeuse double-vis co-rotative chauffée à 180°C (17). Par ailleurs, la catalyse enzymatique représente une autre voie prometteuse pour l'obtention de polyesters aliphatiques. Ainsi, l'efficacité de lipases *Pseudomonas* comme catalyseurs de la polymérisation de lactones a été récemment mise en évidence (18). Le mécanisme de cette polymérisation enzymatique implique la formation d'un complexe activé "lipase-lactone" qui subit conséutivement l'addition d'une molécule d'eau ou d'alcool. Il en résulte l'ouverture du cycle lactone avec la formation concomitante d'une nouvelle fonction hydroxyle terminale capable de propager la réaction de polymérisation par addition successive sur de nouveaux

complexes activés "lipase-lactone". Même si à ce stade, cette voie ne permet guère de contrôler la polymérisation, qui aboutit dans la majorité des cas, à l'isolement uniquement d'oligomères de large distribution en masses molaires, assurément l'apport de la catalyse enzymatique en polymérisation (des esters cycliques) sera considérable (19).

### Références

1. P. Barghoorn, U. Stebani, M. Balsam, "Trends in applied polymer chemistry 1997", *Adv. Mater.*, 10, 635 (1998); Visiter les sites internet suivant : Macrogalleria: [www.psrc.usm/macrog/index.html](http://www.psrc.usm/macrog/index.html); The hall of elevators: [www.umr.edu/~wlf/elevators.html](http://www.umr.edu/~wlf/elevators.html); Plastics in Europe: [www.apme.org](http://www.apme.org); Trends in plastics: [www.plasticstrends.net](http://www.plasticstrends.net); Composites: [islnotes.cps.msu.edu/trp/index.html](http://islnotes.cps.msu.edu/trp/index.html); Case Western University: [abalone.cwru.edu/tutorial/enhanced](http://abalone.cwru.edu/tutorial/enhanced).
2. R. Deterre, G. Froyer, "Introduction aux matériaux polymères", Lavoisier Tec & Doc Ed., 75 (1997)
3. E. Chiellini et al., *AIM Magazine*, 55, suppl. 1, 66 (2001)
4. A.-C. Albertsson, S. Karlsson, dans "Macromolecular design of polymeric materials", K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl Eds., Marcel Dekker, 793 (1997)
5. Ph. Dubois, "Polyesters aliphatiques : aux confins des polymères naturels et de synthèse", *Chimie Nouvelle*, 74, 3271 (2001)
6. "Degradability, renewability and recycling - Key functions for future materials", *Macromol. Symp.*, A.-C. Albertsson, E. Chiellini, J. Feijen, G. Scott, M. Vert Eds., Wiley-VCH, 144, 1-479 (1999)
7. Y. Doi, conférence présentée au "IUPAC 2000, World Polymer Congress", Varsovie, Pologne, Juillet 2000
8. R. Narayan, "Biomass (renewable) resources for production of materials, chemicals and fuels - A paradigm shift" dans "Emerging technologies for materials and chemicals from biomass", ACS Symp. Ser., R.M. Rowell, T.P. Schultz, R. Narayan Eds., 476, 1 (1992)
9. R.L. Kronenthal, "Polymers in medecine and surgery", R.L. Kronenthal, Z. User, E. Martin Eds., Plenum Press - NY, 119 (1974)
10. M. Vert, "Bioresorption synthetic polymers and their operation field" dans "Biomaterials in Surgery", G. Walenkamp Ed., G. T. Verlag, Stuttgart, 101 (1998)
11. D. A. Kowalski, A. Duda, St. Penczek, *Macromol. Rapid Comm.* 19, 576 (1998)
12. D. Mecerreyes, R. Jérôme, Ph. Dubois, "Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters", *Adv. Polym. Sci.*, Springer Ed., 147, 1 (1999)
13. J.-C. Bogaert, Ph. Coszach, "Poly(lactic acids) : a potential solution to plastic waste dilemna", *Macromol. Symp.*, 153, 287-303 (2000)
14. G. Braunegg, K. Genser, R. Bona, G. Haage, "Production of PHAs from agricultural waste material", *Macromol. Symp.*, 144, 375 (1999)
15. P.A. Holmes, "Biologically produced (R)-3-hydroxyalkanoate polymers and copolymers" dans "Developments in crystalline polymers", Elviesier Appl. Sci. Publ., London, 1 (1988)
16. Ph. Degée, Ph. Dubois, R. Jérôme, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, "Beneficial effect of triphenylphosphine on the bulk polymerization of L,L-lactide promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 37, 2413 (1999)
17. S. Jacobsen, H.-G. Fritz, Ph. Degée, Ph. Dubois, R. Jérôme, "Continuous reactive extrusion polymerization of L-Lactide - an engineering view", *Macromol. Symp.*, 153, 261 (2000)
18. S. Namekawa, H. Uyama, S. Kobayashi, *Polym. J.*, 28, 730 (1996)
19. S. Kobayashi, S. Shoda, H. Uyama, "Catalysis in precision polymerization", S. Kobayashi Ed., Wiley and Sons, Chichester, chapitre 8 (1997).

# Démouillage de films minces de polymères près de la transition vitreuse

Florent SAULNIER, Elie RAPHAËL et Pierre-Gilles DE GENNES

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS URA 792,  
Collège de France, 11, place Marcelin Berthelot, 75231 Paris cedex 05

E-mails : [florent.saulnier@college-de-france.fr](mailto:florent.saulnier@college-de-france.fr)  
[elie.rafael@college-de-france.fr](mailto:elie.rafael@college-de-france.fr)  
[pgg@espci.fr](mailto:pgg@espci.fr)

## Introduction

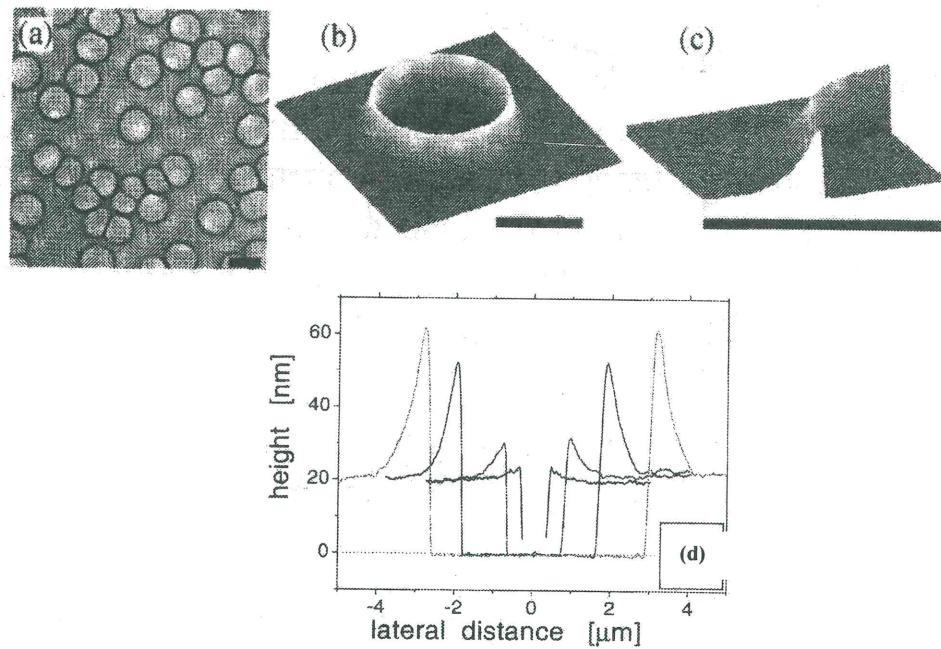
Les propriétés des films fins de liquides sont, par leur importance dans de nombreux procédés industriels, l'objet de multiples développements théoriques et expérimentaux. Le rôle des films fins dans la protection des surfaces, la composition des peintures ou les stabilités des adhésifs sont autant d'applications illustrant la richesse et les enjeux de ce domaine d'études. Historiquement, c'est l'éclatement des films de savon qui, en premier, a éveillé la curiosité des chercheurs et engendré les premières prédictions sur la cinétique d'ouverture des trous [1]. Les vitesses typiques d'éclatement étant de l'ordre de la dizaine de mètres par seconde, il a fallu attendre le début des années 1960 et le développement de techniques optiques suffisamment rapides pour confirmer certaines prédictions [2]. En particulier, dans le cas des films de savon, outre la confirmation de la constance de la vitesse d'ouverture du trou, il a été montré que le liquide s'accumule dans un bourrelet torique entourant le trou [3], le reste du film demeurant très peu perturbé par l'approche de cette perturbation.

Ce phénomène d'éclatement de films suspendus entre dans le cadre plus général des propriétés de *démouillage*, qui englobe tout processus de rétraction d'un film lorsqu'il a été étalé « contre son gré » (en d'autres termes, lorsque la configuration initiale du film est énergétiquement défavorable). Cette notion de démouillage englobe de multiples géométries [4]: le film peut être étalé sur un substrat (comme les gouttes de pluie qui se regroupent à leur arrivée sur un pare-brise rendu hydrophobe par un traitement de surface), intercalé entre deux matériaux (comme le liquide lacrymal, présent entre la cornée et la lentille de contact, démouillant et créant des zones sèches lorsque sa composition en protéines est anormale) ou tout simplement suspendu. Les implications technologiques du phénomène sont variées, allant de son utilisation en tant que processus de séchage très efficace (puisque le liquide chassé du substrat entraîne avec lui les impuretés susceptibles de s'y trouver), de la recherche d'une vitesse élevée de retrait des couches d'eau intercalées entre l'asphalte et le pneu d'une voiture roulant sur une route mouillée... jusqu'à l'ouverture contrôlée de pores transitoires dans des vésicules chargées de transporter des principes actifs dans l'organisme.

Des expériences récentes menées par G. Debrégeas *et al.* [5] sur des films fins suspendus de liquides viscoélastiques de haut poids moléculaire ont montré que la cinétique d'éclatement diffère notablement de celle observée pour les films de savon : notamment, le liquide ne s'accumule pas dans un bourrelet mais se répartit uniformément sur la surface du film, par des écoulements à longue portée. De plus, l'ouverture du trou ne se fait plus à vitesse constante, mais de manière exponentielle. Selon ces auteurs, l'épaississement homogène du film résulte de la composante élastique dans la rhéologie du matériau, permettant une transmission très rapide et à grande distance des contraintes induites par les forces capillaires en bord de trou. D'autres équipes - comme celle de M. Brenner [6] - ont montré par des simulations numériques qu'un film purement visqueux peut démouiller en absence de bourrelet.

Très récemment, G. Reiter a étudié le démouillage de films ultra-minces de polystyrène (PS) déposés sur des substrats en silicium recouverts d'une monocouche de polydiméthylsiloxane (PDMS), à des températures proches de la transition vitreuse du PS [7]. On qualifie ces films d'*ultra-minces* car leur épaisseur initiale, entre 10 et 60 nm, est plus faible que le rayon caractéristique de la configuration en pelote statistique adoptée par le polymère en fondu. Cette configuration particulière confère à ces films des propriétés spécifiques dont l'origine n'est pas encore entièrement élucidée [8].

Les observations de G. Reiter sont étonnantes : après une période transitoire où le film de PS initialement plat se constitue de petits trous qui coalescent progressivement, une « falaise » très asymétrique se développe en bord de trou, et croît en amplitude au cours du temps, comme le montre la figure 1.



**Figure 1 :** croissance d'une « falaise » asymétrique en bord de trou lors du démoillage d'un film de PS de 24 nm d'épaisseur déposé sur une monocouche de PDMS. (a) Micrographe optique après chauffage de l'échantillon pendant 80 min à 120°C. Les zones circulaires claires correspondent aux trous en formation. (b) et (c) Images AFM montrant la forme asymétrique du profil en bord de trou (la longueur de la barre noire est de 5  $\mu\text{m}$  dans chaque cas). (d) Vue en coupe du bord de trou, après respectivement 1, 5, 40 et 80 minutes à 120°C.

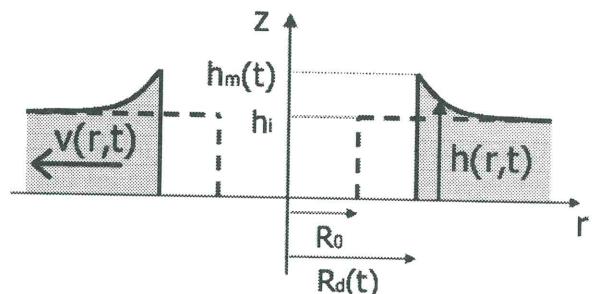
Source : G. Reiter, Phys. Rev. Lett., 87, 186101 (2001)

Nous avons développé un modèle simple visant à comprendre la formation de ce profil de démoillage asymétrique et prédire les lois de croissance de la falaise et du rayon de la zone sèche créée par la rétractation du film sur le substrat [9].

### Présentation du modèle

La figure ci-contre représente le modèle choisi pour la description du film. Afin de remonter au profil  $h(r,t)$  (où  $r$  désigne la distance au centre de démoillage, et  $t$  la date considérée), nous avons combiné plusieurs équations issues des propriétés du film en cours de démoillage :

- ◆ *conservation de la matière* : le polymère est considéré comme incompressible ;
- ◆ *équation fondamentale de la dynamique* : celle-ci est simplifiée en négligeant les termes inertIELS (régime visqueux) ;
- ◆ *équation constitutive du milieu* : celle-ci caractérise la réponse rhéologique du matériau polymérique, c'est-à-dire le lien entre la sollicitation (contrainte imposée  $\sigma$ ) et la réponse (taux de déformation). Pour le polymère de temps de relaxation  $\tau$ , il s'agit de traduire à la fois le caractère



**Figure 2 :** géométrie du film.  $h(r,t)$  permet de décrire le profil du film,  $v(r,t)$  le champ de vitesses ;  $h_m(t)$  désigne la hauteur de la falaise et  $R_d(t)$  le rayon sec.

La courbe en pointillés représente la configuration initiale du film.

visqueux (contrainte proportionnelle au taux de déformation) à basse fréquence (*i.e.* petite devant  $1/\tau$ ), et le caractère rhéofluidifiant à haute fréquence (la viscosité effective  $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$  décroît lorsque la fréquence de sollicitation augmente). L'équation suivante, issue d'un modèle simple de volume libre en présence d'une contrainte au voisinage de la transition vitreuse, permet de rendre compte de ces deux comportements à haute et basse fréquence, et donne une dépendance en fréquence de la viscosité en adéquation avec les résultats expérimentaux de rhéologie [10] :  $\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0 \cdot \ln(1 + \dot{\gamma}\tau)$  ;

◆ *force motrice du phénomène* : les forces capillaires, d'intensité  $|S|$  par unité de longueur (où  $S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} < 0$  est le paramètre d'étalement du système solide(S) / liquide(L) / gaz(G)), s'exerçant en bord de falaise, sont équilibrées par les contraintes radiales réparties sur la hauteur de falaise  $h_m$ .

Ce système d'équations, adimensionnées grâce aux grandeurs caractéristiques  $R_0$  (pour les distances radiales),  $\tau$  (pour le temps) et  $h^* \equiv |S| / \sigma_0$  (pour les épaisseurs), est résolu complètement grâce à la méthode des caractéristiques, en prenant pour condition initiale le profil représenté en traits hachurés sur la figure 2. On ne se focalise pas ici sur l'origine de la création du trou : il a été montré qu'un film épais de PS est métastable et démouille par nucléation et croissance [11] tandis qu'un film mince (d'épaisseur inférieure à 100 nm) est instable et démouille par décomposition spinodale [12]. Dans le cas des expériences de Reiter, la phase initiale du processus est caractérisée par la formation puis la coalescence de petits trous, la matière déplacée se répartissant uniformément entre les trous, sans bourrelet ni falaise. Notre temps initial correspond à la fin de ce processus préliminaire.

### Résultats : une nouvelle morphologie du front de démouillage

Un exemple de profil obtenu pour une épaisseur initiale du film  $h_i = 2h^*$  (soit environ 100 nm puisque l'épaisseur caractéristique  $h^*$  est estimée à 50 nm pour le PS à 105°C) est représenté sur la figure 3. On peut noter la similitude du profil obtenu avec ceux observés expérimentalement par Reiter.

La figure 4 montre la croissance au cours du temps de la falaise observée en bord de zone sèche pour une épaisseur plus faible :  $h_i = 0.1 h^*$ . Le rapport d'aspect entre hauteur de falaise et épaisseur initiale du film est en accord avec les profils expérimentaux.

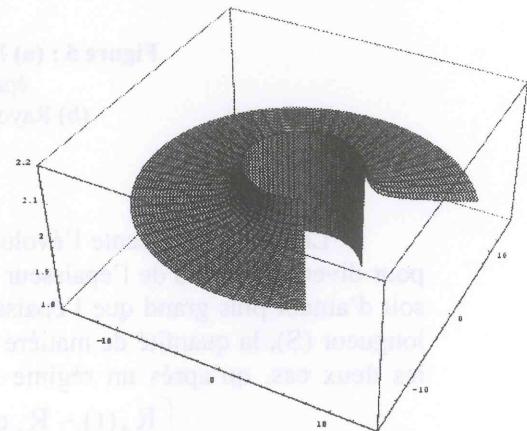


Figure 3 : profil d'un film d'épaisseur initiale  $2 h^*$ , à  $t = 3\tau$  après l'initiation du démouillage.

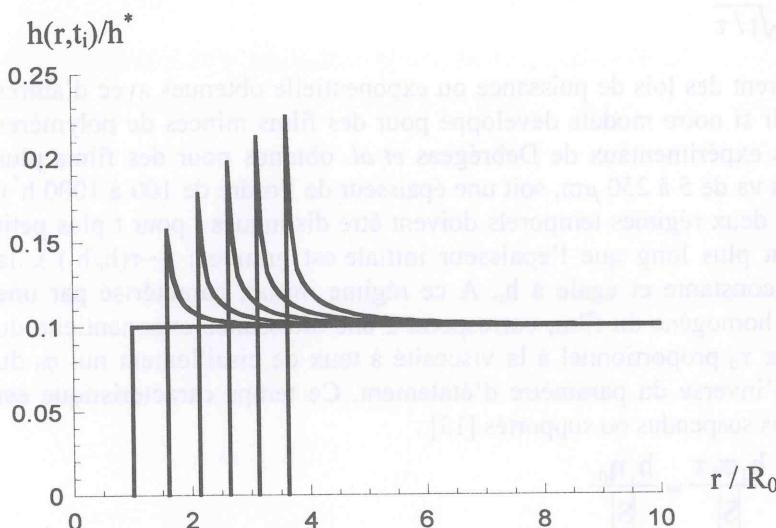
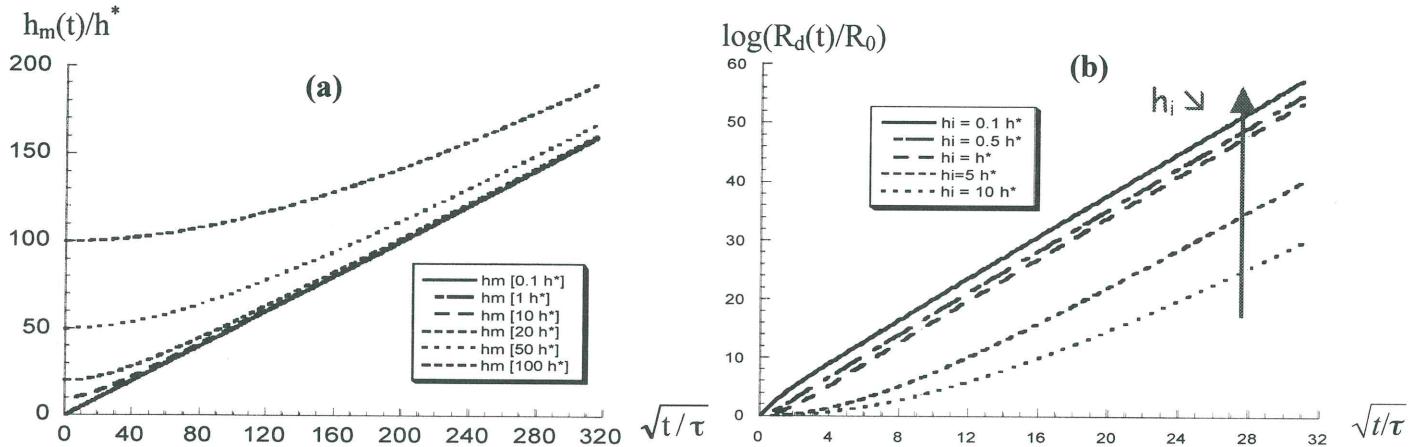


Figure 4 : évolution temporelle du profil pour un film d'épaisseur initiale  $0.1 h^*$ , aux dates  $t=0$  à  $0.05 \tau$ , avec un pas de  $0.01 \tau$

Il faut noter que dans le cas d'un fluide purement newtonien, le profil reste d'épaisseur constante et uniforme au cours de l'ouverture du trou. L'apparition d'une falaise est donc la conséquence de la non-linéarité de la loi rhéologique du matériau.

On caractérise l'ouverture du trou par l'évolution de son rayon sec  $R_d(t)$  et de la hauteur de falaise  $h_m(t)$ . L'épaisseur caractéristique  $h^*$  est un paramètre de référence pour la discussion des régimes de croissance, qui nécessite la distinction du cas des grandes épaisseurs ( $h_i \gg h^*$ ) de celui des petites épaisseurs ( $h_i \ll h^*$ ).

### Régimes de croissance de la zone sèche et de la hauteur de falaise



**Figure 5 :** (a) Hauteur de falaise  $h_m$  en fonction de  $(t/\tau)^{1/2}$ , pour différentes épaisseurs initiales :  $h_i = 0.1, 1, 10, 20, 50, 100 h^*$ .  
(b) Rayon sec (en log) en fonction de  $(t/\tau)^{1/2}$ , pour différentes épaisseurs initiales :  $h_i = 0.1, 0.5, 1, 5, 10 h^*$ .

La figure 5 présente l'évolution de la hauteur de falaise et du rayon sec en fonction de  $(t/\tau)^{1/2}$  pour diverses valeurs de l'épaisseur initiale du film. À un temps donné, il est logique que le rayon sec soit d'autant plus grand que l'épaisseur initiale est faible : pour une même force motrice par unité de longueur ( $S$ ), la quantité de matière à déplacer est d'autant plus petite que  $h_i$  est faible. On voit, dans les deux cas, qu'après un régime transitoire, les régimes de croissance de  $h_m$  et de  $\log(R_d)$  sont

linéaires en  $t^{1/2}$  : 
$$\begin{cases} R_d(t) \sim R_\infty e^{4\sqrt{t/\tau}} \\ h_m(t) \sim \frac{h^*}{2} \sqrt{t/\tau} \end{cases}$$

Ces lois de croissance diffèrent des lois de puissance ou exponentielle obtenues avec d'autres systèmes. Le problème est de savoir si notre modèle développé pour des films minces de polymères peut se raccorder avec les résultats expérimentaux de Debrégeas *et al.* obtenus pour des films plus épais (le régime d'épaisseurs étudiés va de 5 à 250  $\mu\text{m}$ , soit une épaisseur de l'ordre de 100 à 1000  $h^*$ ). On peut voir sur la figure 5 (a) que deux régimes temporels doivent être distingués : pour  $t$  plus petit qu'un temps transitoire  $t_0$  (d'autant plus long que l'épaisseur initiale est grande :  $t_0 \sim \tau(h_i/h^*)^2$ ), la hauteur du front est sensiblement constante et égale à  $h_i$ . A ce régime initial, caractérisé par une absence de falaise et une épaisseur homogène du film, correspond à une croissance exponentielle du rayon, avec un temps caractéristique  $\tau_d$  proportionnel à la viscosité à taux de cisaillement nul  $\eta_0$  du film, à son épaisseur initiale et à l'inverse du paramètre d'étalement. Ce temps caractéristique est identique à celui obtenu pour les films suspendus ou supportés [13] :

$$R_d(t) = R_0 e^{t/\tau_d} \quad \text{avec} \quad \tau_d = \frac{h_i \sigma_0 \tau}{|S|} = \frac{h_i \eta_0}{|S|}$$

On vérifie également l'existence d'écoulements à longue portée, avec un champ de vitesse en  $1/r$  pour les films épais, comme Debrégeas l'avait vérifié expérimentalement en saupoudrant de

particules de silice le film suspendu et en suivant leur déplacement au cours de l'ouverture du trou. Notre modèle semble donc décrire correctement le démouillage des films polymériques suffisamment épais, puisque la gamme temporelle des expériences de Debrégeas couvre principalement la première phase de croissance du trou ( $t \ll t_0$ ). Il faut noter que notre modèle, à l'instar de simulations numériques déjà citées, semblent permettre un épaississement homogène du film et une absence de bourrelet, sans que la présence d'une composante élastique soit nécessaire dans la réponse rhéologique du matériau.

## Conclusion

Notre modèle simple rend bien compte des caractéristiques du démouillage de films fins et visqueux de polymères, notamment la croissance exponentielle du rayon sec et l'absence de bourrelet mises en évidence par Debrégeas *et al.* En prenant en compte le comportement rhéofluidifiant des polymères près de la transition vitreuse, la morphologie du front de démouillage est différente, et montre la croissance d'un profil très asymétrique, en forme de «falaise» comme l'a observé récemment Reiter pour des films ultra-minces de polystyrène. Le paramètre discriminant les lois de croissance entre films fins et plus épais est l'épaisseur caractéristique  $h^*$ , rapport entre la force motrice du phénomène,  $S$ , et de la réponse rhéologique du matériau, caractérisée par  $\sigma_0$ .

Les perspectives de cette étude sont diverses : en particulier, incorporer dans notre modèle la pression de Laplace due à la courbure de l'interface pourrait engendrer des comportements oscillatoires déjà observés pour des films fins de faible masse moléculaire [14]. Par ailleurs, nous souhaitons étendre notre étude au cas du démouillage des films minces *en-dessous* de la température de transition vitreuse, où une contrainte seuil supplémentaire intervient dans la loi rhéologique du polymère et pourrait modifier notablement la morphologie des fronts de démouillage.

- [1] A. Dupré, *Ann. Chim. Phys.* **11**, 194 (1867)
- [2] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **253**, 313 (1959)
- [3] F. E. C. Culick, *J. Appl. Phys.* **31**, 1128 (1960)
- [4] W. R. McEntee et K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.* **73**, 3018/3028 (1969)
- [5] J. B. Keller, A. King et L. Ting, *Phys. Fluids* **7**, 226 (1995)
- [6] Gouttes, bulles, perles et ondes, P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré (Ed. Belin)
- [7] G. Debrégeas, P. Martin et F. Brochard-Wyart, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3886 (1995)
- [8] G. Debrégeas, P.-G. de Gennes et F. Brochard-Wyart, *Science* **279**, 1704 (1998)
- [9] M. P. Brenner et D. Gueyffier, *Phys. Fluids* **11**, 737 (1999)
- [10] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186101 (2001)
- [11] G. Reiter et P.-G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E.* **6**, 25 (2001)
- [12] F. Saulnier, E. Raphaël et P.-G. de Gennes, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0201528>
- [13] J. C. Dyre, *Rheol. Acta* **29**, 145 (1990)
- [14] F. Redon, F. Brochard-Wyart et F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 715 (1991)
- [15] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 75 (1992)
- [16] F. Brochard-Wyart *et al.*, *Macromolecules* **30**, 1211 (1997)
- [17] R. Seemann, S. Herminghaus et K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196101 (2001)

## **PROCES VERBAL DE L'ASSEMBLEE GENERALE ORDINAIRE DU GFP**

qui s'est tenue à Bordeaux le mercredi, 28 novembre 2001

---

M. Jean-Pierre Pascault, Président du GFP, ouvre la séance à 17 heures 35.

### **1. Approbation du procès verbal de l'Assemblée Générale du 22 novembre 2000**

Le Président demande si quelqu'un réclame une modification du procès verbal de l'Assemblée Générale qui s'est tenue à Paris le 24 novembre 2000, procès verbal qui a été publié dans le numéro 88 du Bulletin « Actualités GFP ». Aucune modification n'étant demandée, le procès verbal est adopté à l'unanimité.

### **2. Renouvellement partiel du Conseil d'Administration du GFP - Elections**

Cinq postes d'Administrateurs sont à pourvoir. Messieurs F. Erard et R. Schirrer terminent leur second mandat et ne sont donc pas rééligibles. Messieurs Lebouvier, Legras et Pascault, qui arrivent au terme de leur premier mandat, sont rééligibles

Les candidatures reçues sont les suivantes : Pascal Barthélémy, Christophe Fond, Daniel Lebouvier, Roger Legras et Jean-Pierre Pascault

Les candidats se présentent et décrivent brièvement leur activité. M. Fond, nouveau candidat, n'ayant pu se libérer, c'est C. Mathis qui présente son activité.

Trois scrutateurs (Melle A. Jonquieres, MM. L. Auvray, J.J. Lebrun) sont désignés dans la salle et le vote a lieu à bulletins secrets. 101 bulletins ont été distribués, mais il n'y a eu que 93 votes effectifs. Les résultats sont : C. Fond 88, P. Barthélémy 87, J.P. Pascault 85, D. Lebouvier 83, R. Legras 83, B. Menez et J. Mercier qui n'étaient pas candidat ont eu 1 voix chacun. **Les 5 candidats sont élus.**

### **3. Rapport moral présenté par M. Pascault, Président du GFP**

Dans l'exercice qui se termine, le GFP a fait de grands efforts pour consolider sa structure, et pour être plus attractif auprès de la communauté des polyméristes : cela s'est traduit par le développement du site Internet de l'association, par le Bulletin qui se réorganise, et l'envoi d'un journal électronique etc.. De même, la Veille Technologique (V2P) joue maintenant un rôle essentiel au travers de la réalisation et de la publication des "Brèves" et par son rôle moteur dans l'organisation de Workshops et de Journées Thématisques. Les Sections Régionales se sont également investies dans l'organisation du Colloque National, des JEPO, de Colloques Internationaux, de Workshops, de "Journées de la Section" etc... Grâce à ces actions, le GFP couvre maintenant bien le domaine Universitaire et Industriel Français. Par contre, les actions envers les PME/PMI ont un peu de mal à se développer. Le GFP a besoin de force pour affronter les défis de demain. En effet, avec la baisse de l'intérêt des étudiants pour les sciences, une période cruciale s'annonce pour les Universités et la formation des cadres dont l'industrie aura besoin dans le futur. Il est donc particulièrement important de modifier les structures en conséquence, et il est primordial de le faire avec la participation des Jeunes. Là encore, le GFP a fait de bons choix, puisque les jeunes sont bien représentés dans toutes nos instances, y compris au Conseil d'Administration.

Au niveau des relations avec les Sociétés savantes, une nouvelle Convention a été signée avec la Société Française de Chimie (SFC). Elle se traduit par la création d'une Division Commune SFC/GFP. Il est important d'encourager l'adhésion volontaire à cette Division Commune. On peut d'ailleurs remarquer que notre président, qui est membre de droit du CA de la SFC, a participé à tous les CA de cette dernière ou s'y est fait représenter. Des contacts sont en cours avec la Société Française de Physique (SFP), pour la création d'une Division Commune dont les membres adhèreront obligatoirement aux deux sociétés. Citons aussi un groupe de travail commun avec les mécaniciens dans Mécamat. Rappelons enfin que notre Colloque National 2002 (et donc notre AG) sera inclus dans le Colloque Matériaux 2002 et qu'il faudra apporter tout notre soutien à la réussite de ce colloque.

Il est essentiel de rester visible partout, surtout en cette période de forte restructuration. C'est vrai aussi pour notre ouverture sur l'Europe, qui est un enjeu fort. Il faut que le GFP prenne toute sa place dans l'EPF, et que nous encouragions la participation des chercheurs français aux manifestations organisées par cette dernière. Cette année encore, la France n'était pas particulièrement représentée au Congrès EPF d'Eindhoven : il y avait peut-être un manque d'initiative à ce niveau. Une concertation entre la Commission Enseignement du GFP et des structures analogues d'autres Sociétés européennes, en particulier italienne, sera encouragée en vue de l'organisation conjointe de stages. Essayons aussi de

contribuer au succès du nouveau journal sur Internet - e-polymers - en incitant les chercheurs français à y soumettre des articles et en proposant aux participants aux colloques organisés ou parrainés par le GFP à y présenter leurs posters. Incitons également les laboratoires français à être bien représentés dans le cadre du 6e PCRD.

Un grand Merci à la section Grand-Est pour l'organisation, dans des délais très courts, du Congrès GFP/SQP de Nancy, et plus généralement à toutes les sections régionales (SE, SO...) qui ont organisé des manifestations. Il nous faudra aussi pour l'avenir avoir une réflexion sur les relations avec nos collègues du Magreb.

Merci aux membres du CA, qui ont bien travaillé, pour animer un groupe qui est sain, comme le prouve l'implication de nombreux membres, ce qui est bien sûr primordial.

A l'issue de son rapport, le Président rappelle les dates d'Eurochem en juillet 2002 à Toulouse, et de notre Colloque National lors du Colloque Matériaux 2002 en octobre à Tours, puis il ouvre la discussion avec l'Assemblée Générale.

Il est procédé ensuite au vote sur le rapport moral du président. Celui-ci est adopté à l'unanimité.

#### **4. Rapport financier présenté par M. A. Deffieux, Trésorier du GFP**

A. Deffieux rappelle que le GFP, association reconnue d'utilité publique, n'est pas assujettie à la TVA au niveau des cotisations, des inscriptions aux colloques, et des livres. Mais ces derniers doivent être vendus exclusivement aux membres du GFP. Les subventions ne sont pas assujetties à la TVA jusqu'à un plafond de 250 000 francs (38 112,25 euros).

Le nombre d'adhérents en 2001 demeure stable par rapport à l'année précédente tant dans leur nombre, 934, que dans leur répartition. Parmi les adhérents on compte 167 doctorants et 144 personnes qui adhèrent également à la SFC (133) ou à la SFP (11) via le GFP. A côté des adhérents directs, il faut signaler les 185 personnes qui sont membres de la Division Polymères de la SFC.

Alain Deffieux fait état du solde créditeur du GFP en 2001 (113 459,06 euros au 30/09). Sa sensible augmentation par rapport à 2000 (+12 %) est due à un reliquat positif exceptionnel au niveau du colloque Eurofillers, les autres recettes provenant des cotisations, de la vente de livres et des intérêts des comptes épargne et du solde des titres, demeurent stables. Une analyse de la répartition de ce solde montre que celui-ci est réparti principalement entre les sections (53%) le compte central (34%) et le compte livre (12%). La répartition du solde entre les différentes sections ainsi que les mouvements de leurs comptes font apparaître une grande disparité, liée à leur plus ou moins grande activité.

Les dépenses courantes (104 347,80 euros) sont également en augmentation. Ceci résulte principalement d'un investissement important au niveau de la communication (plaquettes, site internet) et de l'organisation de journées thématiques pour lesquelles le GFP cofinance la venue de conférenciers invités. Les autres dépenses se situent dans la moyenne des dernières années. Le poste principal des dépenses, bien que stable, reste celui des salaires versés à la personne en charge du secrétariat et de l'administration. A. Deffieux souligne que jusqu'à ce jour ce poste (mi-temps) était à peine couvert par les recettes liées aux cotisations. Ceci implique que les autres dépenses soient financées par des rentrées non récurrentes comme les reliquats des colloques. A. Deffieux indique que cette situation délicate, relevée par les commissaires au compte, va s'aggraver dans un avenir proche. En effet, le passage aux 35 heures mais également les charges administratives croissantes et le supplément de travail lié au développement des moyens de communication du GFP, ont conduit le Conseil d'Administration, lors de sa séance du 5 octobre 2001, à porter de 1/2 à 2/3 le temps de travail de la secrétaire. Des projections sur les prochaines années montrent que, pour un nombre constant d'adhérents, les cotisations du GFP devraient être réévaluées, ce qui n'a pas été fait depuis plus de dix ans, et portées à 40 euros (cotisation individuelle) et 200 euros (adhésion collective). Ceci correspond à une augmentation de 30% (soit 3% par an sur 10 ans). A. Deffieux conclut en demandant que ces propositions soient soumises à débat et au vote de l'AG.

#### **5. Rapport des Réviseurs aux comptes et nomination des Réviseurs pour l'année 2001**

MM. P.H. Winter et L. Goepp, réviseur aux comptes, n'étant pas présents à Bordeaux, c'est le Secrétaire Général qui donne lecture de leur rapport (voir page suivante). Une discussion s'engage avec l'assemblée sur les deux points relevés par les réviseurs.

Le fait que "les cotisations couvrent à peine les coûts de fonctionnement administratifs" est rapidement abordé, mais la discussion est reportée au point 6 où sera débattu de l'opportunité d'augmenter les cotisations. Quant à la remarque disant que "la trésorerie du GFP est très dispersée pour un montant

non négligeable", elle concerne les réserves financières disponibles dans les sections locales, et dont le montant total est supérieur à la réserve existante au niveau central. Une réflexion sur une utilisation optimum des réserves des sections régionales devrait être menée rapidement.

Il est procédé ensuite au vote sur le rapport financier et la vérification des comptes du GFP. Ces deux points sont approuvés par un vote à l'unanimité.

MM. Winter et Goepp se déclarent prêt pour un nouveau mandat comme réviseurs aux comptes. Le renouvellement de leur mandat est soumis au vote de l'AG, qui l'approuve à l'unanimité.

## **6. Revalorisation des cotisations**

Le Trésorier et le Secrétaire Général, exposent alors les raisons pour lesquelles le CA propose une augmentation des cotisations, qui sont restées stables depuis une dizaine d'année. Il est rappelé que les réviseurs aux comptes ont relevé que les rentrées fixes de l'association (cotisations) ne couvrent pas les dépenses de fonctionnement (salaire de la secrétaire, frais d'affranchissement etc..). Une telle augmentation paraît indispensable pour un bon fonctionnement de nos instances, et pour faire face à l'augmentation des coûts, liés à l'augmentation des frais de secrétariat et de diffusion de l'information. Un membre de l'assistance (M. Fontanille) constate que le pourcentage d'augmentation proposée est voisin de 30%. Bien qu'il comprenne qu'une augmentation soit nécessaire, il pense qu'elle ferait mauvais effet la même année que le passage à l'euro, et qu'il serait peut-être bon de la remettre d'un an. M. Deffieux lui répond que les membres du GFP sauront différencier les deux choses.

Différents intervenants (M. Carrega, D. Teyssié, ..) soulignent que la demande de cotisation 2002 devra être accompagnée par une explication des motifs de l'augmentation, comprenant les avis des réviseurs aux comptes. A. Deffieux rappelle que les dépenses annexes sont très stables, contrairement aux frais de secrétariat et de communication. A. Michel insiste sur le fait que ces frais doivent être couverts, ce qui justifie une augmentation. On ne peut en effet compter sur des recettes aléatoires, par exemple des excédents de congrès, pour couvrir des choses telles que l'expédition du Bulletin. G. Froyer propose de n'appliquer cette année qu'une augmentation limitée à la stricte couverture des frais administratifs. A. Deffieux rappelle que cela pourrait alors entraîner une nouvelle augmentation dans les années à venir, ce qui ne serait pas forcément bien perçu. Il répond aussi à M. Fontanille qui propose de demander une participation accrue aux sections régionales (souvent plus "riches" que les instances nationales) en soulignant qu'en plus du côté délicat de cette solution, il valait mieux inciter les régions à avoir des animations scientifiques plus nombreuses. Par contre, il est envisagé que la Commission Enseignement fasse appel pour ses frais de fonctionnement à l'excédent que génère la vente des "Livres du GFP".

Le projet d'augmentation - 40 euros pour les cotisations individuelles et 200 euros pour les adhésions collectives - est alors soumis au vote de l'AG, qui l'approuve à l'unanimité moins 1 voix.

## **7. Activités des sections régionales et de la Commission Enseignement.**

L'activité 2001 des sept sections régionales a été présentée par les présidents respectifs ou par leur représentant. Ces exposés de quelques minutes reprennent pour l'essentiel le contenu des rapports d'activités des sections tels qu'ils ont été présentés dans le Rapport d'Activité du GFP d'octobre 2000 à octobre 2001 publié dans le Bulletin N°90.

Les questions suscités par ces présentations avaient essentiellement comme but d'obtenir des informations supplémentaires sur des points précis. Une seule, concernant l'organisation d'un DEA "Polymères" à Bordeaux et à Pau ou entre les deux villes, a suscité un débat sur l'opportunité de développer l'enseignement des polymères le plus largement possible tout en respectant une efficacité optimum.

Le Prix de thèse 2001 a été attribué à Monsieur Eric Gorlier (CEMEF, Mines de Paris).

## **8. Divers**

Le CA propose à l'Assemblée Générale de nommer Léonard Reibel membre honoraire du GFP en remerciement du travail qu'il a accomplie durant son mandat de Secrétaire Général. Cette proposition a été adoptée par un vote à l'unanimité.

En l'absence de Président statutaire, la séance est close par le Secrétaire Général à 18h55.

Claude Mathis, Secrétaire Général du GFP.

## Comptes arrêtés au 30 septembre 2001

### Emplois

Salaire et charges	143 447,92
Timbres, tél.	55 986,52
Fournitures bureau	28 930,40
Frais déplacements	50 593,59
Repas	11 388,00
Assurance MAIF	3 234,60
Plaquette GFP	50 558,50
Subvention Section Ouest	6 000,00
Alimentation compte C.E.	10 000,00
Prix de thèse 2000	10 000,00
Avance Prix DPE 2000	10 000,00
Revertement Cotisations SFC 00	54 260,00
Revertement Cotisations SFP	780,00
Divers	2982,91
Sections et Com. Enseignement	202 059,25

### Colloques

Avances aux Colloques	60 000,00
Revertement aux Sect. Locales	164 510,00
Versement TVA	9 016,50
Reverst à la Com. Enseignement	12 787,79
Vente SICAV	106 245,62

**Sous-total** 992781,60

### Solde Créditeur (au 30.09.01)

Compte chèque	107 697,25
Compte épargne	14 631,71
Titres	140 046,81
Sections et Com. Enseignement	518 198,63
<b>Sous-total</b>	<b>780 574,40</b>

**Total** 1 773 356,00

Les Réviseurs aux Comptes :  
L. GOEPP et P.H. WINTER

### Ressources

Solde à nouveau (au 30.09.00)	
Compte chèque	47 931,35
Compte épargne	4 383,00
Titres	240 845,96
Sections et Com. Enseignement	360 498,84

**Sous-total** 653 659,15

### Recettes

Cotisations GFP	192 450,00
Cotisations SFC	54 260,00
Cotisations non encais. par SFC	1 300,00
Cotisations SFP	780,00
Rembt par SFC Prix DPE 2000	10 000,00
Revertement TVA	8 028,12
Solde stage pédagogique 99	12 785,79
Divers	5 329,78
Vente SICAV	106 245,62
Sections et Com. Enseignement	359 759,04

### Colloques

Soldes positifs colloques	353 063,32
Alimentation compte C.E.	10 000,00
Intérêts cpté épargne	248,71
Plus value vente SICAV	5 446,47

**Sous-total** 1 119 696,85

**Total** 1 773 356,00

Le Trésorier :

A. DEFFIEUX

### Rapport des vérificateurs aux comptes sur les opérations de l'exercice 2000/2001

Monsieur le Président,  
Mesdames, Messieurs,

Par décision de votre Assemblée Générale du 22 novembre 2000, nous avons été désignés comme réviseurs aux comptes de votre Association. Nous avons l'honneur de vous rendre compte de l'accomplissement de notre mission pour l'exercice clos le 30 septembre 2001.

Les livres et documents comptables nous ont été communiqués et toutes les justifications et explications nous ont été fournies. Après quelques rectifications, diligemment opérées, nous avons pu nous assurer de l'exactitude des écritures qui nous ont été soumises, ainsi que de leur conformité aux comptes que nous avons examinés.

Les remarques d'ordre général que nous formulions dans notre précédent rapport ont été prises en compte, mais restent d'actualité. En effet, la mise en informatique de vos opérations comptables et financières est en voie d'achèvement; et le passage à l'Euro se présente sans difficultés majeures. La présentation unifiée des comptes des sections - que nous apprécions grandement - facilitera ces deux étapes.

Nous attirons votre attention sur deux points qui nous semblent mériter une sérieuse réflexion de votre part  
- les cotisations couvrent à peine les coûts de fonctionnement administratifs;  
- la trésorerie du GFP est très dispersée pour un montant non négligeable.

Mais vos réserves actuelles permettent au GFP d'entreprendre ou de soutenir des actions importantes, conformes à l'objet et aux missions de votre association.

Les renseignements recueillis, et l'examen des divers documents, nous autorisent à certifier sincères et véritables les comptes qui sont soumis à votre approbation.

L. GOEPP et P. H. WINTER

## COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU WORKSHOP "POLYMERES STIMULABLES" CERMAV, Grenoble, 12-13 Novembre 2001

(par Françoise Lafuma)

Ces journées ont rassemblé 77 inscrits dont 50% environ d'origine industrielle autour d'une thématique en plein essor dans des Laboratoires de toutes disciplines.

Elles ont été introduites par une conférence du Professeur Y. Osada (Hokkaido University, Sapporo, Japon), spécialement invité, et dont les travaux dans le domaine des hydrogels stimulables font actuellement autorité. Le Professeur Osada a entre autres développé un grand nombre de systèmes originaux susceptibles de répondre de façon spectaculaire à des stimuli variés : chimiques, magnétiques, thermiques ou électriques.

Plusieurs conférences didactiques ont permis de faire un état des lieux dans des secteurs aussi différents que le muscle artificiel, les applications biomédicales, l'impact des architectures macromoléculaires, les polymères à mémoire de forme, les matériaux électro- et magnéto-rhéologiques, les polymères thermo-optiques et les polymères conducteurs. D'autres présentations étaient dédiées à des systèmes plus spécifiques, souvent susceptibles de répondre à un ou plusieurs types de sollicitations, que ce soit en masse ou en présence de solvant. L'ensemble, d'une grande qualité scientifique, laisse à penser que ce domaine de recherche a acquis un bon degré de maturité : il semble désormais possible d'élaborer des systèmes capables de répondre à des cahiers des charges très exigeants.

Ainsi, les systèmes actuellement développés, qu'ils soient à proprement parler stimulables ou adaptatifs font appel à des déclencheurs impliquant des sources énergétiques variées : lumineuse, mécanique, chimique, thermique électrique ou magnétique. Leur action sur la macromolécule provoque une transition conformationnelle soit directement, soit via un médiateur (solvant) ; il en résulte des effets collectifs dont la conséquence est une modification spectaculaire du comportement macroscopique (propriétés mécaniques ou de transport), laquelle peut être exploitée en aval ; il peut d'ailleurs s'agir tant de comportement en volume qu'en surface. Le rôle de l'architecture macromoléculaire est, entre autres, déterminant et la fonction recherchée peut être une réponse temporaire, permanente ou encore réversible. Une question récurrente concerne la maîtrise des temps de réponse, de l'évolution temporelle, et en particulier du vieillissement.

Par exemple, la recherche dans le domaine du "muscle artificiel" est essentiellement motivée par les possibilités de miniaturisation qu'offrirait de tels dispositifs ; les matériaux polymères semblent a priori très prometteurs de ce point de vue, mais les contraintes (amplitude, rapidité, robustesse, adaptabilité,...) sont telles que l'on en est encore au stade de quelques démonstrateurs, et ce bien que plusieurs voies aient été explorées. Pour le secteur biomédical, les critères sont bien évidemment différents et les applications sont variées, tant en solution qu'à l'état d'hydrogel ou de colloïde : purification, diagnostic, encapsulation/relargage ; de nombreux systèmes stimulables, voire multistimulables ont été développés, mais il reste beaucoup de travail à effectuer en aval en ce qui concerne les tests *in vitro* et a fortiori *in vivo*. Les polymères thermosensibles qui apparaissent particulièrement intéressants non seulement dans ce domaine, mais aussi en cosmétique ou dans l'industrie pétrolière ont par ailleurs beaucoup été étudiés sur le plan de la physicochimie, et leur comportement rhéologique s'avère fortement dépendant de la nature du monomère impliqué. La sollicitation thermique est également exploitée dans le cas des polymères en masse

- pour obtenir des effets de mémoire de forme ; dans ce domaine, les polymères ont l'avantage par rapport aux alliages d'admettre de grandes déformations, mais la contrainte emmagasinée est beaucoup plus faible et le seul effet thermique ne permet pas de "réarmer" le système.
- dans la fabrication de composants photoniques basés sur des effets thermo-optiques où certains composés fluorés sont compétitifs.

Il existe d'autres applications envisageables dans le domaine de l'optique : photochromisme, effets photoréfractifs, chirooptiques, non linéaires, comme l'attestent les exemples de gels photosensibles ou de films photoélectriques présentés.

Les polymères peuvent aussi entrer dans la formulation de fluides électro- ou magnéto-rhéologiques, comme composants soit de la phase continue, soit de la phase dispersée, bien que peu d'applications aient émergé jusqu'ici ; ce concept a d'ailleurs été récemment élargi à des phases continues de type élastomère. Enfin, les contraintes mécaniques sont aussi utilisées pour stimuler des gels physiques : aux applications classiques liées à la thixotropie, il faut désormais ajouter des comportements rhéoépaisseurs spectaculaires observés dans des conditions physicochimiques bien définies.

Bien plus, des modes de sollicitation plus complexes sont envisageables, tels le couplage de polymères conducteurs avec des récepteurs chimiques ou biochimiques qui est à la base de la réalisation de capteurs, ou encore les effets mécanochimiques induits dans les systèmes de réaction-diffusion en présence d'un gel stimulable.

L'ensemble de ces présentations qui n'était probablement pas exhaustif, a permis de souligner non seulement la richesse, le dynamisme et les potentialités non explorées de cette recherche, mais aussi un certain nombre de faiblesses que le participants ont tenté de mettre en évidence au cours des deux tables rondes d'environ 2 heures qui ont clôturé chacune des journées, dont l'objectif initial était un débat entre universitaires et industriels, relatif à la pertinence des systèmes développés au niveau académique, leur degré d'innovation, la demande de l'aval, les verrous technologiques, les problèmes de vieillissement etc...

Mis à part quelques exceptions ponctuelles, les discussions se sont plus particulièrement orientées vers un certain nombre de considérations générales qui sont apparues cruciales, à savoir :

- 1- Les raisons pour lesquelles, en dépit de leurs applications potentielles et d'une recherche de base active et de qualité, ces systèmes n'ont trouvé jusqu'ici que relativement peu de développements pratiques concrets (même au Japon, il semble qu'on en soit encore au stade de quelques démonstrateurs)
- 2- Le fait que malgré ce handicap, la recherche académique correspondante soit bien financée aux USA, au Japon ou en Allemagne par exemple, et beaucoup moins en France
- 3- Les problèmes d'ordre structurel posés par ce genre de recherche.

Les réponses à la première question sont peut-être à trouver du côté de la spécificité et de la complexité des systèmes. En effet, les plus accessibles ne sont pas susceptibles de répondre à un large champ d'applications mais uniquement à quelques situations bien déterminées au départ dans un environnement restreint. Inversement, pour les systèmes les plus innovants, lorsque le degré de sophistication devient trop élevé, le coût devient important et le champ des applications devient limité à celles pour lesquelles il n'est pas un facteur déterminant (biomédical par exemple) ; mais même dans ce dernier cas, il existe des lacunes notoires au niveau du transfert de technologie.

Il est clair d'autre part que les incitations financières institutionnelles comme industrielles sont plus fortes à l'étranger. En ce qui concerne le Japon, le Professeur Osada souligne en particulier la pression de la société savante dédiée à la science des polymères (13000 membres dont 7000 industriels, et parmi eux un groupe très actif dédié aux gels), la forte compétition entre les scientifiques tant par rapport aux thématiques propres qu'à l'obtention de financements, le lancement d'un nombre limité de grands programmes (cofinancés académie/industrie) à relativement long terme (de 5 à 9 ans), et enfin le fait que la mentalité japonaise s'adapte facilement à de nouveaux contextes, dont elle est par ailleurs friande. Actuellement, en France, la collaboration académie/industrie ne se bâtit qu'exceptionnellement sur le long terme pour des raisons économiques, et les programmes publics n'excèdent effectivement pas 3 ans. Du point de vue de leurs relatifs, les deux parties ont encore pas mal d'efforts à faire pour aller au devant l'une de l'autre ; les chercheurs académiques doivent apprendre à mieux afficher leurs compétences, à ne pas ignorer les problèmes pratiques et à écouter les requêtes exactes des partenaires industriels, quitte à aller jusqu'à une certaine vulgarisation lorsque cela est nécessaire ; inversement, les chercheurs industriels doivent être capables de repérer les Laboratoires susceptibles de les aider, et jusqu'ici, seuls les grands groupes font cette démarche, les petites sociétés n'ayant ni la culture, ni des moyens suffisants. Les agences peuvent jouer ce rôle d'interface, mais il reste néanmoins indispensable pour tous de faire des efforts au niveau de la communication. En dernier lieu, il ne faut peut-être pas non plus trop sacrifier aux modes du moment : on oublie souvent un peu trop qu'il existe des domaines où beaucoup de problèmes fondamentaux restent posés.

Le dernier point concerne l'élaboration de structures bien adaptées à ce type de recherches qui exigent de la part des Universitaires le maintien d'un effort pluridisciplinaire sur de longues années, et un partenariat industriel fort. Or il est souvent difficile de faire travailler ensemble, au sein d'un même Laboratoire des personnalités issues de disciplines différentes, d'autant que dans nos instances actuelles, l'évaluation des carrières est fondé sur l'apport personnel, ce qui tue l'esprit d'équipe. Le mode idéal de partenariat reste lui aussi à définir ; les UMR CNRS/entreprise et les ERT des Universités sont des expériences intéressantes et relativement positives. A plus large échelle, les réseaux peuvent présenter une bonne alternative, avec deux inconvénients principaux, la délocalisation des différents acteurs et un tissu inextricable d'accords de secret.

S'il est certain que bon nombre des considérations ci-dessus ne sont pas propres à la recherche dans le domaine des polymères stimulables, elles n'en représentent pas moins les principales préoccupations de la communauté scientifique concernée.

## Les Prix 2002

**Prix de la Division Polymères commune à la SFC et au GFP :** Ce prix, d'un montant de 1500 € s'adresse à des scientifiques de moins de 40 ans et vise à récompenser des chercheurs ayant présenté des résultats scientifiques ou techniques originaux et importants. Les candidats doivent remettre un C.V. de 4 pages maximum, comprenant leurs titres, le résumé de leurs activités principales, ainsi que la liste de leurs publications et brevets. Ils devront y joindre les cinq publications les plus marquantes. Les candidatures devront parvenir au plus tard le 15 juillet 2002 au Secrétariat du GFP 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

**Prix de thèse "polymères" de la Commission Enseignement du GFP :** La Commission Enseignement du GFP décerne un Prix de Thèse d'un montant de 1500 € à un jeune docteur ayant soutenu sa thèse dans le domaine des polymères entre le 1<sup>er</sup> août 2001 et le 31 juillet 2002. Les dossiers (lettre de candidature, CV, thèse, rapports de présentation et de soutenance - le tout en double exemplaire) doivent être envoyés avant le 1<sup>er</sup> août 2002 à : Gérard FROYER, Laboratoire de Physique Cristalline, Institut des Matériaux - BP 32229 - 44322 NANTES Cedex 30.

---

### Liste des ouvrages édités par la Commission Enseignement

*(Ces ouvrages ne peuvent être vendus qu'à des membres individuels du GFP)*

Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires.	Prix à l'unité (€)
1. Physico-chimie.	18
2. Propriétés physiques des polymères. Mise en œuvre.	26
3. Chimie des polymères (éd. 98).	34
6. Mélanges de polymères.	24
7. Matériaux composites à base de polymères.	23
8. Structures des polymères et méthodes d'études.	38
10. Physico-chimie des polymères (éd.96).	30
11. Nouvelles tendances en chimie des polymères.	38
12. Chimie de l'élaboration du matériau polymère	27
13. Les polymères naturels : Structure, modifications, applications	38
14. Exercices et Travaux Dirigés : Propriétés physiques, mécaniques et rhéologiques des polymères	21
Ensemble des volumes 1, 2 ,3 ,6, 7, 8, 10, 11, 12, 13 *	241
Ensemble des ouvrages de base (vol. 1,2,3 et 10) pour étudiant seulement	69
<b>Travaux Pratiques</b>	
Fascicule I : Chimie des polymères	8
Fascicule II :Physico-chimie des polymères en solution.	8
Fascicule III : Caractérisation des polymères à l'état solide	8

\* valable jusqu'à l'épuisement de l'un des volumes de l'ensemble - (Les frais de port sont facturés en sus.)

Ce formulaire peut servir de bon de commande à envoyer à :

**Commission Enseignement du GFP - Jean-Luc SIX, LCPM - Groupe ENSIC - B.P. 451  
1, rue Grandville 54001 NANCY cedex - France - Jean-Luc.Six@ensic.inpl-nancy.fr**

☞ Les tables des matières et le bon de commande sont disponibles sur le site : <http://www.gfp.asso.fr>

# GROUPE FRANÇAIS D'ÉTUDES ET D'APPLICATIONS DES POLYMIÈRES

## DEMANDE D'ADHESION (membre individuel)

membre collectif – nous consulter

M., Mme ou Mlle<sup>(1)</sup> Nom : \_\_\_\_\_ Prénom : \_\_\_\_\_

Titre : \_\_\_\_\_ Fonction : \_\_\_\_\_

Adresse professionnelle ( )<sup>(2)</sup> : \_\_\_\_\_

Tél. : \_\_\_\_\_ E-mail : \_\_\_\_\_

Fax : \_\_\_\_\_ Site web : \_\_\_\_\_

Décrivez votre domaine d'activité ou sujet de thèse pour les doctorants (20 mots maximum) :

Adresse privée ( facultatif )<sup>(2)</sup> : \_\_\_\_\_

Tél. privé : \_\_\_\_\_ E-mail privé : \_\_\_\_\_

Parrains : \_\_\_\_\_

Pour les doctorants - Directeur de thèse : \_\_\_\_\_ Début de thèse : \_\_\_\_\_

Je m'inscris également à la SFC oui non<sup>(1)</sup> - Je m'inscris également à la SFP oui non<sup>(1)</sup>

J'accepte (Je n'accepte pas)<sup>(1)</sup> que les renseignements ci-dessus figurent dans l'annuaire électronique du site web du GFP : <http://www.gfp.asso.fr>

<sup>(1)</sup> rayer les mentions inutiles, <sup>(2)</sup> Mettre une croix à l'adresse où vous désirez recevoir la correspondance GFP

Date : \_\_\_\_\_ Signature : \_\_\_\_\_

La cotisation annuelle au GFP est de 40 € ; elle est réduite à 20 € pour les doctorants de 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> année ou les retraités. L'adhésion est gratuite pour les doctorants de 1<sup>e</sup> année.

Une réduction de cotisation est accordée pour l'adhésion simultanée au GFP et à la SFC ou à la SFP :  
GFP + SFC : membres 139 €, jeunes professionnels (moins de 3 ans) 100 €, retraités 69 €, doctorants 1<sup>ère</sup> année 38 €, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> année 50 €.

GFP + SFP : membres 79,64 €.

Ces cotisations sont payables sous forme de chèque, ou virement établi au nom du GFP.

Ce formulaire est à remplir et à envoyer, accompagné du paiement, au :  
**Secrétariat du GFP - 6, rue Boussingault - 67083 Strasbourg Cedex.**

Il est également possible de s'inscrire directement sur le site web de l'association.

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE	LM		LE	
	A		C	

## COLLOQUES GFP

### 2002

**Journée d'étude "Membranes Ioniques Polymères"**, 22 avril 2002, Paris- CNAM

*Inscriptions* : R. Mercier : regis.mercier@lmops.cnrs.fr; J.-C. Dubois : jchd1@compaqnet.fr

**7th European Symposium on Polymer Blends**, 27-29 mai 2002 Lyon-Villeurbanne

*Informations* : 7th European Symposium on Polymer Blends, LMM, Bat J.Verne, INSA Lyon, 20,Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France - Fax : 33 (0)4 72 43 85 27

E-mail : polymerblends@insa-lyon.fr Web : [http://www.insa-lyon.fr/polymer\\_blends/index.htm](http://www.insa-lyon.fr/polymer_blends/index.htm)

**Stage Pédagogique du GFP en Physique des Polymères : Polymères à l'état fondu**

3-7 juin 2002, Trégastel

*Contact* : J.F. TASSIN, Univ. du Maine, Le Mans - Tél : 02 43 83 33 61 - Fax : 02 43 83 35 58

E-mail : pci@univ-lemans.fr - Web : <http://www.univ-lemans.fr/sciences/wpci>

**Journées GFP du Grand Ouest**, 6-7 juin 2002, Brest

E-mail : [wwwgfp@deesse.univ-lemans.fr](mailto:wwwgfp@deesse.univ-lemans.fr)

**Jepo 30 - Journées d'Etude des Polymères**, 22-27 septembre 2002 - Guéthary (Côte basque)

*Informations* : JEPO 30, LPCP/LRMP, 2 avenue du président Angot, Hélioparc, 64053 Pau cedex 9

Tél : 05 59 72 21 21 - Fax : 05 59 80 36 50

E-mail : [jepo30@univ-pau.fr](mailto:jepo30@univ-pau.fr) - Web : <http://www.univ-pau.fr/jepo>

**Journées Transalpines 2002 : Innovation in Polymeric Materials: properties, formulation and processing**, 26 et 27 septembre 2002, Turin (Italie)

**Matériaux 2002 - De la Conception à la Mise en Œuvre**, 21-25 octobre 2002 - Tours

**Secrétariat** : Pascale Bridou, Société de Chimie Industrielle, 28, rue St-Dominique 75005 PARIS

Tél : 01 53 59 02 18 Fax : 01 45 55 40 33

E-mail : [pascale.bridou@wanadoo.fr](mailto:pascale.bridou@wanadoo.fr) - Web : <http://www.materiaux2002.net>

### 2003

**Stage Pédagogique du GFP en Physique des Polymères : Polymères à l'état solide**

3-7 juin 2002, Trégastel

*Contact* : J.F. TASSIN, Univ. du Maine, Le Mans, Tél : 02 43 83 33 61 - Fax : 02 43 83 35 58

E-mail : [pci@univ-lemans.fr](mailto:pci@univ-lemans.fr) - Web : <http://www.univ-lemans.fr/sciences/wpci>

*Colloques organisés ou patrognés par des Sociétés liées au GFP*

### 2002

**Réunion annuelle du Belgian Polymer Group**

16-17 mai 2002, Houffalize (Belgique)

*Informations* : LD Organisation, B-1348 Louvain-la-Neuve, Tél : +32 10 45 47 77, Fax : +32 10 45 97 19, E-mail : [secretariat@ldorganisation.com](mailto:secretariat@ldorganisation.com) - Web : <http://william.umh.ac.be/SMPC/BPG2002/>

**8e Journées de la Matières Condensée : Minicolloque "Dynamique de chaîne et propriétés physiques des polymères"** (organisée sous l'égide de la SFP) 27-30 août 2002 - Marseille

Web : <http://jmc8.crmc2.univ-mrs.fr>

**Colloques organisés ou patronnés par la Fédération Européenne des Polymères (EPF)**  
**2002**

**Crosslinking Length-scales and Disciplines; from Macromolecular Structures to Functional Polymeric Systems - 11th Rolduc Polymer Meeting**

May 5-8, 2002, Rolduc Abbey, Kerkrade (The Netherlands), Web : <http://www.rolducpolmeeting.org>

**2nd Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation**

June 30 - July 4, 2002 Budapest (Hongrie)

Contact : M. Gabor TOTH, Tel : (+36) 1-463-3939 Fax : (+36) 1-463-3936

Web : <http://www.bme.hu/modest>

**4th International Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates**

July 22-25, 2002, Prague (République Tchèque)

Informations : <http://www.imc.cas.cz/sympo/4icpsc1.html>

**New Materials by Tailored Polymer Chemistry (patronné par le Belgian Polymer Group)**

19-20 septembre 2002, Gand (Belgique)

Informations : Ms. I. Denaene, Dep. of Organic Chemistry, Ghent University, Krijgslann 281 S4-bis, B-90000 GHENT - Tél : (+32) 9.264.44.89 Fax: (+32) 9 264 49 72 E-mail : [ingrid.denaene@rug.ac.be](mailto:ingrid.denaene@rug.ac.be)

Web : [http://www.rug.ac.be/new\\_materials/](http://www.rug.ac.be/new_materials/)

### **COLLOQUES DIVERS**

#### **En France**

#### **2002**

**7e Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux, 20-22 mars 2002, Toulouse**

Contact : Secrétariat de JCMM2002 - ONERA - 31055 Toulouse Cedex 4

Tél : 05 62 25 28 72 - Fax : 05 62 25 25 35, E-mail : [francine.decavale@onecert.fr](mailto:francine.decavale@onecert.fr),

Web : <http://www.cert.fr/jcmm2002/index.htm>

**STEPI 6 : Polyimides & High Performance Polymers, May 13-15, 2002, Montpellier**

Contact : Pr. Marc J.M. Abadie, E-mail : [abadie@univ-montp2.fr](mailto:abadie@univ-montp2.fr)

**ECOREP II : 2nd European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins,**

July 1-4, 2002, Lyon

Contact : ECOREP Conference Office c/o T.F.McKenna, LCPP-CNRS/ESCPE-Lyon, Bat.308F, 43, Blvd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 VILLEIRBANNE Cedex

E-mail : [mckenna@cpe.fr](mailto:mckenna@cpe.fr) - Web : <http://www.cpe.fr/ecorep>

**Congrès SFC Eurochem, 8-11 juillet 2002, Toulouse**

Inscription et programme des conférences : <http://www.sfceurochem.org>

**3e Congrès Mondial de l'Emulsion, 24-27 Septembre 2002 Lyon**

Informations : CME, 50 place Marcel Pagnol 92100 Boulogne-Billancourt

Tél : +33 (0) 1 47 61 76 89 Tax : +33 (0) 1 47 61 74 65 E-mail : [alain.lecoroller@wanadoo.fr](mailto:alain.lecoroller@wanadoo.fr)

Web : <http://www.cme-emulsion.com>

**37ème colloque annuel du Groupe français de Rhéologie : "Rhéologie, Morphologie et Structure"**

9-11 Octobre 2002, Saint-Etienne. - Web : <http://www.univ-st-etienne.fr/gfr2002>

**Art et Chimie : les Polymères, 15-17 Octobre 2002, Paris**

Informations : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint Dominique, 75007 Paris

Tél : 01 53 59 02 10 - Fax : 01 45 55 40 33 - Web : <http://www.scifrance.org/congres/artetchimie>

*A l'étranger*

---

**2002****Additives for polyolefins**, 27-28 mars 2002, Namur-Wepion (Belgique)*Contact : Certech, Zone Industrielle C, B-7180 SENEFFE,**Tel : +32(0)64 52 02 11, Fax : +32(0)64 52 02 10,**E-mail : info@certech.be - Web : <http://www.certech.be>***2002 MRS Spring Meeting**, April 1-5, 2002 - San Francisco (USA)*Informations : <http://www.mrs.org/meetings/spring2002/>***15th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC-15)***June 17-19, 2002, University of Twente, Enschede (The Netherlands)**E-mail : ISPAC2002@ct.utwente.nl - Web : <http://www.chem.cmu.edu/ispac/>***International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2002)***June 29 to July 5, 2002, Shanghai, China**Email: cqwu@icsm2002.com.cn - Web : <http://www.icsm2002.com.cn>***International Symposium on Polymer Physics PP'2002***July 2-6, 2002, Qingdao, China - Web : <http://www.ciac.jl.cn/ciac/gfz/index.htm>**suivi par...***World Polymer Congress - 39<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules***July 7-12, 2002, Beijing, China**Informations : IUPAC MACRO 2002 Secretariat, Fax : +86-10-62562417,**E-mail : macro2002@pdccs.org.cn - Web : <http://www.chinameeting.com.cn/macro2002>***MACRO Group UK International Conference on Polymer Synthesis***July 29 - August 1, 2002, University of Warwick, UK**Contact : D M Haddleton - Web : <http://www.warwick.ac.uk/fac/sci/Chemistry/polymers/conference.html>***2nd International Rhodia Conference : Physical Chemistry of Polymeric Systems***17-20 Septembre 2002, Bristol (UK)**Pré-registration : recherche-innovation@eu.rhodia.com**Contact : Karen Marshall at In Any Event UK, - Tél : +44 117 925 7100 - Fax : +44 117 925 7101**E-mail : enquiries@inanyevent-uk.com - Web : <http://www.rhodia.com>***5th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers IRaP 2002***September 21-26, 2002 - Sainte-Adèle, Québec, (Canada)**Contact : Michael R. Wertheimer Tél : (514) 340-4711, poste 4749 Fax : (514) 340-3218**E-mail : mwertheimer@courriel.polymtl.ca***International Conference on Polymers in Confined Geometries***22-25 September 2002, Mainz, Germany**Contact : Prof. Kurt Kremer, MPI for Polymer Research, PO Box 3148, D-55021 Mainz, Germany**E-mail: kremer@mpip-mainz.mpg.de - Web : <http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/LEA2002.html>*

# Commission Enseignement

## Stage Pédagogique en Physique des Polymères

### Polymères à l'état fondu - 3 au 7 juin 2002

*Ce stage mettra en particulier l'accent sur :*

- l'apport des simulations sur les propriétés statiques et dynamiques des polymères
- les comportements rhéologiques des polymères, en relation avec leurs caractéristiques moléculaires
- modèles de dynamique à l'échelle moléculaire pour modéliser ces comportements viscoélastiques
- les mélanges de polymères, les copolymères à blocs
- des applications de ces notions à l'adhésion et à la mise en forme.

**CONFÉRENCIERS** : C. Carrot (Univ. Saint Etienne), M. Cloître (ESPCI), F. Court (Atofina), C. Creton (ESPCI), J. Guillet, (Univ. Saint Etienne), F. Lauprêtre (Univ. Paris XII), G. Marin (Univ. de Pau), R. Muller (Univ. Strasbourg), J. F. Tassin, (Univ. du Maine), J. Verdu (ENSAM, Paris), B. Vergnes (CEMEF)

#### LIEU DU STAGE

Le stage se déroulera au VVF Le Castel Sainte Anne, à Trégastel (Côtes d'Armor). Le VVF est situé en bord de mer et le chemin des douaniers permet de découvrir à pied la beauté de la côte de granit rose... Le VVF est accessible par le train (TGV direction Brest, arrêt Lannion, l'avion (aéroport de Lannion).

*Inscription en ligne* : <http://www.univ-lemans.fr/sciences/wpci/gfp.htm>

### Stage pédagogique du GFP - 3-7 Juin 2002

**Formulaire d'inscription à retourner avant le 15 avril 2002 à :**

**M. Jean-François TASSIN, Polymères, Colloïdes et Interfaces, Université du Maine**

Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex - Fax : 02 43 83 35 58

NOM : ..... PRENOM : .....

Fonction : .....

Adresse professionnelle : .....

.....

Tel : ..... Fax : .....

e-mail : .....

s'inscrit au stage pédagogique du GFP "Physique des Polymères : état fondu".

- |                          |   |       |
|--------------------------|---|-------|
| <input type="checkbox"/> | Enseignants chercheurs ou chercheurs des EPST, membres du GFP :     | 350 € |
| <input type="checkbox"/> | Enseignants chercheurs ou chercheurs des EPST, non membres du GFP : | 400 € |
| <input type="checkbox"/> | Industriels membres du GFP :  | 450 € |
| <input type="checkbox"/> | Industriels non membres du GFP :                                    | 500 € |

(Ces tarifs comprennent l'hébergement et les repas au VVF du lundi 3 Juin 12h au vendredi 7 juin 14h, la fourniture des documents supports des cours, ainsi que la participation à toutes les activités prévues par l'organisation).

Signature :

Ci-joint :       Chèque à l'ordre de Association GFP – Stage pédagogique  
RIB : 30004 01648 00010017562 20 BNP Paribas Le Mans Chasse Royale  
  
 Bon de Commande à l'ordre de Association GFP – Stage pédagogique

## ***Une nouvelle formule pour les JEPO 2002***

*Durant l'année 2001, les jeunes du GFP ont réfléchi ensemble à de nouvelles propositions pour les JEPO afin de faciliter la participation du plus grand nombre d'entre nous et de leur redonner une véritable dynamique souhaitée par notre jeune communauté. Les nouvelles orientations des prochains JEPO sont le fruit de cette réflexion commune.*

*Les prochains JEPO auront lieu au VVF de Guétary du 22 au 27 septembre 2002. Par rapport aux précédents JEPO, la date a donc été avancée pour permettre une plus grande participation des jeunes permanents du milieu universitaire avant la reprise des enseignements.*

*Il est prévu d'inviter 16 jeunes conférenciers et nous vous attendons nombreux pour cette nouvelle formule qui répond à l'attente de la très grande majorité d'entre nous. Notons que ce changement a été approuvé par l'ensemble des membres du Conseil d'Administration du GFP qui y voient un retour aux sources profitable.*

*Pour les jeunes du GFP, c'est donc certainement un rendez-vous à ne pas manquer et l'occasion de réfléchir ensemble...à l'avenir du GFP.*

*Pierre Robert et Anne Jonquieres*

*Représentants des Jeunes au Conseil d'Administration du GFP*



### **30<sup>ème</sup> Journées d'étude des polymères, JEPO 30 22-27 septembre 2002 - Guéthary, côte basque**

<http://www.univ-pau.fr/jepo>

#### **JEPO, objectif**

Ces journées d'étude sont organisées chaque année sous l'égide du groupe français d'études et d'applications des polymères. Conférences plénières (invités) et communications orales (participants) s'alterneront autour des thèmes suivants : Synthèse macromoléculaire, Physico-chimie des milieux mous, Mélanges composites, Adhésion surface/interface, Procédés, Biomatériaux, Études structurales.

#### **JEPO 30, une nouvelle formule est inaugurée**

Cette année, les conférences seront données par 16 jeunes chercheurs et enseignants-chercheurs en poste depuis moins de 10 ans. Ils animeront aussi des tables rondes quotidiennes organisées autour des différents thèmes. L'inscription est ouverte aux jeunes chercheurs et aux doctorants (48 inscrits).

Les participants ont la possibilité d'afficher un poster pour compléter leur communication et/ou pour présenter les activités de recherche de leur laboratoire.

#### **Comité d'organisation**

Les JEPO 30 sont organisés par le Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères (CNRS UMR 5067 / Université de Pau et des Pays de l'Adour) ; 2 Avenue du président Angot, Hélioparc, 64053 Pau cedex 9, dans le cadre de la section sud-ouest du GFP. Organisateurs : J. François, J.-P. Montfort, C. Dagron-Lartigau, S. Jousset-Reynaud, L. Billon, A. Lateulade, S. Bourrigaud, G. Bastiat, B. Guatarbes.

#### **Date et lieu**

Les JEPO auront lieu du dimanche 22 (18h) au vendredi 27 septembre 2002 (14h).

Le complexe Herrixka, (Guéthary) accueillera les participants hébergés à deux par appartement.

#### **Frais d'inscription et d'hébergement : La date limite d'inscription est fixée au 31 mai 2002.**

Membres GFP et assujettis (SFC, SFIP, AFICEP) 370 €, non membres 430 €.

Les frais d'inscription comprennent l'hébergement en pension complète quelle que soit la durée du séjour, les actes du colloque, l'excursion et le banquet du jeudi. Le règlement sera demandé dès acceptation de la demande d'inscription.

Renseignements et inscriptions : <http://www.univ-pau.fr/jepo> ou par email : [jepo30@univ-pau.fr](mailto:jepo30@univ-pau.fr)

#### **Communications et posters**

Les participants sont tenus de présenter une communication orale de 15min qui sera suivie de 5min de discussion. Il sera aussi demandé aux participants de fournir un résumé de leur exposé destiné au fascicule du colloque. La langue du JEPO est le français. La présentation d'un poster complémentaire est laissée au libre choix des participants. Le format requis des résumés et posters sera transmis aux intervenants dès acceptation de leur demande d'inscription.

**CONFERENCIERS INVITES** (participation confirmée)

- B. Charleux**, *Laboratoire de Chimie macromoléculaire – Paris*, contrôle de la structure des polymères préparés par polymérisation radicalaire contrôlée en milieu aqueux dispersé.
- P. Rannou**, *CEA – Grenoble*, la polyaniline plastique et métallique : corrélation structure chimique / organisation structurale / propriétés de transport électronique.
- C. Fournier**, *IMRCP – Université Paul Sabatier – Toulouse*, polymères cristaux liquides : quelques propriétés remarquables et leurs applications dans les propriétés d'empreintes moléculaires.
- C. Chassenieux**, *ESPCI – Paris*, Polymères rhéoépaississants.
- P. Krawczak**, *ENSM – Douai*, fabrication et utilisation fiabilisées de pièces en composite moulées par injection.
- S. Bistac-Brogly**, *ICSI – Université de Mulhouse*, Adhésion des polymères : contribution à la compréhension des phénomènes dissipatifs.
- É. Papon**, *ERT « Chimie de l'Adhésion » - LCPO – UMR 5629 CNRS, ENSCPB -Pessac*, propriétés de tack d'adhésifs modèles.
- Y. Ederlé**, *Groupement de Recherche de Lacq*, incorporation de nanoparticules dans le PMMA.
- P. Robert**, *Michelin – Clermont-Ferrand*, utilisation d'élastomères fonctionnalisés en mélange silice.
- M.-T. Charreyre**, *Unité mixte CNRS / Biomérieux, ENS – Lyon*, synthèse de polymères fonctionnels par le procédé RAFT – Application au domaine du diagnostic et de la vectorisation.
- P. Mésini**, *ICS – Strasbourg*, oligoamides de taille contrôlée comme nouveaux organogélateurs: propriétés thermotropes et études structurales.
- M. Mitov**, *CEMES - Toulouse*, des cristaux liquides aux gels de cristaux liquides.
- M. Fernandez**, *Polymat, université du pays basque – San Sebastian*, influence de la structure moléculaire sur les propriétés rhéologiques de polyéthylènes synthétisés avec des catalyseurs metallocènes.
- J.-C. Majesté**, *Université de Saint-Étienne*, dynamique moléculaire et rhéologie de polymères ramifiés.

**DEMANDE D'INSCRIPTION AUX JEPO 30** Mme       Melle M.

NOM :

PRÉNOM :

ORGANISME :

STATUT (Doctorant, MCF, CR, industriel,...) :

 MEMBRE GFP SFIP AFICEP AUCUN

ADRESSE :

CODE POSTAL : \_\_\_\_\_ VILLE : \_\_\_\_\_

PAYS :

Tél : \_\_\_\_\_ Fax : \_\_\_\_\_

E-mail :

TITRE DE LA COMMUNICATION :

AUTEURS :

DÉSIREZ-VOUS PRÉSENTER UN POSTER ?  OUI       NON

Le règlement du colloque, le résumé de la communication et le titre du poster vous seront demandés après acceptation de votre demande.

A retourner avant le 31 mai 2002 au : Secrétariat des JEPO 30 - LPCP / LRMP - Hélioparc -  
2 Avenue du président Angot, 64053 Pau cedex 9

## **FORMATION, STAGES, SEMINAIRES de formation et spécialisés**

---

### **Centre d'Actualisation des Connaissances et de l'Etude des Matériaux Industriels CACEMI - CNAM, Paris**

*Caractérisation mécanique des polymères* 12-14 mars 2002

*Connaissance des matières plastiques : Approfondissement* 18-22 mars 2002

*Nouveaux systèmes photo-polymérisables sans diluant réactif : application au revêtement des métaux, des plastiques et du bois* 20 mars 2002

*Plastiques et Couleurs* 27 mars 2002

*Matériaux Composites* 27-31 mai 2002

*Productivité et qualité avec les polymères techniques : une approche rhéo...logique* 29 mai 2002

*Vieillissement des matières plastiques* 11-14 juin 2002

Informations : CNAM - CACEMI, 2, rue conté, 75003 PARIS

Tél. : 01 40 27 24 49, Fax : 01 42 71 94 76,

E-mail : [cacemi@cnam.fr](mailto:cacemi@cnam.fr) - <http://www.cnam.fr/cacemi/>

### **Université Louis Pasteur (ULP) – Strasbourg**

*Techniques analytiques d'identification des matières plastiques* 6-8 mars 2002 (id. 5-7 mars 2003)

*Initiation à la chimie des Matériaux* 19-21 mars 2002 (id. 18-20 mars 2003)

*Les cristaux liquides : utilisation dans les dispositifs opto-électroniques* 17-18 avril 2002 (id. 15-16 avril 2003)

*Synthèse des Polymères* 21-23 mai 2002 (id. 13-15 mai 2003)

*Vieillissement des matières plastiques* 16-17 mai 2002 (id. 19-20 mai 2003)

*Chromatographie d'exclusion stérique* 29-31 mai 2002 (id. 14-16 mai 2003)

Informations : Annie Moreau, Tél. : 03 88 40 75 31, Fax : 03 88 40 19 40,

E-mail : [moreau@adm-ulp.u-strasbg.fr](mailto:moreau@adm-ulp.u-strasbg.fr) - <http://depulp.u-strasbg.fr>

### **AFTPV (Association française des techniciens des peintures, vernis, encres, colles, adhésifs)**

Tél : 01 42 63 45 91, Fax : 01 42 63 31 50, E-mail : [aftpva@wanadoo.fr](mailto:aftpva@wanadoo.fr) - <http://www.fipec.org>

### **Université Pierre et Marie Curie, Paris 6**

Service de la formation permanente scientifique et médicale

Informations : Tour centrale, 13ème étage, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05,

Tél. : 44 27 58 49(50) ou 44 27 38 19(25), E-mail : [Scol.fp@admp6.jussieu.fr](mailto:Scol.fp@admp6.jussieu.fr)

### **Faculté de Science et Techniques de l'Université Jean Monnet, St-Etienne**

*Rhéologie des Polymères fondus* 19-21 mars 2002

*Application à l'extrusion* 14-16 mai 2002

Informations : Jacques Guillet, 23 rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne Cedex 2,  
Tél. : 04 77 48 15 54, Fax : 04 77 48 51 26

### **Université de Pau et des Pays de l'Adour, Cellule UPPA-MAT**

*Introduction à la Rhéologie*, 5-8 mars 2002

*Perfectionnement en Rhéologie*, 19-20 mars 2002

Contact: Isabelle ALIBERT - Tél/Fax : 05 59 80 14 21 - e-mail : [isabelle.alibert@univ-pau.fr](mailto:isabelle.alibert@univ-pau.fr)  
<http://www.univ-pau.fr/UPPAMAT>

### **Université de Toulon – ISITV**

*Protection et corrosion*, 11-12 mars 2002

*Contrôle des Peintures : préparation des surfaces avant peinture*, 13-14 mars 2002

*Contrôle des Peintures : connaissance et pratique des normes*, 18-19 mars 2002

*Contrôle des Peintures : utilisation des moyens de contrôle*, 20-21 mars 2002

*Caractérisation et analyse des matériaux polymères*, 14-16 mai 2002

*Assemblage par collage*, 25-27 juin 2002

Informations : Université de Toulon et du Var, Formation Continue, BP 132, 83957 LA GARDE Cedex

Edmond Arnaudo, Tél. : 04 94 14 25 76, Fax : 04 94 14 24 48 E-mail : [arnaudo@isitv.univ-tln.fr](mailto:arnaudo@isitv.univ-tln.fr)

### **Université du Maine - Le Mans**

*Chromatographie d'Exclusion Stérique, 12-13 mai 2002*

Informations : PR. J.P. BUSNEL, Tél/Fax : 02 43 83 33 15

E-mail : Jean-Pierre.Busnel@univ-lemans.fr

### **Itech Entreprises – Lyon**

Informations : ITECH, 181-203, avenue Jean-Jaurès, BP 7034, 69342 Lyon Cedex 07,

Tél. : 04 78 72 28 31, Fax : 04 78 69 91 96

### **Ecole des Mines de Paris - Centre de mise en forme des matériaux (SOPHIA ANTIPOLOIS)**

Cours du Mastère Matériaux et Mise en Forme, ouverts à la formation permanente

*Physique des polymères (30h) 3-7 décembre 2001*

*Rhéologie (30h) 10-14 décembre 2001*

Informations : Yves Laboureur, Armines/CEMEF - EMP, BP 207 - 06904 SOPHIA ANTIPOLOIS

Cedex

Tél. : 04 93 95 75 24, Fax : 04 93 65 43 04, E-mail : laboureur@sdeleg.cma.fr

### **ENSC Clermont-Ferrand**

Informations : Sophie COMMEREUC, ENSCCF – Les Cézeaux-BP 187 – 63174 Aubière

Tél. : 04 73 40 71 45, Fax : 04 73 40 70 95, E-mail : commereuc@mailhost.univ-bpclermont.fr

### **SFV Formation continue**

Informations : SFV, 19, rue du Renard, 75004 Paris, Tél. : 01 53 01 90 30

Fax : 01 42 78 63 20, E-mail : sfv@vide.org - <http://www.vide.org>

### **CEA / INSTN**

Informations : CEA/SACLAY – 91191 GIF-SUR-YVETTE Cedex

Tél. : 01 69 08 21 56 – Fax : 01 69 08 57 53 – E-mail : maziere@instndir.cea.fr

### **ATOMER, société de formation continue, de conseil, de formulation et d'analyse**

Informations : ATOMER, 13, rue de la Coque, 95410 GROSLAY, Tél. : 01 39 84 15 87,

Fax : 01 34 28 84 13, E-mail : ATOMER@usa.net

### **Institut National Polytechnique de Toulouse – Formation Continue**

Informations : INP Toulouse, 6, allée Emile Monso, BP 4038, 31029 Toulouse Cedex 4,

Contact : Monique FABRE, Tél. : 05 62 24 21 07, Fax : 05 62 24 21 01, E-mail : fabre.m@univ-inpt.fr

### **EUROFORUM - 35, rue Greneta 75002 Paris**

*Latex synthétiques et artificiels - 4 et 5 décembre 2001, Paris*

*Quels matériaux et quels procédés pour le toucher Soft ? - 4 et 5 décembre 2001, Paris*

*Thermoplastiques - 29 et 30 janvier 2002, Paris*

*Les nanotubes de Carbone - 12 et 13 Février 2002, Paris*

Informations : EUROFORUM - 35, rue Greneta 75002 Paris

Tél. : 01 44 88 14 88, Fax : 01 44 88 16 75, E-mail : info@euroforum.fr, <http://www.euroforum.fr>

### **Institut of Materials Science – New Platz**

Annual Seminars in Science and Technology (SIST)

North American Research Conference Series 2001 (NARC)

International Program Series

Informations : Institut of Materials Science – New Platz, 52 South Manheim Blvd, PO Box 369, New Platz, New York 12561-0369 USA

Tél. : 00 1 845 255 0757, Fax : 00 1 845 255 0978, E-mail : info@ims-np.org - <http://ims-np.org/>

## TRIBUNE LIBRE

### Recyclage des composites : gageure ou réalité ?

Ne revenons pas sur les débats sur le recyclage des polymères (« intelligent » ou « idiot ») qui ont fait couler beaucoup d'encre dans Actualités GFP, voire dans l'Actualité Chimique. Ce débat – pour ou contre – pour tout aussi intéressant qu'il soit, ne présente plus aucune actualité, étant donné que le législateur a tranché : Directive française 2002 « Emballages », directives européennes et mondiales diverses. Il faut donc valoriser les déchets.

Les polymères renforcés fibres (FRP en anglais) ne sont pas à l'abri : directives VHU (véhicules hors usage) et PEEFV (produits électroniques et électriques en fin de vie). Ne nous faisons pas d'illusion les autres domaines (transports, sport, jouets, ...) suivront. Très bien (ou très mal), à part que le problème est encore plus compliqué que les thermoplastiques : la plupart du temps la matrice est un réseau tridimensionnel (donc infusible et insoluble) ; le matériau polymère est minoritaire (pas plus de 30% dans un FRP comme une pièce de carrosserie automobile ou un circuit imprimé) ; les autres matériaux sont incombustibles ... et souvent les matériaux sont ignifugés par des produits bromés qui ne se privent pas de se transformer en dioxines ou autres dérivés très peu sympathiques dès qu'on tente une thermolyse quelconque.

Aussi tout enseignant des Sciences des Polymères et tout économiste, non avertis, répondront : Recyclage impossible !!! oui, mais brûler ne peut convenir, thermolyser est compliqué, donc : la décharge. Oui, mais d'ici peu les décharges ne serviront qu'aux déchets ultimes et donc tout contribuable s'insurgera devant ce constat.

En fait les FRP sont parfaitement recyclables, ... mais à l'heure actuelle aucune solution n'est capable de faire « avaler » par le marché le stock des FRP en fin de vie. La valorisation de certains FRP (comme des pièces carrosserie automobile) se fait d'ores et déjà depuis une décennie. Comme souvent en matière de recyclage, c'est l'industrie automobile qui est leader. En conséquence des associations liant les fabricants de matières premières, des transformateurs en passant par des formulateurs, œuvrent au niveau français (VALCOR) ou européen (ERCOM) ou outre-atlantique. La voie choisie est le recyclage, dit mécanique, à savoir un broyage/micronisation. Les broyats de pièces en matériaux composites sont séparés en différentes fractions granulométriques constituées respectivement par des poudres enrichies en fibres ou en résine ou en charges (carbonate de calcium). Ces différentes fractions sont utilisables (et utilisées même dans votre voiture neuve de grand luxe !!), en mélange avec des matières neuves en tant que charge (plus ou moins renforçante) de diverses matrices (thermodurcissables, thermoplastiques, cimentaires, ...). De grands laboratoires étrangers sont actifs pour développer d'autres types de traitements, en particulier combustion ou pyrolyse : cela permet de récupérer des fibres longues, plus ou moins pures. L'ennui est que les fibres sont fragilisées lorsqu'elles ont « vu » une température supérieure à 300°C; à la limite, les fibres peuvent être refondues et on atteindra alors des caractéristiques proches de celles des fils neufs. Rares sont les recherches tournant autour de la valorisation chimique. Il apparaît que la dépolymérisation du polyester insaturé durci est faisable, mais difficile. Mais on voit fleurir, depuis Mai 2001, des brevets, essentiellement en provenance du Japon, montrant des faisabilités tout à fait performantes. Dans notre propre laboratoire, des recherches passées récentes ou en cours montrent que la solvolysé des composites à base de matrices époxydes est la plupart du temps tout à fait faisable dans des conditions relativement douces. Une fois la matrice dépolymérisée et dissoute, une simple séparation solide/liquide permet de récupérer déjà toutes les fractions solides : les fibres de verre, longues ou courtes, et libérées de toute contamination organique + les éventuelles fractions métalliques (dont l'or ou encore mieux le palladium). Quant à la fraction organique, une modification chimique a d'ores et déjà montré des applications très intéressantes dans le domaine des polyuréthanes et des polyesters insaturés.

#### Alors, Recyclage des FRP Gageure ou Réalité ?

**Réalité** si un minimum d'activités de Recherches (fondamentale, appliquée, R&D) est assuré (attention ! il conviendra à terme de traiter tous les FRP venant des VHU et PEEFV, et donc de trouver les marchés correspondants). Dans le domaine, à l'heure actuelle, la Recherche publique française résiste difficilement à la tiédeur de, à la fois, des collègues (place marginale dans les colloques ;

recherche considéré comme « au raz des paquerettes ») et des contractants potentiels. Le travail à faire est encore immense.

**Gageure :** i) s'il n'y a que trop peu d'efforts de Recherches et ii) si les fabricants de matériaux continuent leur course aux progrès techniques, en faisant abstraction totale de la fin de vie des produits. Par exemple, le recyclage chimique ne saurait traiter des déchets totalement mélangés (toutes sortes de polyesters, d'époxydes, de formophénoliques) et, même, des matrices de plus en plus réticulées et de Tg de plus en plus élevée. Les recherches ne doivent surtout pas oublier les fractions inorganiques. Donc, une Gageure, bien possible, mais cela aura pour conséquence immédiate, et triste pour nous polyméristes, l'abandon des FRP pour, entre autres, des pièces de carrosserie ou des éléments sous capot, car non recyclables et, donc, en contradiction avec la directive sur les Véhicules Hors d'Usage. Le métal peint serait alors une (bonne) solution technique.

Gilles TER SAC, MdC

## PRESENTATION DE LIVRES

**"SCIENCE, MONEY AND POLITICS. Politic triumph and ethical erosion."** par Daniel S. Greenberg, University of Chicago Press, 2001 (38,18 euros)

Daniel S. Greenberg analyse depuis plus de 40 ans la politique scientifique américaine. Auteur de nombreux articles dans les journaux américains les plus réputés et d'un ouvrage ("The politics of pure science", même éditeur) réédité plusieurs fois (dernière édition : 1999), il a également été l'éditeur-fondateur de "Science and government report", une lettre d'information bi-mensuelle destinée aux spécialistes de la politique scientifique et technologique des Etats-Unis.

L'ouvrage qu'il vient de publier est une analyse passionnante - et passionnée, voire polémique - des rapports entre la science (y compris la médecine et la technologie), le monde politique et le public aux Etats-Unis au cours des 50 dernières années. Les spécialistes de la politique scientifique et technologique comme les historiens y trouveront de quoi alimenter réflexions et comparaisons, mais ce livre mérite d'être lu par un public beaucoup plus large, et notamment par les scientifiques - et à fortiori par les directeurs d'équipes de recherche - et bien entendu par les responsables politiques et leurs conseillers.

En 500 pages et 28 chapitres aux titres éloquents et au contenu dense mais agréable à lire, Dan Greenberg traite de questions essentielles comme "le malthusianisme et la politique de la confiance (entre la politique et la science)", "la raréfaction des PhD", "les méthodes des scientifiques pour attirer l'attention du monde politique et obtenir des crédits", "le ghetto scientifique", "la science et le ministère des Affaires étrangères", "l'érosion de l'éthique scientifique", etc...

S'appuyant sur des faits établis aux USA, dont certains peu connus du public, et en décrivant parfaitement les origines et les conséquences, parfois inattendues, le livre de Dan Greenberg devrait amener chacun de nous à réfléchir à la politique scientifique dans notre propre pré carré et dans l'Union Européenne, et à l'efficacité de nos groupes de pression et de notre communication.

Les citations et aphorismes émaillant l'ouvrage en facilitent la lecture, soit en prêtant à sourire, soit en conduisant à une introspection pour les lecteurs scientifiques. En voici quelques exemples : " le système (de financement de la recherche publique) possède un métabolisme qui fait que plus n'est jamais assez", "ne serait-il pas agréable de voir un scientifique devenir Gouverneur (d'un Etat des USA) - après tout un lutteur l'est bien devenu -, ou d'avoir plus de scientifiques députés ou sénateurs", "de nombreuses institutions scientifiques sont sclérosées par la bureaucratie, financièrement instables et inaptes à prendre des risques", "de par ses méthodes et son contenu, la science est peu comprise par la grande majorité des non-scientifiques, alors que ses effets sur la technologie et la société sont de plus en plus importants".

Bref, un ouvrage indispensable pour comprendre la politique scientifique et technologique et le financement de la recherche aux Etats-Unis. Extrêmement bien documenté, avec un nombre

impressionnant de références, des précisions surprenantes (par exemple le salaire des "lobbystes" et leur rendement) et un luxe de détails rarement rendus publics, ce livre ouvre également des voies de réflexion philosophiques et éthiques.

Proposé par Claude Wolff

\*\*\*\*\*

### MATÉRIAUX NON CRISTALLINS ET SCIENCE DU DÉSORDRE - *Jo Perez*

Les matériaux ont joué un grand rôle dans l'histoire de l'humanité avec, toujours, le couple solide cristallin, ordonné – matière désordonnée, non cristalline : la pierre et l'os, la céramique et le verre, le métal et le plastique... Les premiers ont bénéficié d'une grande attention, de la cristallographie à la physique du solide ; les seconds, plus complexes, sont plutôt restés au second plan. On en est donc arrivé à une situation paradoxale où la matière mal ou non organisée dans laquelle se situe aussi le bois et à laquelle on peut rattacher la matière granulaire et le béton, n'occupe, malgré un rôle majeur dans l'activité humaine, qu'une place fort modeste dans la formation des ingénieurs et techniciens en matériaux comme, de façon générale, dans la vulgate scientifique avec des livres en nombre négligeable en ce domaine. Peut-être manquait-il un fil conducteur permettant d'en faire une présentation homogène et cohérente, échappant à la forme du catalogue. Le désordre dans l'arrangement micro ou nanostructural a été choisi. Il en résulte une démarche originale se révélant très riche : dans un tel cadre – nouveau paradigme, pourrait-on dire, englobant toute la mouvance entre l'ordre et le désordre – le livre "*Matériaux non cristallins et science du désordre*" élargit de manière multidisciplinaire le champ des matériaux ; il permet, en outre, tout autant l'évocation de matériaux émergeants qu'une interprétation parfois étonnante de situations de la vie quotidienne : travail de la pâte à pain, préservation des matériaux alimentaires, cryoconservation de cellules vivantes et autres traitements de la matière biologique (cheveux et permanente, peau et bronzage, os et ostéoporose, etc.), suspensions colloïdales et peintures, tremblements de terre, avalanches et plasticité des verres organiques et inorganiques, fractals et morphogenèse, systèmes loin de l'équilibre et auto-organisation, etc. Autant de domaines pouvant répondre à la curiosité du lecteur.

#### Contenu :

**PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE L'ÉTAT SOLIDE NON CRISTALLIN** : Matière condensée, rappels sur les liaisons, empilement des atomes, notion d'ordre, quelques exemples de systèmes désordonnés, conclusion – **MOBILITÉ MOLÉCULAIRE** : introduction, écoulement de la matière, matière désordonnée et concept de défaut, mobilité moléculaire : mécanismes, transport de matière : diffusion, basses températures : systèmes à deux niveaux, bibliographie – **ÉTAT VITREUX ET TRANSITION VITREUSE** : introduction, aspect expérimental, nature de la transition vitreuse, approches physiques de la transition vitreuse, domaines d'intervention de la transition vitreuse, bibliographie – **CHANGEMENTS DE PHASE ET ÉVOLUTION STRUCTURALE** : généralités sur les changements de phase, éléments de physique des transitions de phases, transformation liquide → solide, décomposition des solutions homogènes, applications aux matériaux non cristallins, bibliographie – **BASES PHYSIQUES DE LA RÉPONSE MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX NON CRISTALLINS** : introduction, éléments de mécanique des milieux continus, propriétés mécaniques des matériaux non cristallins, mécaniques des matériaux non cristallins : éléments d'analyse, bibliographie – **MATÉRIAUX NON CRISTALLINS** : verres minéraux, semiconducteurs non cristallins, verres métalliques, polymères amorphes, matériaux hybrides, solides non cristallins et composites, bibliographie – **MATÉRIAUX ENTRE L'ORDRE ET LE DÉSORDRE** : introduction, thermodynamique des interfaces, états de la matière partiellement organisée, entre l'ordre et le désordre : structure et matière en devenir – **BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE – SYMBOLES – INDEX ALPHABÉTIQUE**.

**Public** : Étudiants, enseignants, chercheurs et ingénieurs matériaux (métallurgie physique, science des polymères, verres et matériaux hétérogènes) ainsi que les universitaires intéressés par l'état de la matière désordonnée ou située en interface (cryobiologie, biophysique, matériaux intelligents...).

**2001 – 580 pages, 16 · 24 cm, broché – ISBN 2-88074-485-7 – 61.50 euros (HT)**

**PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSTAIRES ROMANDES**

(Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon)

## NOUVEAUX MEMBRES INDIVIDUELS

ABERKANE Ourida, Ingénieur d'études, Ingénieur documentaliste, CNRS - INIST - Affaires Générales, 2, Allée du Parc de Brabois, 54514 VANDOEUVRE Cedex, Tél : 03 83 50 46 00, E-mail : aberkane@inist.fr, Spécialité : Polymères. Analyse de la littérature scientifique.

AMARGIER Cécile, Doctorante, LCPM - ENSIC, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 NANCY  
Tél : 03 83 17 51 77, Fax : 03 83 37 99 77, E-mail : cecile.amargier@ensic.inpl-nancy.fr, http://www.ensic.inpl-nancy.fr, Sujet thèse : Synthèse et caractérisation physico-chimique de dérivés amphiphiles de hyaluronate de sodium pour applications biomédicales.

ANDRE Alix, doctorante, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UMR 7610 tour 44, 1er étage, case 185 4, Place Jussieu, 75252 PARIS Cedex 05, Tél : 01 44 27 73 78, E-mail : alix\_andre@hotmail.com, Sujet thèse : Synthèse et étude de polymères supramoléculaires en milieu aqueux.

ANDRE Sébastien, Docteur, Ingénieur de Recherches, Alcatel Cit, Route de Nozay, 91461 MARCOUSSIS, Tél : 01 69 63 43 29, Fax : 01 69 63 17 86, E-mail: Sebastien.Andre@alcatel.fr, Spécialité : Photopolymérisation.

AOUCHRIA Samira, Doctorante, Département Génie des Procédés, Faculté des Ingénieurs, Université de SETIF, 19000 SETIF, ALGERIE, E-mail : Aouchria\_dz@yahoo.fr, Spécialité : Recherche dans le domaine de la biodégradation des polyolyfines à usage domestique.

AUGUSTE Stéphane, Responsable Formulations, Holding Urgo Plasto, 42, rue de Longvic, 21300 CHENOYE, Tél : 03 80 44 27 04, Fax : 03 80 44 73 22, E-mail : s.auguste@fournier.fr, Spécialité : Adhésifs. Polymères. Dispositifs médicaux. PSA.

AUZELY-VELTY Rachel, Docteur, Chargée de Recherches CNRS, CERMAV - CNRS, 601, rue de la Chimie, BP 53, 38041 GRENOBLE Cedex 9, Tél : 04 76 03 76 70, Fax : 04 76 54 72 03, E-mail : Rachel.Auzely@cermav.cnrs.fr, Spécialité : Modification chimique et/ou enzymatique de polysaccharides. Caractérisations physico-chimiques des polysaccharides modifiés.

BAKLOUTI Mohamed, Docteur, Professeur, Département Génie Industriel, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, BP 37 - Le Belvedere, 1002 TUNIS, Tunisie, Tél : 71 871 092, E-mail : mohamed.baklouti@enit.rnu.tn, Spécialité : Chimie des Polymères. Recyclage chimique de polymères. Adhésifs. Composites à base de fibres naturelles.

BARTHELEMY Pascal, Docteur Physico-chimie Macromolécules, Responsable R&D Europe HPCII & Food, Rhodia Recherches - CRA, 52, rue de la Haie Coq93308 AUBERVILLIERS, Tél : 01 49 37 62 94, Fax : 01 49 37 63 02, E-mail : pascal-barthelemy@eu-rhodia.com, Spécialité : Milieux dispersés. Tensio actifs. Polymères synthétiques et hydrocolloïdes.

BARUSSEAU Sylvie, Ingénieur Recherche Matériaux, ALCATEL CIT, Route de Nozay, 91460 MARCOUSSIS, Tél : 01 69 63 43 22, Fax : 01 69 63 18 80, E-mail : sylvie.barusseau@ms.alcatel.fr, Spécialité : Matériaux composites.

BEIGBEDER Alexandre, Doctorant, Université de Bretagne Sud, Laboratoire Polymères et Procédés, Rue de St Maudé - BP 92 116, 56321 LORIENT Cedex, Tél : 02 97 87 45 87, Fax : 02 97 87 45 88, E-mail : alexandre.beigbeder@univ-ubs.fr, Sujet thèse : Elaboration et Caractérisation de nanocomposites.

BELEC Lénaïk, Docteur, Maître de Conférences, Laboratoire de Chimie Appliquée, Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon/Var, Avenue Pompidou - BP 56, 83162 LA VALETTE DU VAR Cedex, Tél : 04 94 14 25 55, Fax : 04 94 14 27 86, E-mail : belec@univ-tln.fr, Spécialité : Durabilité des assemblages polymère-métal en milieu marin.

BERRIOT Julien, Doctorant, Labo. PCSM, Bât. H ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 PARIS Cedex 05, Tél : 01 40 79 45 16, Fax : 01 40 79 46 86, E-mail : julien.berriot@espci.fr, Sujet thèse : Formulation d'élastomères chargés modèles. Relations Structure - Propriétés.

BIENVENU Antoine, Doctorant, L2M, INSA de Rouen, Place Emile Blondel - BP 8, 76131 MONT SAINT AIGNAN Cedex, Tél : 02 35 52 84 49, Fax : 02 35 52 84 47, E-mail : antoine.bienvenu@insa-rouen.fr, Sujet thèse : Etude des relations structures propriétés de matériaux barrières.

BILLOUARD Cyril, Doctorant, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCPB,  
16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC Cedex

BIRAN Claude

BOURBIGOT Serge, Professeur des Universités, Directeur des GEMTEX, 9, rue de l'Ermitage - BP 30329, 59056 ROUBAIX Cedex 01, Tél : 03 20 25 85 84, Fax : 03 20 27 25 97, E-mail : serge.bourbigot@ensait.fr, <http://www.ensait.fr>, Spécialité : Élaboration de matériaux souples avancés, propriétés mécaniques, stabilité thermique, réaction au feu.

CELINI Natacha, Doctorante, Laboratoire PCI - Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 LE MANS Cedex 9, Tél : 02 43 83 26 67, Fax : , E-mail : natacha.celini@univ-lemans.fr, Sujet thèse : Elaboration de nanocomposites argile-polymère par la technique du plasma.

CHAGNON Pierre, Rhodia Recherches, 52, rue de la Haie Coq, 93308 AUBERVILLIERS..

COMPOS Delphine, Ingénieur Chimiste, Doctorante, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, 3, rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE Cedex, Tél : 03 89 33 68 50, Fax : , E-mail : d.compos@univ-mulhouse.fr, Sujet thèse : Synthèse de copolymères diblock hydrophile-hydrophile. Etudes physico-chimiques de stabilisation de minéraux.

CONFORTINI Ondine, Doctorante, Gent University - Faculty of Sciences, Dept Organic Chemistry -Polymer Division, Krijgslaan 284 (S.4 bis), B-9000 GENT, BELGIQUE, Tél : 00 32 (0)9 264 4500, Fax : , E-mail : ondine.confortini@rug.ac.be, Sujet thèse : Living cationic and radical polymerization with vinyl ethers (methyl vinyl ether and 2- chloroethyl vinyl ether) :random copolymers, graft copolymers and properties.

COURTEMANCHE Pierre, Rhodia Recherches, C.R.A., 52, rue de la Haie Coq  
93308 AUBERVILLIERS Cedex

DEBARNOT Dominique, Maître de Conférences, Enseignant - Chercheur, E.N.S.I.M., Rue Aristote - BP 535, 72085 LE MAN Cedex 9, Tél : 02 43 83 39 82, Fax : 02 43 83 37 94, E-mail : Dominique.Nicolas@univ-lemans.fr, Spécialité : Dépôt sur silicium et caractérisation chimique et électrique de polymères conducteurs électroniques (polyaniline actuellement) pour des applications capteurs de gaz.

DELABOUGLISE Didier, Docteur, Chargé de Recherche au CNRS, ENSEE Grenoble, L.E.P.M.I., BP 75, 38402 SAINT MARTIN- D'HERES, Tél : 04 76 82 65 61, Fax : 04 76 82 66 70, E-mail : Didier.Delabougliste@lepmi.inpg.fr, Spécialité : Polymères conjugués. Polymères conducteurs.

DELORME Nicolas, Doctorant, Laboratoire PCI, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 LE MANS Cedex 9, Tél : 02 43 83 26 67, Fax : 02 43 83 35 58, E-mail : nicolas.delorme@univ-lemans.fr, Sujet thèse : Préparation de surfaces à propriétés hydropiles/hydrophobes optiquement réversibles.

DESILLES Nicolas, doctorant, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA, Place Emile Blondel - L2M, 76130 MONT SAINT AIGNAN, Tél : 02 35 52 84 45, E-mail : nicolas.desilles@insa-rouen.fr, Sujet Thèse : Synthèse et caractérisation de matériaux à gradients de propriétés.

DIAZ Joseph

DIDIER Benoît, Doctorant, LMOPS-CNRS, BP24, 69390 VERNAISON, Tél : 04 78 02 35 40, E-mail : Benoit.Didier@univ-savoie.fr, Sujet thèse : Introduction de nanoparticules de silice dans des membranes denses polyimides. Conséquence sur les propriétés fonctionnelles.

DJURADO David, Docteur es Sciences Physiques, CR1 - CNRS, Université J.Fourier- Grenoble I, Laboratoire de Spectrométrie Physique, ( UMR UJF/CNRS 5588) - BP 87, 38240 ST MARTIN D'HERES, Tél : 04 76 51 47 60, Fax : 04 76 63 54 95, E-mail : David.Djurado@ujf-grenoble.fr, <http://www.lsp.ujf-grenoble.fr>, Spécialité :Structure et dynamique de polymères conducteurs.

DUCERE Vincent, Doctorant, Laboratoire de Physique des Polymères, CIRIMAT - Université Paul Sabatier, Bât.3 R1 B2, 118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4, Tél : 05 61 55 68 17, Sujet thèse : Étude des propriétés physico-chimiques de structures polymères poreuses (conductrices et isolantes) et recherche de corrélations avec les propriétés électriques.

DUMAS Sophie, Doctorante, Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux - Bât ISTIL, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex, Tél : 04 72 43 27 09, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : dumas@matplast.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Recyclage du PVC plastifié.

EL KISSI Nadia, Docteur, Chercheur CNRS, Laboratoire de Rhéologie, BP 53 - Domaine Universitaire, 38041 GRENOBLE Cedex 9, Tél : 04 76 82 70 16, Fax : 04 76 82 51 64, E-mail : nadia.elkissi@ujf-grenoble.fr, Spécialité : Polymères. Mise en forme. Stabilité. Emulsions.

ERRIEN Nicolas, Doctorant, Laboratoire de Physique Cristalline - UMR 6502, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2, rue de la Houssinière BP 32229, 44322 NANTES Cedex 03, Tél : 02 40 37 39 88, Fax : , E-mail : nicolas.errien@cnrs-imn.fr, Sujet Thèse : Réalisation de composants optiquement actifs en silicium, silice poreux/polymères (nanocomposites ).

FELTIN Jean-Claude, Rhodia Recherches, 52, rue de la Haie Coq, 93308 AUBERVILLIERS

FILLON Bertrand, Docteur, Coordinateur de Recherche, Pechiney, Parc Economique Centr'Alp - BP 23, 38340 VOREPPE, Tél : 04 76 57 88 79, Fax : 04 76 57 88 80, E-mail : Bertrand\_fillon@pechiney.com

GANCET Christian, Atofina, Groupement Recherches Lacq, BP 34, 64170 ARTIX

GEORGOULIS Constantin, Fondation Hellénique, 47B, boulevard Jourdan, 75690 PARIS Cedex 14

GIRAUD Stéphane, Doctorant, ENSAIT/GEMTEX, 9, rue de l'Ermitage, BP 30329, 59056 ROUBAIX, Tél : 03 20 25 64 57, E-mail : stephane.giraud@ensait.fr

GOSPODINOVA Natalia, PhD, HDR, Ingénieur d'études, Laboratoire de Génie Protéique et Cellulaire, Université de La Rochelle, 17042 LA ROCHELLE, Tél : 05 46 45 82 55, Fax : 05 46 45 82 65, E-mail : ngospodi@univ-lr.fr, Spécialité : Polyaniline. Modification des polymères sous champ micro-ondes.

GOUANVE Fabrice, doctorant, Laboratoire PBM UMR 6522, UFR des Sciences et Techniques, Bd Maurice de Broglie, 76821 MONT SAINT AIGNAN, Tél : 02 35 14 66 96, E-mail : fabrice.gouanve@univ-rouen.fr, Sujet Thèse : Étude de systèmes "polymères synthétiques" - "polymères naturels à base de polysaccharides". Influence des conditions de préparation sur les propriétés de perméation..

HOANG DINH Dien Vinh, Doctorant, Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde - Thomas Graham Build., 295 Cathedral Street, G1 1XL GLASGOW, UK, Tél : +141 548 3909, Fax : +141 548 4246, E-mail : vinh.hoang-dinh@strath.ac.uk, http://www.strath.co.uk, Spécialité :Sujet thèse : Enzymic modification of polymer-attached Substrates.

INNOCENT Christophe, Docteur, Chargé de Recherche CNRS, IEM - UM II, cc 047, Place E.Bataillon, 34095 MONTPELLIER Cedex 5, Tél : 04 67 14 91 11, Fax : 04 67 14 91 19, E-mail : christophe.Innocent@iemm.univ-montp2.fr, Spécialité :Synthèse et caractérisation de membranes échangeuses d'ions. Membrane en polymère conducteur. Membrane à enzyme.

JOUSSET-REYNAUD Stéphanie, Docteur, Chargée de Recherche, LPCP / LRMP, 2, avenue Pierre Angot, Centre Hélioparc, 64053 PAU, Tél : 05 59 72 21 22, E-mail : stephanie.reynaud@univ-pau.fr, Spécialité : Synthèse macromoléculaire. Polymères conjugués.

LABERTY Christel, Université Paul Sabatier, L.C.M.I.E. - Bât II R1, 118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE

LECLERCQ Dominique, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCPB, 16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC Cedex

LONGIERAS Antoine, Doctorant, ESIEC - CERME, Pôle Technologique - Farman, Esplanade Roland Garros - BP 1029, 51686 REIMS Cedex 2, Tél : 03 26 91 86 04, E-mail : Antoine.longerias@univ-reims.fr, Sujet thèse : Mise au point d'une méthode d'estimation de la biodégradation des polymères sur un support inerte.

MARAIS Stéphane, Maître de Conférences, Enseignant, PBM - UMR 6522, Université de Rouen, 76821 MONT SAINT AIGNAN, Tél : 02 35 14 67 02, Fax : 02 35 14 67 04, E-mail : stephane.marais@univ-rouen.fr, http://www.univ-rouen.fr/pbm

MARMEY Pascal, Ingénieur, Doctorant, Inserm U443, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 146, rue Léo-Saignant, 33076 BORDEAUX Cedex, Tél : 05 57 57 17 27, Fax : 05 56 90 05 17, E-mail : pascal.marmey@bordeaux.inserm.fr, Sujet thèse : Développement de prothèses vasculaires en PVDF.

MEDIMAGH Karim, Doctorant, SCA-CNRS, Echangeur de Solaize BP 22, 69390 VERNAISON, Tél : 04 78 02 22 08, Fax : 04 78 02 71 87, E-mail : kmedimagh@caramail.com, Sujet thèse : Synthèse d'un polymère thermostable à propriétés spécifiques( hyper branché) et caractérisation (RMN, MALDITOF,DSC,ATG..).

MENDOZA R, Doctorant, ENSAM, 151, bd de l'Hôpital, 75013 PARIS

MOTTOT Yves, Rhodia Recherches, C.R.A., 52, rue de la Haie Coq,  
93308 AUBERVILLIERS Cedex

PANOUILLE Maud, Ingénieur, Doctorante, Université du Maine, Polymères, Colloïdes, Interfaces, Avenue Olivier Messiaen, 72085 LE MANS Cedex 9, Tél : 02 43 83 33 20, Fax : 02 43 83 35 16, E-mail : Maud.Panouille@univ-lemans.fr, http://www.univ-lemans-fr/sciences/upci/, Sujet thèse : Etude de l'agrégation thermique des caséines au sein des fromages fondus.

PATTOU Denis, Atofina, Groupement Recherches Lacq, BP 34, 64170 ARTIX

PELASCINI Frédéric, Doctorant, Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 STRASBOURG, Tél : 03 88 41 40 68, Fax : 03 88 41 40 99, E-mail : fpela@chimie.u-strasbg.fr, Sujet thèse : Synthèse de nouveaux catalyseurs, à base de métaux de transition, pour la polymérisation d'oléfines alpha.

PERRIN François-Xavier, Maître de Conférences, ISTIV, 83162 LA VALETTE DU VAR Cedex, Tél : 04 94 14 25 80, Fax : 04 94 14 24 48, E-mail : perrin@isitv.univ-tln.fr, Spécialité : Revêtements organiques-hybrides organiques-inorganiques. Vieillissement des peintures.

PILARD Jean-François, Professeur, Enseignant - Chercheur, Labo de Chimie Organique Macromoléculaire, Avenue Olivier Messiaen, Université du Maine, 72085 LE MANS Cedex, Tél : 02 43 83 35 40, Fax : 02 43 83 37 52, E-mail : Jean-Francois.Pilard@univ-lemans.fr, Spécialité : Synthèse de nouveaux matériaux élastomères conducteurs. Utilisation en chimie électro supportée.

PLATEL David, Doctorant, ESPCI - UPMC - CNRS UMR 7615, Physico-Chimie des Polym et Mil. Disperses, Labo Physico-Chimie Macromol, 10, rue Vauquelin, 75005 PARIS, Tél : 0140 79 44 33, E-mail : david.patel@espci.fr, http://WWW.umr7615.espci.fr/Site/index.html, Sujet Thèse : Mécanismes d'action des superplastifiants polymères dans les milieux cimentaires.

RIXENS Bérengère, Doctorante, E.N.S.C.M., Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 MONTPELLIER, Tél : 04 67 14 72 08, Fax : 04 67 14 72 20, E-mail : brixens@cit.enscm.fr, Sujet thèse : Polymères phosphonés.

ROTUREAU Elise, Doctorante, LCPM-ENSIC, 1 rue grandville, BP 451, 54001 NANCY, Fax : 03 83 17 51 77, E-mail : Elise.Rotureau@ensic.inpl-nancy.fr, http://www.ensic.inpl-nancy.fr, Sujet thèse : Polysaccharides amphiphiles : synthèses et propriétés aux interfaces liquide/liquide.

SCHMALTZ Bruno, Doctorant, Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 STRASBOURG, Tél : 03 88 41 40 93, E-mail : bschmaltz@chimie.u-strasbg.fr, Sujet thèse : Étude des propriétés structurales et électroniques de systèmes binaires auto assemblées, à base d'étoile à cœur C60 et de copolymères à blocs.

SIBOLD Nathalie, Doctorante, LCMT - UMR 6507, ISMRA, 6, bld du Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex 4, Tél : 02 31 45 28 61, E-mail : Sibold@ismra.fr, Sujet Thèse : Etude de nanocomposites.

SOUZY Renaud, Doctorant, E.N.S.C.M., Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, 8, rue de l'École Normale, 34296 MONTPELLIER, Tél : 04 67 14 72 06, Fax : 04 67 14 72 20, E-mail : rsouzy@cit.enscm.fr, Sujet thèse : Synthèse et caractérisation de membranes à partir de polymères fluorés. Application aux piles à combustibles.

TARA Ahmed, Doctorant, ESIEC - CERME, Pôle Technologique Farman, Esplanade Roland Garros - BP 1029, 51686 REIMS Cedex 2, Tél : 03 26 91 70 71, Fax : 03 26 91 38 03, E-mail : ahmed.tara@univ-reims.fr, http://www.univ-reims.fr, Sujet thèse : Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive.

THIBAUD Sandrine, doctorante, LCOO - UMR5802, 351 av Libération, 33405 TALENCE Cedex, Tél : 05 56 84 64 44, E-mail : sandrine.thibaud@etubx1.u-bordeaux.fr, Sujet thèse : Supports polymères solubles.

VIOUT Paule

YAHIAOUI Ahmed, Magister, Enseignant, Université d'Oran - Faculté des Sciences, Département de Chimie, 1524 El'Menouer, 31000 ORAN, ALGERIE, E-mail : ahmed.yahiaoui@caramail.com, Spécialité : polymérisation des époxydes catalysée par la bentonite de la région de Maghnia (ouest de l'Algérie).

## NOUVEAUX MEMBRES COLLECTIFS

ARJO WIGGINS - Centre de recherche  
BP 14 - 40, rue du Grand Champ, 38140 APPRIEU,  
Tél : 04 76 93 72 72, Fax : 04 76 65 19 30

*Correspondant :* Monsieur Henri MAGNIN, Directeur du Centre de Recherche

*Activités :* Labo de recherche appliquée. Mise au point de papiers spéciaux

*Gros équipements :* Machine à papier pilote. Coucheuse pilote

CAPITOL EUROPE S.A.

Z I du Sandholz, 67110 NIEDERBONN LES BAINS,  
Tél : 03 88 09 89 00, Fax : 03 88 09 89 01, E-mail : guillaume.bonnefond@capitolvial.com

*Correspondant :* Monsieur Guillaume BONNEFOND, Responsable de production

*Activités :* Moulage par injection de tubes étanches thermostatiques pour l'emballage agroalimentaire et pharmaceutique

*Gros équipements :* 12 presses bi-injection Ferromatik 140 tonnes  
10 presses mono-injection Ferromatik 155 tonnes  
1 presse mono-injection Ferromatik 60 tonnes  
1 extrudeuse à vis jumelées corrotatives Leistritz ZSE 40 HP GL

G.E.M.P.P.M./ INSA DE LYON

Bât. Blaise Pascal, 20, Avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE Cedex,  
Tél : 04 72 43 83 82, Fax : 04 72 43 85 28, E-mail : gemppm@insa-lyon.fr

<http://www.insa-lyon.fr/Laboratoires/GEMPPM/>

*Correspondant :* Monsieur Jean-Yves CAVAILLE, Directeur

*Activités :* Matériaux Polymères, Céramiques, Métalliques (incluant multimatériaux et nanocomposites)

Relations microstructure - comportement - endommagement. Lois de comportement - Durabilité des Matériaux  
Évaluation non destructive - prévision de la durée de vie restante. Modélisation - simulation

*Gros équipements :* Microscopie électronique à balayage (classique et environnementale). Microscopie électronique à transmission (nano-analyse EDX et EELS). Microscopie à champ proche (classique, analyse diélectrique , analyse thermique). Tomographie et imagerie 3D haute résolution - Diffusion des Rx aux petits angles - nanoindentation. Essais mécaniques classiques (flUAGE, etc.)

ROHM and HAAS France - Laboratoires Européens

371, rue L.V. Beethoven, B.P. 249 - Sophia Antipolis, 06905 VALBONNE Cedex,  
Tél : 04 93 95 53 70, Fax : 04 92 96 96 61, E-mail : blestarquit@rohmhaas.com,

*Correspondant :* Monsieur Bernard LESTARQUIT, Technologie Mgr

*Activités :* Polymères latex. Polymères associatifs et leur formulation dans les domaines des encres, peintures, adhésifs, cosmétiques etc.

## ACTUALISATONS, CORRECTIONS

BERNARD Michel, Professeur(retraité), Chargé de mission au CRITT chimie plastiques matériaux, C.R.I.T.T. Chimie C.M.C.I., 2, rue Henri Barbusse, 13241 MARSEILLE, Tél : 04 91 14 30 81, Fax : 04 91 56 01 91, Spécialité : Inflammation, ignifugation, polymères, incendie, forêt. Transfert de chaleur, ébullition nucléée, émulseurs.

BILLON Laurent, Docteur, Maître de Conférences, LRMP Hélioparc, 2, avenue du Président Angot, 64000 PAU, Tél : 05 59 84 66 16, Fax : 05 59 80 36 50, E-mail : laurent.billon@univ-pau.fr, Spécialité : Polymères hydrosolubles. Polymères aux interfaces.

BONNEBAT Claude, Professeur, Responsable de la Chaire "Matériaux industriels Polymères", Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint Martin, 75141 PARIS, Tél : 01 40 27 24 50, Fax : 01 40 27 20 51, E-mail : bonnebat@cnam.fr, Spécialité : Revêtements organiques pour aciers plats.

BRAEKMAN J. Cl., Secrétaire Général, ULB, Solbosch, CP 160/07, avenue Fr. Roosevelt 50, B-1050 BRUXELLES, Belgique, Tél : 32-(0)2/650 52 08, Fax : 32-(0)2/650 51 84,  
E-mail : [src@ulb.ac.be](mailto:src@ulb.ac.be), <http://www.ulb.ac.be/assoc/src/>

BUJADOUX Karel, Ing. ENSIC, Docteur ès Sc. Physiques, Ingénieur de Recherches, Chef du Service Catalyse, Polimeri Europa France S.A., Site Copenor - Usine de Dunkerque, Route des Dunes - BP 59, 59279 MARDYCK, E-mail : , Spécialité : Catalyse Ziegler - Natta, Polyéthylène basse densité linéaire.

COUALLIER Dominique, Coordinateur Environnement, BSN MEDICAL SAS, Rue du Millénaire, 72320 VIBRAYE, Tél : 02 43 60 25 05, Fax : 02 43 60 25 26, E-mail : dominique.couallier@smith-nephew.com

DAVID Marie-Odile, Docteur, Maître de Conférences, IUT d'Evry - Brétigny - Athis - Mons Département Sciences et Génie des Matériaux, Bâtiment des Sciences, Rue du Père Jarland, 91025 EVRY, Tél : 01 69 47 03 01, Fax : 01 69 47 01 65, E-mail : mo.david@iut.univ-evry.fr, Spécialité : Diffusion - pégosité (tack), Adhésion - couches minces.

DUFOUR Gilles-Menno, Docteur - Ingénieur, Project Manager, Ahlstrom Research and Competence Center, Z.I. de l'Abbaye, Impasse Louis Champelin, 38780 PONT- EVEQUE, Tél : 04 74 57 29 29, Fax : 04 74 57 29 28, E-mail : menno-dufour@ahlstrom.com, Spécialité : Modification chimique de la cellulose. Application au papier de spécialité.

GAILLARD Patrice, Ingénieur, Chef de Département, Groupement de Recherches de Lacq, BP 34, 64170 LACQ, Tél : 05 59 92 69 44, Fax : 05 59 92 67 30, E-mail : patrice.gaillard@atofina.com, Spécialité : Polymères. Chimie de performance.

GIRAULT Sylvie, Docteur Sciences Physique, Recherche Structure Morphologie, UMR 167 CNRS - ATOFINA - ESPCI, Laboratoire Matière Molle et Chimie, 10, rue Vauquelin, 75031 PARIS 05, Tél : 01 40 79 51 24, Fax : 01 40 79 51 17, E-mail : sylvie.girault@espci.fr, Spécialité : Relation structures. Propriétés des matériaux polymères.

HADZIOANNOU Georges, Professeur, ECPM, 25, rue Becquerel, 67087 STRASBOURG Cedex, Tél : 03 90 24 27 84, Fax : 03 90 24 27 16, E-mail : hadzii@ecpm.u-strasbg.fr, Spécialité : Polymères photoniques (électroluminescents, laser, photovoltaïques, photoréfractifs, Nanorhéologie des polymères, Observation et manipulation de la Matière à l'échelle moléculaire.

LEBOUVIER Daniel, Docteur, Chef du Département Composites, Division des Polymères Techniques, ATOFINA, 4-8 Cours Michelet, La Défense 10, 92091 PARIS LA DEFENSE Cedex, Tél : 01 49 00 71 15 E-mail : daniel.lebouvier@atofina.com, Spécialité : Transformation, modélisation, applications, développement, recherche.

MIGNARD Emmanuel, ATER, Department of Physics, Tulane University, NEW ORLEANS, LOUISIANA 70118, USA, Tél : 1 504 862 3186, Fax : , E-mail : emignard@tulane.edu, Spécialité : Polymères conjugués. Polymères associatifs. Polystyrènes chocs. Polymérisations anioniques vivantes et radiculaires contrôlées. Suivi en-ligne de réactions de polymérisations par viscosimétrie et techniques optiques.

RICARD Alain, Docteur ès Sciences, Professeur, ENSIACET - Laboratoire de Génie Chimique, CNRS - UMR 5503, 118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4, Tél : 05 62 88 56 56, Fax : 05 62 88 56 00, E-mail : Alain.Ricard@ensiacet.fr, <http://www.ensiacet.fr>, Spécialité : Procédés de polymérisation. Réacteurs. Modélisation. Polymères composites conducteurs. Hydrogels. Mélange. Agitation..

SAVE Maud, Docteur, ATER, Labo de Chimie Physique Macromoléculaire, UMR CNRS-INPL 7568, groupe ENSIC, 1, rue Grandville - BP 451, 54001 NANCY Cedex, Tél : 03 83 17 52 61, Fax : 03 83 37 99 77, E-mail : Maud.Save@ensic.inpl-nancy.fr, Spécialité : Synthèse de copolymères greffés à base de dextrane.

STUMBE Jean-François, Docteur, Responsable laboratoire BASF-AG, BASF-AG, Polymerforschung, GKS/R - BI, 67056 LUDWIGSHOFEN, Allemagne, Tél : 00 49 621 60 21834, Fax : 00 49 621 60 43205, E-mail : jean-francois.stumbe@basf\_ag.de, Spécialité : Chimie macromoléculaire.

WIDAWSKI Gilles, Docteur, Directeur du Centre de recherches de NEXANS ( NRC ), NEXANS RESEARCH CENTER, 170, avenue Jean Jaurès, 69357 LYON Cedex 07, Tél : 33 137 37 47 67, Fax : 33 137 37 47 60 E-mail : Gilles.Widawski@nexans.com, <http://www.NEXANS.com>, Spécialité : Câbles télécom.et data. Câbles d'énergies. Composant et accessoires. Fibres optiques plastiques.

## RECAPITULATIF DES CONGRES, WORKSHOPS...

Dates	Lieux	Colloques	N° Bul.
<b><u>2002</u></b>			
20-22 mars	Toulouse	7e J. de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux	89
1-5 avril	San Francisco	2002 MRS Spring Meeting	90
22 avril	Paris	Journée d'étude "Membranes Ioniques Polymères"	91
5-8 mai	Rolduc	11 <sup>th</sup> Rolduc Polymer Meeting	91
13-15 mai	Montpellier	STEP1 6 : Polyimides & High Performance Polymers	89
16-17 mai	Houffalize	Réunion du Belgian Polymer Group	91
27-29 mai	Lyon	7 <sup>th</sup> European Symposium on Polymer Blends	89
3-7 juin	Trégastel	Stage Pédagogique du GFP - Polymères à l'état fondu	91
6-7 juin	Brest	Journées GFP Grand-Ouest	90
17-19 juin	Enschede	15 <sup>th</sup> Symposium on Polymer Analysis and Characterization	91
1-4 juillet	Lyon	ECOREP II 2 <sup>nd</sup> Europ. Conf. on the Reaction Engin. of Polyolefins	90
29 juin - 5 juil.	Shanghai	Int. Conf. on Science and Technologie of Synthetic Metals	90
30 juin - 4 juil.	Budapest	2 <sup>nd</sup> Conf. on Polymer Modification , Degradation and Stabilisation	91
2-6 juillet	Qingdao	Int. Symposium on Polymer Physics PP'2002	90
7-12 juil.	Beijing	World Polymer Congress – 39 <sup>th</sup> Int. Symp. on Macromol.	87
8-11 juil.	Toulouse	Congrès SFC Eurochem	91
22-25 juil.	Prague	4 <sup>th</sup> Int. Conf. on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates	91
27-30 août	Marseille	8 <sup>e</sup> Journées de la Matière Condensée	91
17-20 sept.	Bristol	2 <sup>nd</sup> Inter. Rhodia Conf. : Physical Chemistry of Polym. Systhems	91
19-20 sept.	Gand	New Materials by Tailored Polymer Chemistry	91
21-27 sept.	Guéthary	<b>JEPO 30</b>	91
21-26 sept.	S <sup>T</sup> Adèle	5 <sup>th</sup> Int. Symposium on Ionizing Radiation and Polymers	90
22-25 sept.	Mainz	Int. Conference on Polymers in Confined Geometries	91
24-27 sept.	Lyon	3 <sup>e</sup> Congrès Mondial de l'Emulsion	91
26-27 sept.	Turin	<b>Journées Transalpines 2002 : Innovation in Polymeric Materials</b>	91
9-11 oct.	St Etienne	37 <sup>e</sup> Colloque du Groupe Français de Réologie	91
15-17 oct.	Paris	Art et Chimie : les Polymères	91
21-25 oct.	Tours	<b>Matériaux 2002 - Colloque National GFP</b>	89
<b><u>2003</u></b>			
3-7 juin	Trégastel	Stage Pédagogique du GFP : Polymères à l'état fondu	91

**"Actualités" GFP n° 91 a été tiré à 1500 exemplaires**