ISSN 1148-1412

ACTUALITES G.F.P.

BULLETIN N° 94
mars 2003



GROUPE FRANÇAIS D'ETUDES ET D'APPLICATIONS DES POLYMERES

Dossier scientifique

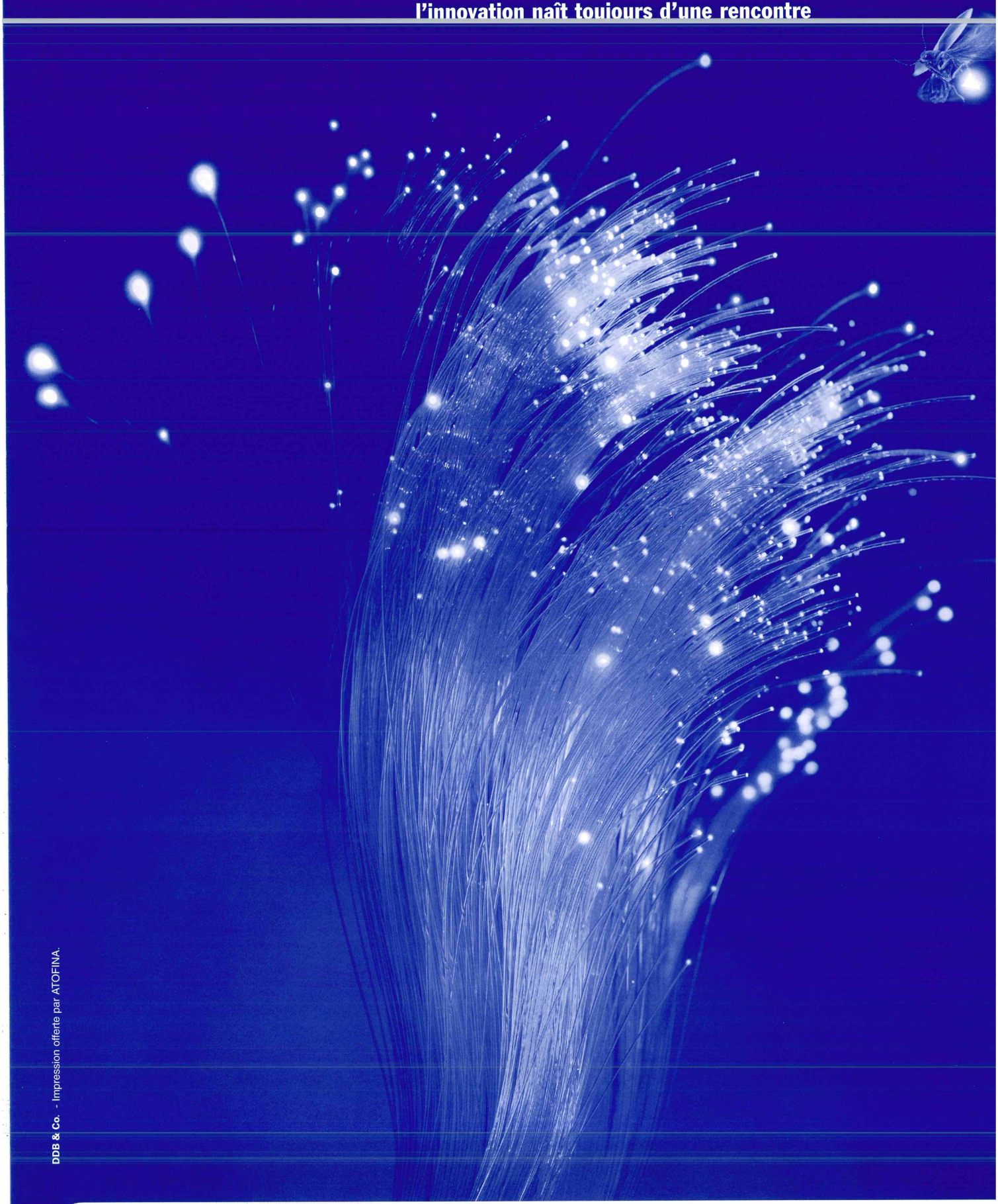
Récentes avancées dans le domaine des polymérisations en chaîne : les nouveaux outils à la disposition du chimiste de synthèse.

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



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 5e chimiste mondial. www.atofina.com

ATOFINA

DDB & Co. - Impression offerte par ATOFINA.

SOMMAIRE

Dossier scientifique - Récentes avancées dans le domaine des polymérisations en chaîne : les nouveaux outils à la disposition du chimiste de synthèse. 3

Introduction d' Alain DEFFIEUX 3

Nouveaux concepts et tendances en polymérisations ioniques 4

Polymérisation radicalaire contrôlée : état de l'art 8

Récents apports de la chimie de coordination à la catalyse de polymérisation des dienes conjugués et des oléfines 13

Prix de la Division Polymères commune SFC/GFP 2002 : Henri CRAMAIL 18

Polymérisations par étapes en milieux dispersés : élaboration de nouveaux matériaux polyuréthane à structure cœur-écorce 18

Compte rendu de l'Assemblée Générale ordinaire de Tours - 22 octobre 2002 25

Atelier "Nouveaux développements en SEC et HPLC des polymères" 30

V2P : L'Aide au développement des nouveaux polymères en France 31

Commission Enseignement : De la terminologie 32

Prix 2003 34

Liste des livres de la Commission Enseignement : tarifs et bon de commande 34

Demandes d'adhésion 35

Colloques organisés ou parrainés par le GFP et Colloques divers 36

Liste 36

JEPO 31 - 21–26 septembre 2003 – Bouvines – Région lilloise 39

Stage Pédagogique - Physique des polymères "Polymères à l'état fondu" - 27-30 octobre 2003 40

Colloque National du GFP - Clermont-Ferrand , 25-27 novembre 2003 41

Formations, Stages, Séminaires spécialisés et de formation etc. 43

Présentation de livres 45

Nouveaux membres individuels 46

Nouveaux membres collectifs 50

Actualisations, corrections, changements d'adresse 50

Tableau récapitulatif des colloques et workshops 52

RECENTES AVANCEES DANS LE DOMAINE DES POLYMERISATIONS EN CHAINE : LES NOUVEAUX OUTILS A LA DISPOSITION DU CHIMISTE DE SYNTHESE.

Stimulée par des besoins croissants en polymères, par la recherche de procédés économiquement plus compétitifs ainsi que par de nouvelles applications, de plus en plus sophistiquées, des matériaux polymères, la synthèse macromoléculaire se doit de répondre par des avancées significatives tant dans les procédés de préparation que dans le contrôle précis des structures et architectures macromoléculaires.

En fonction du mode de croissance des chaînes et du type de monomère mis en jeu, les méthodes de polymérisation peuvent être classées en deux groupes distincts : les polymérisations par étapes (polycondensation, polyaddition), que nous n'aborderons pas ici, et les polymérisations en chaîne. Ces dernières sont à la base de la production de la majeure partie des polymères industriels, du moins au plan quantitatif. C'est le cas en particulier pour les quatre premiers polymères produits annuellement au niveau mondial; polyéthylène (55 MT), polypropylène (35 MT), polychlorure de vinyle (25 MT) et polystyrène (20 MT). Aptes à répondre au gigantisme, les polymérisations en chaîne peuvent également être des outils de précision lorsqu'elles sont réalisées selon des processus réactionnels contrôlés. Ceux-ci sont à la base de la préparation de polymères et copolymères de structure et d'architecture précises qui apportent au produit une plus grande valeur ajoutée bien que les débouchés soient alors beaucoup plus étroits.

Selon le mécanisme mis en jeu, notamment la nature des espèces actives, quatre grands types de polymérisation en chaîne peuvent être considérés; anionique, cationique, radicalaire et par coordination.

Dans les trois premiers cas, l'effort des chercheurs a porté principalement sur la maîtrise de la réactivité lors des étapes d'amorçage et de propagation de la polymérisation afin de supprimer les réactions parasites de transfert et de terminaison et accéder ainsi à un contrôle fin des dimensions des chaînes et de la fonctionnalité de leurs extrémités. Ces caractéristiques sont ensuite mises à profit pour élaborer et construire des systèmes polymères plus complexes; copolymères à blocs, polymères fonctionnels, polymères à architecture de chaîne ramifiée et hyperramifiée, revêtements par polymérisation à partir de surfaces, etc.

Si l'on examine les trois dernières décennies on constate que chacun de ces secteurs a connu tour à tour des périodes de progrès et d'activité intenses faisant suite à l'apparition de nouveaux concepts relatifs au contrôle de la réactivité des espèces responsables de la polymérisation, avant de retrouver des phases d'évolution plus lentes de consolidation et de mise en application de ces nouvelles avancées. Ainsi successivement des percées spectaculaires ont été réalisées en anionique, cationique puis radicalaire. Ce dernier domaine encore en pleine effervescence a dépassé semble-t-il la phase conceptuelle pour atteindre celle des applications en synthèse. Des avancées significatives dans le contrôle de la polymérisation anionique d'un nombre croissant de monomères, aussi bien éthyléniques que hétérocycliques, ont également été réalisées.

Les objectifs sont relativement différents en polymérisation par coordination des oléfines illustrée par l'essor des métallocènes et autres dérivés de métaux de transition et lanthanides: dans le cas des polymérisations vivantes et de leurs applications à la synthèse d'architectures macromoléculaires précises, une molécule d'amorceur conduit, par principe, à la formation d'une seule chaîne; en polymérisation par coordination des oléfines c'est la formation d'un très grand nombre de chaînes par centre actif qui est tout d'abord recherchée, d'ou la dénomination de « polymérisation catalysée ». Cette approche répond notamment à des raisons de coût et de toxicité des dérivés organométalliques. D'autres critères primordiaux comme le contrôle de la stéréospécificité des chaînes doivent être également maîtrisés en priorité. Cependant, pour que ces nouveaux systèmes catalytiques puissent prétendre concurrencer plus largement les systèmes Ziegler-Natta et élargir le champ d'application des polyoléfines, d'autres avancées sont nécessaires. Les recherches actuelles portent notamment sur la copolymérisation des oléfines avec des monomères polaires.

Les nouvelles voies de synthèse récemment développées en polymérisation en chaîne sont pour la plupart complémentaires. Elles permettent, à différents niveaux, le contrôle de la polymérisation d'un nombre croissant de monomères, les objectifs communs étant une meilleure adéquation entre les propriétés finales des polymères et l'application visée.

J'ai sollicité l'aide de spécialistes des différents types de polymérisation en chaîne, à savoir, ionique (anionique et cationique), radicalaire, et par coordination pour tenter de faire le point des nouveaux concepts et applications dans ces différents domaines.

Alain DEFFIEUX

LCPO, CNRS-ENSCPB-Université Bordeaux 1

NOUVEAUX CONCEPTS ET TENDANCES EN POLYMÉRISATIONS IONIQUES

Stéphane CARLOTTI

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCPB-Université Bordeaux 1-CNRS (UMR 5629)
16, av. Pey-Berland, 33607 PESSAC - Cedex ; E-mail : carlotti@enscpb.fr

C'est au milieu des années 50 que Szwarc a introduit, pour la première fois, le terme de polymérisation "vivante", lequel s'applique à une réaction de polymérisation en chaîne se déroulant sans les étapes de transfert et de terminaison. Ajoutées à cela, une durée d'amorçage courte par rapport à celle de propagation ainsi qu'une efficacité totale de l'amorçage, permettent de faire "naître" un nombre de chaînes précis, de les faire "croître" toutes simultanément et de faire réagir leur extrémité active en fin de polymérisation. C'est la maîtrise de ces paramètres réactionnels qui permet le contrôle des polymérisations en chaîne, ce que nombre de chercheurs ont réussi à maîtriser pour certains monomères et tentent d'élargir à de nouveaux systèmes ou de nouvelles conditions de réactions.

Les travaux de Szwarc, qui concernaient principalement les polymérisations anioniques, ont donné un élan considérable à une méthode de polymérisation qui était connue depuis plusieurs décennies mais peu utilisée; ses résultats et les principes qui en découlent ont été appliqués aux polymérisations cationiques avec plus ou moins de succès quant au contrôle du processus.

Nombreux sont les monomères qui peuvent être polymérisés par voie ionique (voir tableaux 1 et 2); certains d'entre eux sont insensibles à toute autre méthode de polymérisation. De plus, la présence d'un contre-ion associé à l'extrémité de chaîne réactive, autorise un certain contrôle de la régio- et stéréosélectivité de l'insertion des unités monomères.

Les polymérisations ioniques "vivantes" et/ou contrôlées constituent un outil de synthèse d'importance majeure, tant dans le domaine académique qu'au niveau industriel, notamment pour l'élaboration de nouvelles architectures macromoléculaires. D'ores et déjà, de nombreux matériaux polymères ont été obtenus, au stade industriel, par la voie des polymérisations ioniques, contrôlées ou non. Par exemple, la production de caoutchoucs synthétiques polydièniques (homopolymères ou SBR) et d'élastomères thermoplastiques à base de polystyrène, fait appel à des procédés anioniques malgré la "lourdeur" apparente du procédé, liée à la nécessaire purification poussée des monomères et solvants. Le polyisobutène, élastomère, indispensable pour certaines applications, est obtenu par polymérisation cationique.

Le concept de **polymérisation anionique**, à savoir celui d'une réaction qui met en jeu des espèces réactives anioniques ou à caractère nucléophile, s'applique à de nombreux monomères éthyléniques (CH_2=CHR) possédant des substituants électro-attracteurs et relativement inertes vis-à-vis des espèces nucléophiles propagatrices (Schéma 1). Il s'applique également à de nombreux monomères hétérocycliques. Le tableau 1 rassemble les principales familles de monomères polymérisables par voie anionique[1].

Schéma 1 :

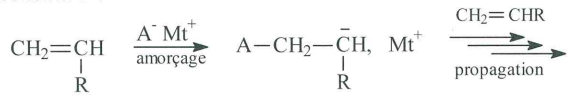


Tableau 1 : *principales familles de monomères polymérisables par voie anionique*

Monomères éthyléniques	Monomères hétérocycliques
styrène, styrènes substitués et α-alkylstyrènes, diènes conjugués, pyridines vinyliques, méthacrylates et acrylates d'alkyles, acrylamides n-substituées, acrylonitrile, aldéhydes et cétones vinyliques, cyanoacrylates d'alkyles, etc...	éthers cycliques, lactones, lactames, cyclosiloxanes, carbonates cycliques, monomères phosphorés cycliques, carboxyanhydrides, etc...

A l'opposé, la présence d'espèces réactives cationiques -ou du moins électrophiles- aux extrémités des chaînes en croissance, correspond aux **polymérisations cationiques** (Schéma 2). Les principaux monomères[2] polymérisables par cette méthode sont listés dans le tableau 2.

Schéma 2 :

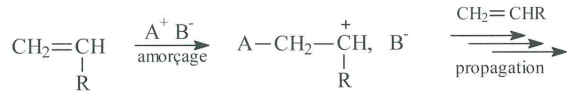


Tableau 2 : *principales familles de monomères polymérisables par voie cationique*

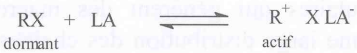
Monomères vinyliques	Monomères hétérocycliques
éthers vinyliques et éthers vinyliques fonctionnels, styrène, styrènes substitués et α-alkylstyrènes, isobutène, cyclopentadiène, pinène et autres alcènes N-vinylcarbazole, etc…	Ethers, thioéthers et amines cycliques, cyclosiloxanes, lactones, lactames, Phosphazènes, phosphates et phosphites cycliques etc…

Cet article a pour but de répertorier quelques récentes avancées dans le contrôle des polymérisations cationique et (principalement) anionique des monomères vinyliques et assimilés, diéniques, ou hétérocycliques.

Polymérisations cationiques

C'est au cours des années 80 que la compréhension des processus élémentaires intervenant au cours de la polymérisation cationique de certains monomères éthyléniques -éthers vinyliques et isobutène notamment- a permis de jeter les bases d'une stratégie permettant de gérer la grande réactivité des espèces carbocationiques[2]. Bien que différentes approches aient été développées, elles font toutes appel à une diminution de la réactivité globale des centres actifs. Ceci peut être obtenu par ajout d'une base de Lewis faible qui, en complexant les carbocations, diminue leur réactivité. On peut encore amorcer les polymérisations par des acides de Lewis faibles qui génèrent des extrémités de chaînes qui ne sont que très partiellement et temporairement ionisées. Dans ces systèmes coexistent des espèces actives et dormantes, la proportion des deux régulant la vitesse de polymérisation (Schéma 3).

Schéma 3 :

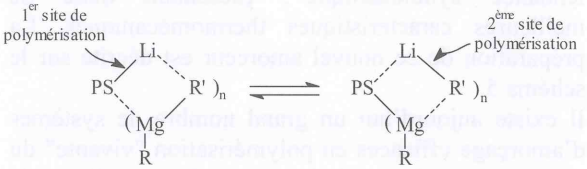


Une des premières conséquences de cette stratégie est le découplage des étapes d'amorçage et de propagation rendant possible un amorçage quantitatif et rapide. Sur ces principes, l'accès à des polymères de structures contrôlées et, en particulier, à des oligomères téléchéliques de l'isobutène, d'éthers vinyliques et de dérivés du styrène, a été obtenue. Sawamoto a récemment utilisé des triflates de terres rares [$Yb(OSO_2CF_3)_3$ par exemple] actifs en milieu aqueux[3,4]. Ces acides de Lewis, utilisés comme amorceurs, permettent de contrôler la polymérisation cationique des éthers vinyliques et des p-alkoxystyrènes, en émulsion et en suspension dans l'eau.

Polymérisation anionique du styrène et des diènes

C'est avec ces monomères, notamment le styrène, qu'avaient pu être établies les conditions requises pour accéder à des systèmes "vivants". Les conditions expérimentales nécessaires à la mise en œuvre de la polymérisation anionique demeurent cependant contraignantes et ne répondent que partiellement aux exigences économiques d'une application industrielle à grande échelle. Le coût des procédés utilisant cette méthode de polymérisation est lié à l'utilisation de solvants et d'amorceurs organo-lithiens (un par chaîne polymère formée). Contrairement à ce que suggèrent beaucoup d'idées reçues, la nécessité d'opérer dans un milieu réactionnel exempt d'impuretés n'est pas rédhibitoire. Cependant, des propriétés améliorées du matériau final ne justifient pas, à elles seules, un développement industriel; pour rivaliser avec les procédés basés sur les processus radicalaires, reconnus peu coûteux, des systèmes d'amorçage très simples et des polymérisations pouvant être effectuées sans solvant sont nécessaires. Pour cela, il est indispensable de contrôler la réactivité intrinsèque de l'espèce anionique (ce qui est impossible avec un processus radicalaire), l'idéal étant de pouvoir effectuer les polymérisations en masse et à haute température. Ce dernier point offre l'avantage de garder le milieu réactionnel dans l'état fluide même pour des taux de conversion élevés. La polymérisation anionique "retardée" (*Retarded Anionic Polymerization - RAP),* plus précisément "ralentie", est basée sur l'effet d'additifs organométalliques - organomagnésiens[5,6], dérivés du zinc et du bore[7] ou encore organoaluminiques[8,9]- à des amorceurs alkyllithiens, ce qui permet de diminuer fortement la réactivité des espèces propageantes et maintenir leur pérennité à haute température. Les caractéristiques essentielles des polymérisations vivantes sont ainsi préservées. Les études récentes réalisées sur ces systèmes ont montré la formation de complexes "ate" de différentes stœchiométries, capables de ralentir fortement la vitesse de polymérisation du styrène et des diènes. Par un choix pertinent des ligands portés par les métaux, il est aussi possible d'induire la formation de plusieurs chaînes par centre actif (Schéma 4)[6]. Des travaux récents sur la polymérisation des diènes conjugués par ces systèmes, montrent que le contrôle de la structure moléculaire des unités monomères peut être obtenu et que leur copolymérisation avec le styrène de façon contrôlée et en masse est possible. Un développement industriel de ces procédés est en cours.

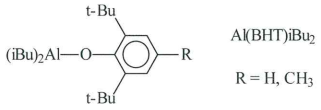
Schéma 4 :



Polymérisation anionique de monomères éthyléniques polaires

Ces monomères présentent une réactivité très élevée, leur polymérisation, amorcée par des alkyllithiens, pouvant être totale au bout de quelques secondes. Cependant, cette très grande réactivité s'accompagne de limitations dues à des réactions secondaires liées à l'attaque du centre actif trop nucléophile sur les fonctions carbonyle des motifs (méth)acrylate. Les premières études avaient montré que la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle (MMA) amorcée par des lithiens est "vivante" uniquement pour des températures inférieures à –40 °C. Une avancée importante a été obtenue par l'utilisation à nouveau de systèmes d'amorçage binaires lesquels ont permis d'abaisser la réactivité intrinsèque des espèces actives et, par conséquent, l'occurrence des réactions secondaires. Un tel effet a été obtenu en faisant appel à la formation de complexes entre le centre actif lithié et divers additifs coordinants tels des sels de lithium (LiCl[10,11] ou perchlorate de lithium[12]) ou des dérivés organométalliques, lithiens[13] ou aluminiques[14,15]. Ces derniers permettent un bon contrôle de la

polymérisation des méthacrylates mais aussi de celle des acrylates lorsque l'organoaluminique est judicieusement choisi. Par exemple, la polymérisation anionique contrôlée du MMA a été réalisée à partir de complexes issus de la réaction entre le tert-butyllithium et le 2,6-di-tert-butyl-(4-methyl)-phenoxydiisobutylaluminium[14].



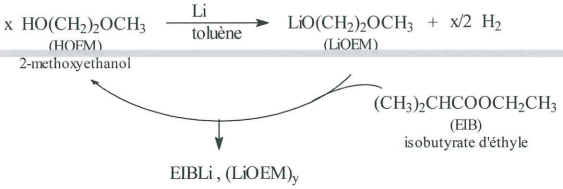
Cet aluminate de lithium encombré possède à la fois un caractère covalent et un caractère ionique. L'utilisation d'un tel système permet de contrôler la polymérisation anionique du MMA jusqu'à 40 °C dans le toluène, ou même 100 °C en masse. Un additif tel que la spartéine par exemple, s'avère également efficace[16]. Il a été montré que la gêne stérique apportée par cette diamine autour des centres actifs de type énolate, diminue sensiblement leur réactivité et les réactions de terminaison.

Le prix de revient du matériau final est une contrainte récurrente pour toute production industrielle. Le faible coût de l'amorceur est un élément décisif dans cet objectif. Récemment, Jérome et coll. sont parvenus à synthétiser *in-situ* un amorceur peu coûteux, capable de polymériser le MMA dans le toluène à O°C et à obtenir un polymère à forte tendance syndiotactique[17], présentant donc de meilleures caractéristiques thermomécaniques. La préparation de ce nouvel amorceur est décrite sur le schéma 5.

Il existe aujourd'hui un grand nombre de systèmes d'amorçage efficaces en polymérisation "vivante" du méthacrylate de méthyle. Avec les acrylates, le contrôle de la polymérisation est plus difficile. Cependant, à l'aide de systèmes binaires constitués d'un organo-lithien combiné à du tert-butanolate de lithium, Vlcek a obtenu le contrôle de la polymérisation de l'acrylate de tert-butyle, à -60°C en solution dans le THF[18]. Des acides de Lewis de type dialkylzinc utilisés en excès par rapport à l'amorceur diphenylmethylmétal (Mt = Li, K, Cs) s'avèrent également de bons médiateurs[19]. Des dérivés aluminiques très encombrés, associés à du tert-butyllithium peuvent donner lieu à une polymérisation contrôlée et stéréospécifique des acrylates d'alkyle primaire[15].

Les réaction secondaires correspondant à l'attaque nucléophile de l'amorceur anionique ou de la chaîne en croissance sur les substituants carbonylés, se manifestent aussi sur d'autres monomères acryliques polaires tels les N,N'-dialkylacrylamides ou encore le méthacrylonitrile. Nakahama a montré que la coordination d'un acide de Lewis du type $ZnEt_2$[20] ou BEt_3[21], sur un amorceur approprié à base de métal alcalin, permet d'obtenir la polymérisation contrôlée de ces monomères. Il est ainsi possible de varier à l'extrême les structure de copolymères à blocs formés à partir de ces monomères.

Schéma 5 :



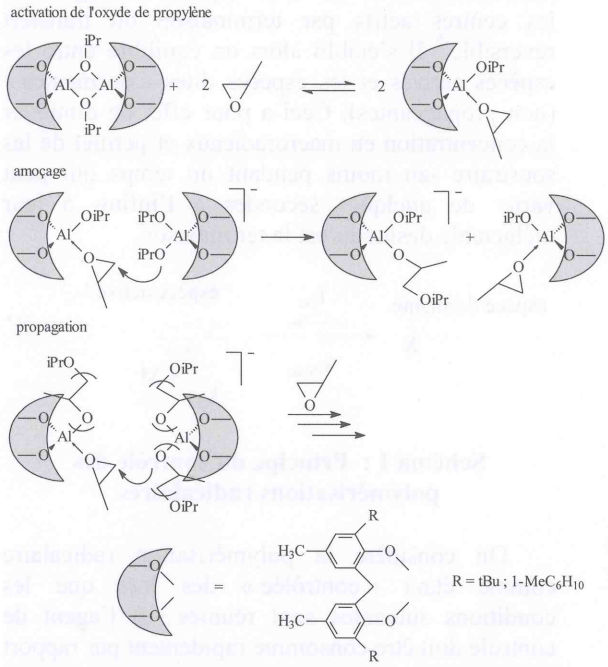
Polymérisation anionique par ouverture de cycles

La régulation de la nucléophilie des espèces actives anioniques par l'association de dérivés métalliques appropriés, permet aujourd'hui de jouer sur leur réactivité et, par conséquent, de rendre des monomères polymérisables ou mieux encore de rendre leur polymérisation "vivante" et/ou contrôlée. Les polymérisations anioniques par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone par des alkylmétaux alcalins ou des alcoolates de métaux alcalins sont généralement rapides. Cependant, elles donnent des réactions secondaires de transestérification intra- et/ou intermoléculaires qui génèrent des macrocycles et induisent une large distribution des chaînes. On a pu obtenir une polymérisation contrôlée de cette lactone, en amorçant la réaction en présence d'alcoolates de zinc ou d'aluminium de types $Al(OiPr)_3$[22], $Zn[OAl(OR)_2]_2$[22] et $R_xAl(OR)_{3-x}$[24-26]. Les dérivés des terres rares[27-29] donnent également des poly(ε-caprolactone)s de faible indice de polymolécularité et de masse molaire contrôlée. Pour cette dernière famille, mais aussi pour de nombreuses autres, la frontière entre une polymérisation anionique et celle par coordination est franchie. Le terme de polymérisation "anionique-coordinée" est, ainsi, souvent employé. Les co-amorceurs de type $RAl(BHT)_2$, utilisés avec du t-BuLi, sont même reconnus comme agents stabilisants des espèces actives mais aussi comme activateur de la réactivité du monomère. Ils opèrent par coordination du dérivé aluminique sur le monomère[30], ce phénomène entraînant l'augmentation des vitesses de polymérisation. Le même principe a été appliqué par Okuda dans le but de contrôler la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène[31] (schéma 6). La polymérisation anionique conventionnelle de ce monomère, en présence d'un cation alcalin par exemple, présente l'inconvénient de donner lieu à la déprotonation du groupe méthyle à cause de sa trop forte basicité. L'utilisation de nouveaux aluminates combinés avec leur précurseur non chargé (acide de Lewis) permet d'obtenir du poly(oxyde de propylène) de distribution moléculaire étroite. Malgré la complexité de ces systèmes d'amorçage et la formation de PPOx de faible masse molaire, cette voie semble une des plus intéressantes à ce jour ; comme le montre le schéma 6, la polymérisation fait intervenir le complexe "ate" dialuminique.

Des additifs non métalliques ont aussi été utilisés pour complexer le métal alcalin impliqué dans les réactions d'amorçage et de propagation. Une base de type phosphazène "tBu-P_4" associée à un dérivé lithié,

conduit à un bon contrôle de la polymérisation de l'oxyde de l'éthylène[32] montrant la formation d'espèces totalement ionisées en raison de la perte de la covalence partielle de la liaison oxygène-lithium. Cette base permet aujourd'hui de préparer des POE α,ω-hétérofonctionels[33] mais aussi de réaliser la copolymérisation à blocs de l'oxyde d'éthylène avec du styrène[32], du butadiène et de l'isoprène[34].

Schéma 6 :



La présentation ci-dessus, certes incomplète, montre que la réactivité des espèces actives en polymérisation anionique et cationique peut être ajustée avec précision pour un nombre croissant de monomères et dans des conditions réactionnelles de plus en plus favorable à une utilisation industrielle. Ceci peut être réalisé notamment par l'utilisation de systèmes d'amorçage binaires dont la simplification ou, du moins, l' obtention à un coût peu élevé dynamise les recherches actuelles en polymérisation anionique et laisse présager un intérêt grandissant de la part du monde industriel vers cette méthode de polymérisation. Les innovations dans ce domaine n'ont jamais cessé depuis 50 ans et il paraît peu probable que cela s'arrête prochainement.

Références :

1- H.L. Hsieh, R.P. Quirk, *Anionic Polymerization – Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc. (1996)

2- K. Matyjaszewski, *Cationic Polymerizations – Mechanisms, Synthesis, and Applications*, Marcel Dekker Inc. (1996)

3- K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 33, 4660, (2000)

4- M. Sawamoto, M. Kamigaito, *Macromol. Symp.*, 177, 17, (2002)

5- A. Deffieux, P. Desbois, M. Fontanille, V. Warzelhan, S. Lätsch, C. Schade, *Ionic polymerizations and related processes*, J.E. Puskas et al. (eds), 223, (1999)

6- S. Menoret, S. Carlotti, M. Fontanille, A. Deffieux, P. Desbois, C. Schade, W. Schrepp, V. Warzelhan, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 3219 (2001)

7- A. Deffieux, S. Menoret, S. Carlotti, M. Fontanille, P. Desbois, C. Schade, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 862 (2002)

8- P. Desbois, M. Fontanille, A. Deffieux, V. Warzelhan, C. Schade, *Macromol. Symp.*, 157, 151 (2000)

9- S. Menoret, M. Fontanille, A. Deffieux, P. Desbois, *Polymer*, 43, 7077 (2002)

10- R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jérôme, T. Ouhadi, P. Teyssié, *Macromolecules*, 20, 1442, (1987)

11- S. Varshney, J. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, 23, 2618, (1990)

12- D. Baskaran, S. Sivaram, *Macromolecules*, 30,1550, (1997)

13- P. Vlcek, L. Lochmann, J. Otoupalova, *J. Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 13, 162, (1992)

14- D.G.H. Ballard, R.J. Bowles, D.M. Haddleton, S.N. Richards, R. Sellens, D.L. Twose, *Macromolecules*, 25, 5907 (1992)

15- M. Tabuchi, T. Kawauchi, T. Kitayama, K. Hatada, *Polymer*, 43, 7185 (2002)

16- F. Lavaud, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Polymer*, 43, 7195 (2002)

17- T. Zundel, P. Teyssié, R. Jérome, *Polymer*, 43, 7191 (2002)

18- P. Vlcek, J. Otoupalova, M. Janata, P. Policka, B. Masar, L. Toman, *Polymer*, 43, 7179 (2002)

19- T. Ishizone, K. Yoshimura, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, 31, 8706 (1998)

20- M. Kobayashi, S. Okuyama, T. Ishizone, S. Nakahama, *Macromolecules*, 32, 6466 (1999)

21- T. Ishizone, E. Yanase, T. Matsushita, S. Nakahama, *Macromolecules*, 34, 6551 (2001)

22- T. Ouhadi, C. Stevens, P. Teyssié, *Makromol. Chem. Suppl.*, 1, 191 (1975)

23- A. Hamitou, T. Ouhadi, R. Jérome, P. Teyssié, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 15, 865 (1977)

24- A. Hofman, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8, 387 (1987)

25- P. Dubois, R. Jérome, P. Teyssié, *Polymer Bull.*, 22, 475 (1989)

26- M-L. Hsueh, B-H. Huang, C-C. Lin, *Macromolecules*, 35, 5763, (2002)

27- W.M. Stevals, M.J.K. Ankone, P.J. Diskstra, J. Feijen, *Macromolecules*, 29, 3332 (1996)

28- E. Martin, P. Dubois, R. Jérome, *Macromolecules*, 33, 1530 (2000)

29- M. Save, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 2591, (2002)

30- T. Kitayama, H. Yamaguchi, T. Kanzawa, T. Hirano, *Polymer Bull.*, 45, 97 (2000)

31- J. Okuda, W. Braune, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 64 (2003)

32- B. Esswein, M. Möller, Angewandte Chem. Int. Ed. Engl., 35(6), 623, (1996)

33- H. Schlaad, H. Kukula, J. Rudloff, I. Below, *Macromolecules*, 34, 4302, (2001)

34- S. Förster, E. Krämer, *Macromolecules*, 32, 2783, (1999)

Voir aussi "*Une décennie de renaissance en polymérisation anionique et nucléophile*" et "*Polymérisations cationiques contrôlées*"dans Nouvelles Tendances en Chimie des Polymères, éditée par la Commission Enseignement du GFP, Vol. 11, Chap. X et XI, 1997, p. 307-364.

POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE : ETAT DE L'ART

Daniel Taton

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCPB – CNRS – Université Bordeaux 1- 16, avenue Pey Berland, 33607 Pessac (e-mail : taton@enscpb.fr)

Introduction

A l'échelle industrielle, près de 50% des matériaux polymères sont préparés par polymérisation radicalaire. La production annuelle de polymères et copolymères vinyliques obtenus par cette voie atteint des dizaines de millions de tonnes. Pour expliquer les raisons d'un tel succès, on peut mettre en avant l'applicabilité des processus radicalaires en chaîne à la plupart des monomères vinyliques ainsi que leur relative facilité de mise en œuvre, par rapport, notamment, aux polymérisations procédant par voie ionique. En effet, les espèces propagatrices radicalaires ne sont pas sensibles vis à vis de l'eau ou des solvants protiques et tolèrent la présence de groupements fonctionnels. Ainsi, les réactions peuvent-elles être conduites en masse, en solution, en suspension ou en émulsion, à des températures modérées, généralement comprises entre 40 et 150°C.[1]

La durée de vie des macroradicaux est en général comprise entre 10^{-1} et 10 secondes. Sur le plan cinétique, il faut donc maintenir leur concentration suffisamment faible pour favoriser leur propagation par rapport à leur disparition, celle-ci se produisant par recombinaison et/ou par dismutation. Les constantes de vitesse de propagation ($k_p = 10^2$-10^4 $L.mol^{-1}.s^{-1}$) sont, en effet, de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles associées aux réactions de terminaison ($k_t \approx 10^8$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$). Il est donc primordial de choisir un système d'amorçage donnant lieu à une production lente et continue de radicaux libres.

Une chaîne peut également être stoppée dans sa croissance au cours d'une réaction de transfert, en générant un nouveau radical capable lui-même d'amorcer une nouvelle chaîne.

Dans son acception classique, un processus radicalaire implique finalement l'intervention de ces quatre étapes (amorçage, propagation, transfert et terminaison), et ce, de façon concomitante. C'est bien pour cette raison qu'il n'est pas envisageable, dans ces conditions, de contrôler la structure et la distribution des masses molaires des polymères ou bien d'accéder à des architectures complexes par ingénierie macromoléculaire.

1. Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) : concept

En vue de conférer un caractère « pérenne » aux chaînes en croissance, un certain nombre de solutions ont été proposées. Les différentes approches mises en œuvre sont toutes fondées sur un même concept : il s'agit d'introduire dans le milieu réactionnel une entité capable de réagir avec les centres actifs par terminaison ou transfert réversible.[2] Il s'établit alors un équilibre entre les espèces actives et les espèces dites « dormantes » (non propageantes). Ceci a pour effet de diminuer la concentration en macroradicaux et permet de les soustraire -au moins pendant un temps qui peut varier de quelques secondes à l'infini- à leur inéluctable destin qu'est la terminaison.

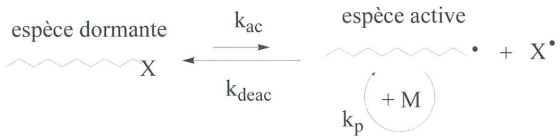


Schéma 1 : Principe du contrôle des polymérisations radicalaires

On considère la polymérisation radicalaire comme étant « contrôlée » dès lors que les conditions suivantes sont réunies : i) l'agent de contrôle doit être consommé rapidement par rapport à l'étape de propagation ; ii) les chaînes doivent être créées dans un laps de temps suffisamment court et non pas tout au long de la polymérisation comme dans le cas classique ; iii) les espèces dormantes et les espèces actives doivent s'échanger rapidement.

Auxquels cas, les polymères obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

- Les masses molaires sont prédéterminées par le rapport entre la concentration en monomère consommé et celle en amorceur ou en agent de contrôle.
- La topologie et la composition des polymères résultants sont bien définies.
- L'indice de polymolécularité (Ip) est en général inférieur à 1,5, mais ce n'est pas toujours un critère suffisant pour vérifier le contrôle d'une polymérisation radicalaire.

Selon les principes mentionnés ci-dessus, trois méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie.[3]

- Une première approche, « nitroxide mediated polymerization », ***NMP***, est fondée sur l'aptitude des radicaux stables du type nitroxyde ou triazolinyle à piéger les radicaux carbonés de façon réversible.[4]

- La seconde fait appel à l'utilisation de complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux. Les termes « atom transfer radical polymerization » (***ATRP***) ont été proposés pour décrire ces systèmes.[5,6]
- La dernière méthode consiste à employer un composé porteur d'un groupement thiocarbonylthio (S=C-S) comme agent de contrôle de la polymérisation. Suivant la nature chimique de cet agent, deux terminologies ont été proposées : ***RAFT***[7] pour « reversible addition-fragmentation chain transfer » et ***MADIX***[8] pour « macromolecular design by interchange of xanthates », respectivement, par les chercheurs du CSIRO en Australie et ceux de Rhodia en France.

2. Forces et faiblesses des méthodes de PRC

NMP

Le principe du piégeage des radicaux carbonés par les nitroxydes et la structure des nitroxydes les plus représentatifs sont montrés ci-dessous.



Schéma 2 : Principe de la méthode NMP

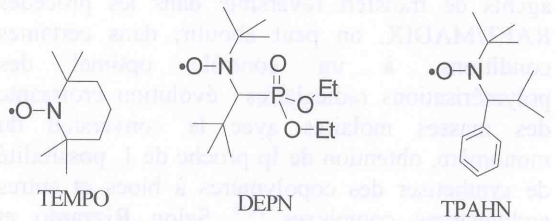


Schéma 3 : Nitroxydes employés en NMP

La deuxième génération de nitroxydes du type DEPN permet aujourd'hui de maîtriser la polymérisation radicalaire des monomères styréniques, acryliques (acrylate d'alkyle, acide acrylique, acrylonitrile), des diènes et des monomères de type acrylamido (diméthylacrylamide,…).[4] Les équipes françaises avec le concours de TotalFina ont largement contribué à ces derniers développements.[9]

Par rapport au TEMPO, les polymérisations sont bien plus rapides et peuvent être conduites à des températures plus modérées même si celles-ci restent relativement élevées par rapport aux autres approches (T > 80 °C en général). La transposition de cette technologie en milieu aqueux homogène ou hétérogène (émulsion) a été établie.[10] Au plan de l'ingénierie macromoléculaire, de nombreux copolymères de composition homogène et de masse molaire contrôlée peuvent être obtenus par cette voie, y compris des copolymères statistiques renfermant un certain taux d'unités méthacrylate.[4,11]

A ce jour cependant, aucun nitroxyde n'a permis de contrôler l'homopolymérisation des méthacrylate d'alkyle, ce qui représente une sérieuse limitation pour de nombreuses applications industrielles. Par ailleurs, pour obtenir des copolymères à blocs linéaires ou ramifiés excluant un bloc du type méthacrylate, l'ordre du séquençage est crucial pour l'obtention de structures bien définies.

Enfin, pour ce qui concerne les extrémités de chaînes ici sous la forme d'alcoxyamine, peu d'exemples dans la littérature font état de leur élimination/transformation chimique. Or, la « fragilité » de la liaison C-ON peut induire la formation de radicaux libres dans des utilisations des polymères correspondants à haute température.

ATRP

Le principe de la méthode ATRP est fondé sur un mécanisme d'oxydo-réduction (Schéma 4). La réduction par clivage homolytique d'un composé ω-halogéné par un complexe d'un métal de transition conduit à la formation d'un radical et du complexe métallique oxydé porteur de l'halogène. Ce dernier peut à son tour céder l'halogène et reprendre son degré d'oxydation initial. La réitération du même processus permet ainsi le contrôle de la polymérisation.[5,6]

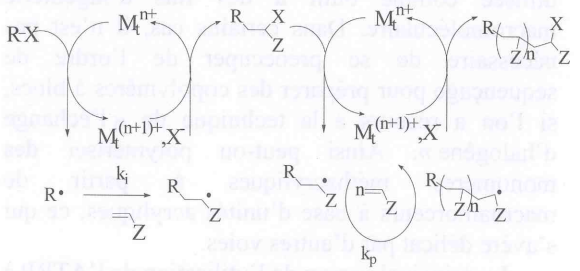


Schéma 4 : Mécanisme d'un processus ATRP

L'avantage principal de la méthode ATRP vient de la possibilité de moduler l'activité de la polymérisation en ajustant la concentration du système catalytique. Les températures de polymérisation peuvent varier de l'ambiante, jusqu'à des températures de 130 °C. Les métaux à base de cuivre et de ruthénium associés, respectivement, à des ligands aminés -aromatiques ou linéaires- et à des phosphines sont parmi les plus utilisés. On peut aussi citer les systèmes catalytiques à base de fer, nickel, rhodium, palladium, rhénium, molybdène. Quelques exemples sont montrés dans le Schéma 5.

Sous leur forme dormante, les chaînes sont dotées d'une extrémité halogénée que l'on peut facilement modifier pour introduire divers groupements fonctionnels (hydroxyle, époxyde, amine,…), soit par addition radicalaire à l'aide de monomères fonctionnels non homopolymérisables,

soit par substitution/addition nucléophile ou électrophile.[5,6]

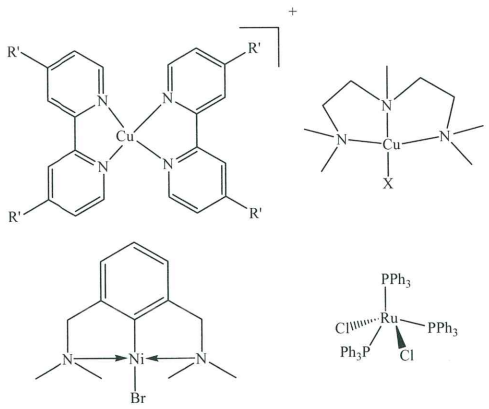


Schéma 5 : Exemples de catalyseurs ATRP

La plupart des monomères vinyliques peuvent être polymérisés de manière contrôlée par ATRP, à l'exception notable des monomères susceptibles de perturber l'activité du catalyseur comme l'acide acrylique ou l'acrylamide, et de monomères réputés difficiles comme l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinyle. Notons également que les études cinétiques sont souvent rendues difficiles par l'hétérogénéité de certains systèmes catalytiques.

Cette méthode est de loin celle qui est la plus utilisée comme outil à des fins d'ingénierie macromoléculaire. Dans certains cas, il n'est pas nécessaire de se préoccuper de l'ordre de séquençage pour préparer des copolymères à blocs, si l'on a recours à la technique de « l'échange d'halogène ». Ainsi peut-on polymériser des monomères méthacryliques à partir de macroamorceurs à base d'unités acryliques, ce qui s'avère délicat par d'autres voies.

Le principal verrou de l'utilisation de l'ATRP à l'échelle industrielle vient de la difficulté à se débarrasser du complexe métallique en fin de réaction, sans occasionner d'opérations coûteuses. Quelques solutions ont été proposées pour éliminer ces résidus toxiques et provoquant parfois la coloration des polymères.[5,6] Parmi celles-ci, on peut citer la catalyse ATRP sur support solide en milieu soit homogène soit hétérogène, l'utilisation de milieux perfluorés, biphasiques à température ambiante et homogène à des températures plus élevées et enfin, le recours à des solvants liquides ioniques. Dans ce dernier cas, on peut opérer à des températures proches de l'ambiante, en milieu homogène ou hétérogène suivant la nature du ligand ; après un simple lavage par un solvant organique, le polymère est quasiment dépourvu du catalyseur métallique, celui-ci restant dans le solvant liquide ionique.

RAFT/MADIX

Les méthodes RAFT /MADIX mettent à profit la capacité d'un composé organique à induire un transfert « dégénératif », en ce sens que le transfert est réversible contrairement aux réactions de transfert « classiques » produisant une chaîne « morte ».

Un des tout premiers systèmes fondé sur ce principe a été décrit par Tatemoto[12] puis par Matyjaszewski[13] avec des agents du type iodure d'alkyle. Dans ce cas, les polymères obtenus présentent un Ip de l'ordre de 2 mais les masses molaires expérimentales sont comparables aux valeurs théoriques. De tels résultats s'expliquent par le fait que les atomes d'iode au bout des chaînes s'échangent lentement par rapport aux étapes de propagation, mais la polymérisation est bel et bien contrôlée.

Dans la même période, Rizzardo et coll. ont développé des macromonomères méthacryliques non homopolymérisables opérant par addition fragmentation réversible.[14] Appliqués au méthacrylate de méthyle, les polymérisations présentent les mêmes caractéristiques que le transfert à l'iode (indices de polymolécularité relativement élevés, fonctionnalisation des extrémités de chaînes dotées, dans ce cas, de groupements méthacryliques).

Avec des composés porteurs de groupements thiocarbonyl thio (R–S(C=S)Z) utilisés comme agents de transfert réversible dans les procédés RAFT/MADIX, on peut aboutir, dans certaines conditions, à un contrôle optimal des polymérisations radicalaires : évolution croissante des masses molaires avec la conversion du monomère, obtention de Ip proche de 1, possibilité de synthétiser des copolymères à blocs et autres architectures complexes.[7,8,15] Selon Rizzardo et coll., cette approche est une extension de la PRC utilisant les macromonomères méthacryliques.[7] Néanmoins, les méthodologies RAFT et MADIX trouvent aussi leurs origines dans les travaux de Zard, relatifs aux réactions de monoaddition radicalaire par transfert de xanthate.[16]

Dans ces polymérisations, l'oligoradical ($P_n^{\bullet}$) s'additionne d'abord sur la double liaison C=S de l'agent de transfert, en générant un intermédiaire radicalaire (étape (2) Schéma 5)[7,8,15] dont le devenir (réactivité/stabilité) dépend de la nature chimique des groupements R et Z. Dans un cas idéal, cette espèce transitoire donne rapidement lieu à une réaction de β scission (fragmentation), en formant un oligomère dithiocarboné et un nouveau radical ($R^{\bullet}$) capable de réamorcer la polymérisation (étapes (2') et (3)). La constante de transfert du composé thiocarbonylthio, notée $C_{tr}(X)$, rend compte de la consommation de cet agent en même temps que s'établit l'équilibre entre chaînes actives et formes dormantes régie, quant à lui, par la constante de transfert inter-chaînes, $C_{tr}(P_nX)= k_{ex}/k_p$ (étape (4)).

Une stabilité accrue du radical intermédiaire peut en revanche induire des phénomènes de retardement, voire d'inhibition de la polymérisation, en particulier lorsque sont visées de faibles masses molaires.[15]

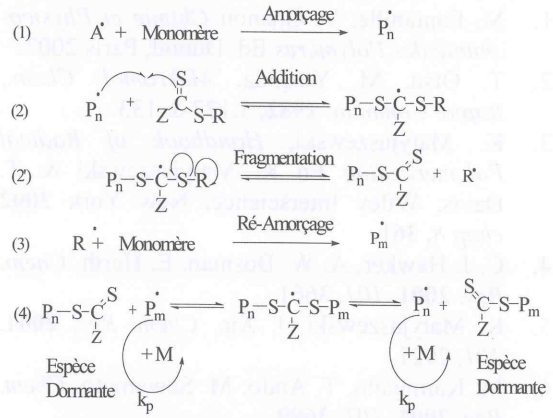
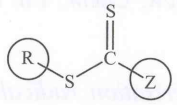


Schéma 5 : Mécanisme d'un processus RAFT/MADIX

Comme indiqué précédemment, un contrôle optimal peut être atteint si les échanges du fragment thio carbonylthio entre les chaînes sont suffisamment rapides ($C_{tr}(X)$ et Ctr(PnX) élevées). Dans ces conditions, on peut synthétiser des polymères avec une distribution étroite des masses molaires.

Cela ne peut être satisfait qu'en choisissant judicieusement les groupements Z et R des agents de transfert. Ceux-ci sont classés suivant la nature chimique du groupement Z activant : dithioesters, trithiocarbonates, dithiocarbamates, xanthates (Schéma 6) ne sont pas équivalents quant à leur capacité à contrôler la polymérisation radicalaire d'un monomère donné. Par exemple, les dithioesters s'avèrent très efficaces avec les monomères (méth)acryliques et styréniques mais inhibent totalement la polymérisation de l'acétate de vinyle. A contrario, les xanthates n'exercent aucun effet sur la polymérisation des méthacrylate d'alkyle mais sont à l'heure actuelle, avec les dithiocarbamates, les seuls agents capables de contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle.



R = alkyle

Dithioester : Z = alkyle, aryle
Dithiocarbamate : Z = N,N'-dialkylamine
Xanthate : Z = alkoxy
Trithiocarbonate : Z = thioalkyle

Schéma 6 : Agents thio carbonylthio employés dans les processus RAFT/MADIX

Du point de vue de leur mise en œuvre, les procédés RAFT/MADIX s'apparentent aux polymérisations radicalaires conventionnelles : ils peuvent être menés en masse, en milieu solvant organique, en solution aqueuse ou en milieu dispersé.[8,10] Les polymérisations sont conduites à des températures modérées en utilisant des générateurs de radicaux libres se décomposant par voie thermique (de l'ambiante à 100 °C) mais on peut aussi déclencher la polymérisation par amorçage photochimique à température ambiante.[15] Dans le premier cas, cela implique d'utiliser un taux en amorceur suffisamment faible par rapport à l'agent de transfert ; la majorité des chaînes est ainsi dotée du groupement dithiocarboné à leur extrémité et le polymère isolé est réactivable en vue, notamment, de synthétiser des copolymères à blocs.

Pour ce faire, il est toutefois capital de respecter un ordre de séquençage, en commençant par la synthèse du bloc générant le groupement partant le plus stable, après l'étape de fragmentation (voir Schéma 5). Ainsi, pour la synthèse d'un copolymère à blocs à base d'unités méthacrylate de méthyle et styrène, il vaut mieux polymériser d'abord le méthacrylate de méthyle avant d'introduire le styrène.

La synthèse des agents de transfert réversible est parfois peu commode ; elle utilise des réactifs toxiques comme le disulfure de carbone ou l'iode. Par ailleurs, les bouts de chaînes dithiocarbonés sont à l'origine de la coloration des polymères préparés par RAFT/MADIX (rosâtre avec les dithioesters, jaunâtre avec les xanthates) et parfois de mauvaises odeurs des produits obtenus. Le traitement par une amine ou par un peroxyde pour transformer l'entité terminale thiocarbonyl thio en groupement thiol est néanmoins possible.

Conclusion et perspectives

L'idée de piéger momentanément les espèces radicalaires en croissance en les préservant de désactivations intempestives a permis, depuis vingt ans, le développement des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Les mécanismes intimes des différentes approches sont maintenant assez bien élucidés, même si des zones d'ombre subsistent pour certains systèmes. Aucune des tentatives proposées n'a, en revanche, permis de contrôler la stéréospécificité des processus radicalaires pour la formation de polymères iso- ou syndiotactiques. Certains conservent encore l'espoir de réaliser des progrès dans ce domaine, d'autres considèrent qu'une espèce purement radicalaire ne pourra jamais induire de stéréosélectivité.

Les trois principales méthodologies (ATRP, NMP, RAFT/MADIX) présentent chacune leurs propres potentiels mais aussi des inconvénients qui

limitent encore leur développement industriel. Suivant le matériau polymère ciblé, c'est à dire selon la nature des (co)monomères à (co)polymériser, la gamme de masses molaires visées, la topologie des chaînes, leur fonctionnalité, sans oublier le procédé à mettre en œuvre (masse, émulsion,...) telle approche peut s'avérer plus avantage qu'une autre. Il faut donc prendre en compte tous les paramètres à ajuster pour obtenir un succès total, d'où, en réalité, une certaine complexité des polymérisations radicalaires contrôlées. Le développement d'un agent de contrôle « universel » reste donc un défi à relever.

Les différentes techniques de PRC constituent aujourd'hui de formidables outils pour la conception de composés d'architecture et de composition diverses : macromolécules fonctionnalisées, copolymères à blocs, copolymères greffés, copolymères à gradient de composition, systèmes hybrides organiques/inorganiques, polymères hyperramifiés, polymères en étoile, brosses polymères,... constituent autant de structures pouvant être maintenant élaborées par PRC. De surcroît, ces méthodes sont compatibles avec d'autres modes de polymérisations, que ce soit en chaîne (ionique, métathèse) ou par étapes. Le croisement de technologies différentes a ainsi permis d'élargir la gamme des copolymères à blocs accessibles. A ce titre, le développement récent d'amorceurs « bi têtes », destinés à la copolymérisation simultanée (« en tandem ») de co-monomères suivant deux modes différents, symbolise bien le potentiel de ces nouveaux outils technologiques.

Seuls, quelques systèmes modèles ont permis d'établir une corrélation claire entre la structure moléculaire et les propriétés spécifiques des (co)polymères obtenus par PRC. De telles études sont néanmoins loin d'être systématiques et de nombreux tests d'applicabilités devraient être développés.

Les utilisations potentielles des produits de la PRC concernent essentiellement les copolymères à blocs, en raison de leur capacité à former des objets nanostructurés en solution ou à l'état solide. Parmi les utilisations envisagées, on peut citer l'encapsulation et le relargage de principes actifs, la croissance organisée de (bio)minéraux, la stabilisation de dispersion (cosmétologie, peintures, etc.), la modification des propriétés de surface (domaine des adhésifs), la microélectronique, etc.

Les possibilités de mise en œuvre des méthodologies de PRC en milieu aqueux homogène ou hétérogène pourraient par ailleurs satisfaire une exigence industrielle et sociétale, à savoir la mise au point de formulations « écologiques ». Il est, par conséquent, vraisemblable que de nombreuses spécialités chimiques incorporant des polymères issus de la PRC seront mis sur le marché dans un avenir très proche.

Références bibilographiques

1. M. Fontanille, Y. Gnanou *Chimie et Physico-chimie des Polymères* Ed. Dunod, Paris 2002.
2. T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1982,** *3*,127 & 133.
3. K. Matyjaszewski, *Handbook of Radical Polymerization* Ed K. Matyjaszewski & T. Davis, Wiley Interscience, New York **2002** *chap 8*, 361.
4. C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
5. K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
6. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
7. G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadune, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
8. D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, G. Bouhadir, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23.
9. D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929.
10. J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 2083.
11. Y. Gnanou, D. Taton, *Handbook of Radical Polymerization* Ed K. Matyjaszewski & T. Davis, Wiley Interscience, New York **2002**, *chap 14*, 775.
12. Y. Yutani, M. Tatemoto, M. *EP Patent* **1991,** *489370,A1*.
13. K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.-S.Wang, *Macromolecules* **1995,** *28,* 2093.
14. J. Krstina, G. Moad, E. Rizzardo, C. L. Winzor, C. T. Berge, M. Fryd, *Macromolecules* **1995,** *28,* 5381.
15. C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2003**, 41, 365.
16. S. Z. Zard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 672.

Voir aussi "*Polymérisation radicalaire contrôlée*" dans Nouvelles Tendances en Chimie des Polymères, éditée par la Commission Enseignement du GFP, Vol. 11, Chap. II, 1997, p. 57-90.

RECENTS APPORTS DE LA CHIMIE DE COORDINATION A LA CATALYSE DE POLYMERISATION DES DIENES CONJUGUES ET DES OLEFINES

Christophe BOISSON

Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation – CNRS/CPE, 43, bd du 11 novembre 1918 - Bât 308F - BP 2077 - 69616 Villeurbanne Cedex, *Tél.* : 33 (0)4 72 43 17 80 / *E-mail* : boisson@lcpp.cpe.fr

1. Introduction

Alors que la polymérisation stéréospécifique du butadiène est basée sur l'utilisation de composés métalliques solubles, la production des polyoléfines[†] par catalyse de polymérisation fait appel, depuis les années 50, aux catalyseurs conventionnels de type Ziegler-Natta et Phillips. Ces catalyseurs hétérogènes dont la préparation est parfaitement maîtrisée sont particulièrement efficaces pour la polymérisation de l'éthylène ou du propylène. Cependant, ils se caractérisent par l'existence de plusieurs espèces actives et il est difficile d'obtenir une description consensuelle du centre actif. En polymérisation d'une oléfine, l'utilisation d'un complexe de coordination conduisant à une seule espèce active (catalyseur monosite) permet de synthétiser un polymère mieux défini et donc d'améliorer les propriétés du matériau. Ceci explique l'engouement suscité par ces nouveaux catalyseurs et en particulier par les métallocènes du groupe 4. L' industrialisation récente des catalyseurs métallocènes ne s'est pas faite sans difficultés. Elle a été rendue possible grâce aux progrès réalisés dans le domaine de l'activation des complexes métalliques et de la préparation de catalyseurs solides monosites. Durant la dernière décennie les chimistes organométalliciens ont exploré de nouvelles structures de complexes métalliques. Ainsi, la gamme des catalyseurs de polymérisation des oléfines s'est considérablement élargie notamment vers les métaux de la droite de la classification périodique des éléments.

2. Polymérisation stéréospécifique des diènes conjugués (butadiène et isoprène)

C'est dans le domaine de la polymérisation des diènes conjugués en solution que la catalyse de coordination a connu ses premiers succès. Les diènes conjugués peuvent être polymérisés ou copolymérisés avec le styrène par voie anionique, par exemple par des organolithiens, ou par voie radicalaire. Mais l'utilisation de complexes de coordination a permis un contrôle de la régio- et de la stéréosélectivité de l'insertion du monomère à un niveau qui ne peut pas être atteint par ces autres techniques de polymérisation. L'élastomère le plus important économiquement est le polybutadiène 1,4-cis dont les propriétés sont identiques à celles du caoutchouc naturel (polyisoprène 1,4-cis) et qui est en particulier utilisé dans l'industrie pneumatique. Le polybutadiène 1,2 syndiotactique est une résine thermoplastique commerciale. La production de polyisoprènes 1,4-cis et 1,4-trans reste quant à elle limitée car le prix de revient du polymère de synthèse est trop élevé et ne permet pas actuellement de concurrencer les polymères naturels.

Les premiers systèmes catalytiques utilisés pour la polymérisation des diènes sont des catalyseurs Ziegler-Natta particuliers développés dès les années 50. Industriellement, ce sont des complexes de titane, de cobalt et de nickel qui sont mis en œuvre en association avec un alkylaluminium pour la production de polybutadiène 1,4-cis. Plus récemment des catalyseurs à base de lanthanides ont été développés. Parmi la série des lanthanides, le néodyme a donné les meilleurs résultats en terme d'activité et de stéréosélectivité.

Ces dernières années de nombreux catalyseurs stéréospécifiques de polymérisation du butadiène ont été préparés sans que cela bouleverse cette chimie étant donné l'efficacité des catalyseurs existants. Les catalyseurs les plus intéressants font appel à la synthèse de composés possédant des ligands de type η^3-allyle.[1] Il s'agit soit de catalyseurs bien définis comme par exemple les complexes de nickel $[Ni(\eta^3,\eta^2,\eta^2\text{-}C_{12}H_{19})][X]$ ($X = PF_6$, SbF_6, CF_3SO_3...) ou des précurseurs utilisés en association avec un acide de Lewis. Ces composés ont servi de modèle à l'étude du mécanisme de polymérisation du butadiène.

La démarche permettant la polymérisation stéréospécifique du butadiène a été étendue à la copolymérisation du styrène et du butadiène pour la synthèse de « SBR » à fort taux d'insertion 1,4-cis du butadiène. Des catalyseurs de polymérisation stéréospécifique du butadiène ont été utilisés dans ce but. Cependant, l'insertion du styrène s'accompagne d'une diminution de l'activité, des masses molaires et du taux d'insertion 1,4-cis du butadiène.

3. Polymérisation des oléfines

3.1. Métallocènes du groupe 4

Pendant de nombreuses années, les métallocènes (voir figure 1) ont fait l'objet d'études mécanistiques

[†] La production annuelle de polyoléfines atteint près de 100 millions de tonnes. Les procédés de polymérisation sont soit radicalaire (procédé haute température et haute pression) soit ils utilisent un catalyseur de polymérisation (80% des polyoléfines).

en polymérisation des oléfines de par le caractère unique et bien défini du site actif.

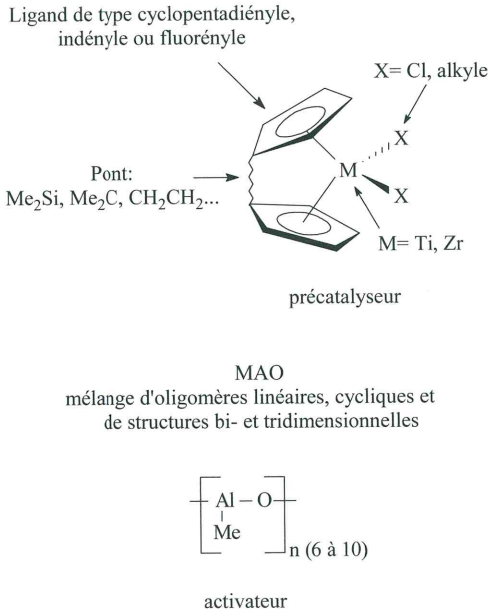


Figure 1. Complexes métallocènes et leur activateur

La découverte de leur activation par le méthylaluminoxane[2] a suscité un formidable engouement vers l'utilisation de la chimie de coordination dans le contrôle de la polymérisation des oléfines. En effet, les métallocènes se sont montrés à même de répondre aux exigences de sélectivité de ces réactions. Si ces exigences sont limitées dans le cas de l'homopolymérisation de l'éthylène, elles deviennent déterminantes en homo- ou copolymérisation des α-oléfines lorsque l'on cherche à atteindre les propriétés ultimes des matériaux.

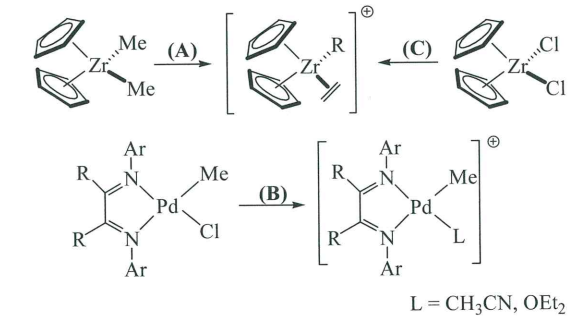
L'unicité du site actif de ces catalyseurs permet de contrôler la distribution des masses molaires mais surtout l'incorporation homogène du comonomère dans le cas d'une copolymérisation. En homopolymérisation des α-oléfines, apparaissent les problèmes de la régiosélectivité (carbone par lequel se lie le monomère au métal) et de la stéréosélectivité (positionnement du substituant de l'oléfine par rapport à la chaîne de polymère) de l'insertion du monomère. La découverte de catalyseurs métallocènes pour la polymérisation stéréospécifique des α-oléfines constitue la deuxième étape importante dans le développement de ces catalyseurs.[3] L'introduction de substitutants sur les ligands cyclopentadiényle permet un contrôle très fin de l'environnement stérique et électronique du métal et est la base du perfectionnement actuel de ces catalyseurs.

3.2 Au delà des métallocènes

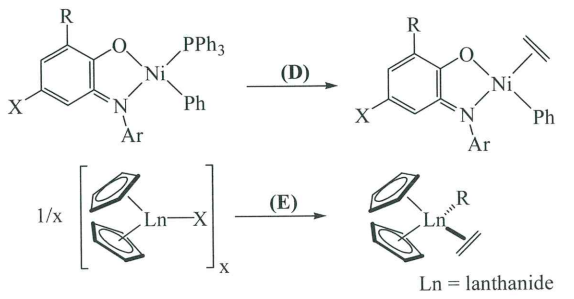
Devant la profusion de travaux concernant les catalyseurs de polymérisation des oléfines,[4] je me limiterai aux systèmes catalytiques les plus performants et représentatifs des recherches actuelles.

3.2.1 Quelles espèces pour la polymérisation des oléfines ?

Pour polymériser une oléfine par catalyse de polymérisation deux conditions sont nécessaires. La première concerne l'existence d'une liaison métal-carbone pour insérer l'oléfine et la seconde la présence d'une lacune de coordination en cis par rapport à cette liaison métal-carbone pour permettre la coordination de l'oléfine. De plus, les catalyseurs de polymérisation des oléfines sont des complexes déficients en électrons, pour la plupart des espèces à 14 électrons ou moins dans les couches périphériques.



(A) $[X][B(C_6F_5)_4]$ ($X=CPh_3$, $HNMe_2Ph$), $B(C_6F_5)_3$
(B) $[Na][B\{3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3\}_4]$, $AgSbF_6$, $AgBF_4$, $AgPF_6$
(C) MAO, AlR_3 + $[X][B(C_6F_5)_4]$



(D) $B(C_6F_5)_3$, $Ni(COD)_2$ (COD : cyclooctadiène)
(E) RLi, MgR_2, RLi + AlR_3

Remarque: le ligand Cp est généralement substitué

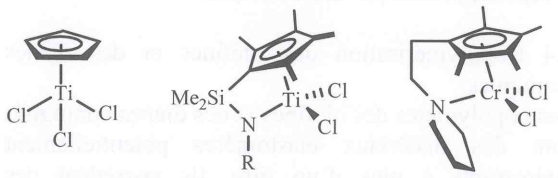
Figure 2. Illustration de l'activation de complexes métalliques par quelques exemples représentatifs. Hormis pour **(B)** (complexes isolés) les espèces actives sont formées *in situ*.

Il existe deux familles de catalyseurs:

a) Les catalyseurs dont l'espèce active est un cation ($[L_nM\text{-}R]^+$). L'activation de complexes alkyle a été décrite et permet une bonne représentation de la formation de l'espèce active. Des exemples sont donnés sur la figure 2 (équations **A** et **B**). Préférablement, l'alkylation et l'activation se feront en une seule étape (équation **C**).

b) Les catalyseurs neutres (L_nM-R) qui peuvent être préparés et utilisés tels quels en polymérisation. Certains composés sont isolés sous la forme d'un adduit. Il faut alors les activer en déplaçant la base coordinée sur le métal pour libérer une position de coordination (équation **D**). L'alkylation de précurseurs halogénés peut également être réalisée *in situ* (équation **E**). Ces catalyseurs neutres sont en général moins efficaces que les composés cationiques. Des réactions bimoléculaires sont à la base de leur désactivation.

3.2.1 Composés monocyclopentadiényle (figure 3)



(1) (2) (3)

Figure 3. Composés possédant un ligand cyclopentadiényle

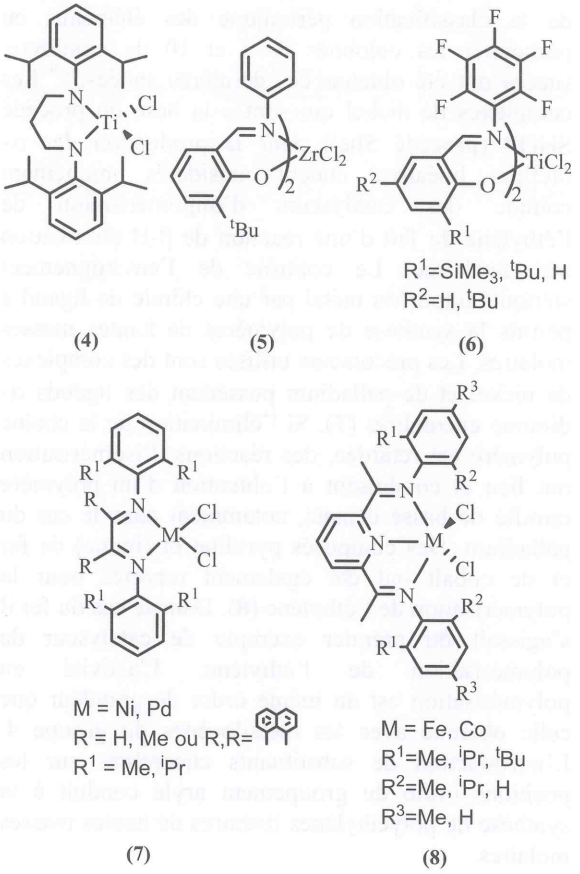
Ces catalyseurs sont dérivés des métallocènes. Le complexe $CpTiCl_3$ (**1**) activé par le MAO a permis la synthèse et la commercialisation d'un nouveau polymère, le polystyrène syndiotactique. Il s'agit d'un polymère très cristallin dont le point de fusion est d'environ 270°C.

Dans cette famille, les catalyseurs dits à géométrie contrainte (CGC, (**2**)) sont des complexes pontés du titane qui possèdent un ligand cyclopentadiényle et un ligand amido. Ils sont utilisés industriellement depuis 10 ans dans un procédé en solution et se caractérisent par leur excellente capacité à copolymériser les α-oléfines avec l'éthylène.[5]

La catalyse Phillips fait appel au dépôt d'oxyde de chrome sur silice ou silice alumine. Des homologues aux catalyseurs Phillips utilisent la réaction du chromocène avec la silice. Les catalyseurs Phillips représentent environ 20% de la production de polyéthylène. Le polyéthylène ainsi obtenu se caractérise par une densité élevée (PEMD/PEHD) et par la présence de ramifications longues qui, combinées à une distribution large des masses molaires, permet une excellente transformation du matériau. Cependant, très peu de recherches académiques sont consacrées à ces catalyseurs solides car il est difficile de les mettre en œuvre au laboratoire dans un procédé discontinu. L'étude de catalyseurs au chrome passe donc par la préparation de complexes métalliques. Parmi les catalyseurs développés, ce sont des complexes de la même famille que les CGC qui ont donné les meilleurs résultats en polymérisation des oléfines. Ces complexes de chrome (III) possèdent un ligand cyclopentadiényle en pont avec un ligand amine (**3**).[6]

3.2.2 Nouveaux catalyseurs monosites (figure 4)

Si on souhaite améliorer les propriétés des polyoléfines, il faut pouvoir contrôler les paramètres de la polymérisation (masses molaires, distribution des masses molaires, ...) mais aussi être capable d'insérer des monomères fonctionnels comme les dienes ou les monomères polaires. C'est pour ces raisons que les chimistes organométalliciens ont conçu de nouveaux ligands pour habiller les métaux de transition.



(4) (5) (6)

(7) (8)

Figure 4. Quelques exemples de complexes ne possédant pas de ligand cyclopentadiényle.

En ce qui concerne les métaux du groupe 4, des résultats intéressants ont été obtenus avec des composés diamidure. McConville reporte la polymérisation vivante (absence de réactions de transfert et de terminaison) de l'hexène dans le cas du complexe de titane (**4**).[7] Récemment Mitsui Chemicals a reporté la découverte de nouveaux catalyseurs basés sur des ligands chélates phénoxy-imine (catalyseurs FI). Cette nouvelle famille de catalyseurs (voir exemples sur figure 4 ; (**5**) et (**6**)) présente des caractéristiques exceptionnelles comme l'atteste le nombre de publications concernant ces systèmes parues ces deux dernières années.[8] Les composés du zirconium présentent des activités supérieures d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux métallocènes du groupe 4. Des

polyéthylènes et des copolymères éthylène/propylène d'ultra hautes masses molaires ont ainsi été préparés. Les catalyseurs FI du titane sont également très performants pour la polymérisation vivante de l'éthylène et du propylène et sont capables de produire des copolymères à blocs possédant des segments désordonnés ou cristallisables. Le fait remarquable de la polymérisation du propylène, en plus du caractère vivant de cette polymérisation, concerne l'obtention d'un polymère syndiotactique cristallin avec un point de fusion élevé.

Si on s'intéresse maintenant aux métaux de la droite de la classification périodique des éléments, en particulier les colonnes 8, 9 et 10 de nombreux succès ont été obtenus ces dernières années.[4, 9] Les complexes de nickel qui sont à la base du procédé SHOP (procédé Shell pour la production des α-oléfines linéaires) étaient considérés uniquement comme des catalyseurs d'oligomérisation de l'éthylène du fait d'une réaction de β-H élimination très favorisée. Le contrôle de l'environnement stérique autour du métal par une chimie de ligand a permis la synthèse de polymères de hautes masses molaires. Les précurseurs utilisés sont des complexes de nickel et de palladium possédant des ligands α-diimine encombrés (**7**). Si l'élimination de la chaîne polymère est retardée, des réactions d'isomérisation ont lieu et conduisent à l'obtention d'un polymère ramifié de basse densité, notamment dans le cas du palladium. Des composés pyridine bis(imine) de fer et de cobalt ont été également reportés pour la polymérisation de l'éthylène (**8**). Dans le cas du fer il s'agissait du premier exemple de catalyseur de polymérisation de l'éthylène. L'activité en polymérisation est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec les métallocènes du groupe 4. L'introduction de substituants encombrés sur les positions ortho du groupement aryle conduit à la synthèse de polyéthylènes linéaires de hautes masses molaires.

3.3 Polymérisation en milieu polaire

Les complexes des métaux de la droite de la classification périodique sont moins oxophiles que ceux des métaux du groupe 4. Cela leur confère une plus grande tolérance vis-à-vis des molécules polaires.

Cette caractéristique peut être mise à profit pour copolymériser l'éthylène avec des monomères polaires. Le Carilon est un nouveau polymère issu de cette chimie et commercialisé par Shell jusqu'en 2000. Il s'agit d'une polycétone obtenue par copolymérisation alternée de l'éthylène et du monoxyde de carbone avec des catalyseurs au palladium. Par ailleurs, l'obtention de polyoléfines fonctionnalisées ajoute des propriétés d'usage dans le domaine de l'adhésion et de la coloration du polymère. La copolymérisation des oléfines avec des monomères courants comme les acrylates et l'acétate de vinyle apparaît donc comme un objectif de première importance. Les catalyseurs α-diimine de palladium ont été utilisés pour copolymériser l'éthylène et le méthacrylate de méthyle. Le polymère obtenu est fortement ramifié et les unités acrylate sont essentiellement localisées en bout de ramifications. Plus récemment et pour la première fois des copolymères linéaires de l'éthylène et d'acrylates d'alkyles ont été synthétisés à partir d'un nouveau catalyseur au palladium.[10]

Au delà des polyoléfines fonctionnalisées, la polymérisation en milieu polaire notamment en présence d'eau est devenue possible. Les premiers latex de polyéthylène ont été obtenus indépendamment par deux équipes.[11]

3.4 Copolymérisation des oléfines et des diènes conjugués

Les copolymères des oléfines et des diènes conjugués sont des matériaux élastomères potentiellement intéressants à plus d'un titre. Ils possèdent des insaturations qui permettent leur réticulation. Leur miscibilité avec le caoutchouc polybutadiène va être supérieure à celle des EPDM et enfin, ils font appel à des monomères très bon marché. La limitation au développement de ces produits est liée à la différence des chimies de polymérisation de ces deux types de monomères. Les résultats anciens en catalyse Ziegler-Natta n'ont pas abouti à un développement industriel de ces produits. Des copolymères alternés ont été synthétisés avec des catalyseurs au vanadium, mais ceux-ci sont préparés et opèrent à des températures très basses. Les catalyseurs hétérogènes au titane conduisent à des copolymères avec une structure multiblocs et qui ont tendance à former des gels dès les faibles teneurs en butadiène. Parmi tous les nouveaux catalyseurs de polymérisation des oléfines développés ces dernières années, ce sont les métallocènes de lanthanides qui ont apporté les solutions les plus satisfaisantes.[12] On remarquera notamment l'utilisation du complexe ponté $[Me_2Si(Flu)_2]NdCl$ (Flu : ligand fluorényle) pour la synthèse de copolymères de l'éthylène et du butadiène présentant des motifs rigides cyclohexane dans la chaîne. Les motifs cyclohexane sont formés par une cyclisation intramoléculaire consécutive à une insertion 1,2 du butadiène.

3.5 Catalyseurs monosites supportés

Le développement de la chimie organométallique est nécessaire pour la synthèse de nouveaux polymères ou l'amélioration des propriétés des matériaux. Cependant elle n'est pas suffisante si l'on vise la préparation de nouvelles gammes de produits pour des grandes familles de polymères comme le polyéthylène (PEHD et PEBDL) et le polypropylène. En effet les procédés industriels de polymérisation des oléfines qui utilisent des catalyseurs conventionnels sont des procédés hétérogènes et nécessitent la mise en œuvre de catalyseurs solides. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de catalyseurs

métallocènes supportés.[13] Les préparations qui consistent à greffer le métal sur la surface soit directement soit par l'intermédiaire d'un ligand (en général un ligand cyclopentadiényle) se sont avérées décevantes. Les résultats les plus remarquables dans ce domaine concernent l'utilisation de supports activateurs. Le complexe est alors immobilisé sur la surface lors de son activation. Des silices imprégnées par du MAO ont été en particulier mises en œuvre et ont conduit à un développement industriel des métallocènes pour la production de polyéthylène et dans une moindre mesure de polypropylène isotactique.

3. Conclusion

La catalyse de coordination permet d'obtenir une polymérisation très stéréospécifique des dienes conjugués. Les défis actuels concernent la copolymérisation des dienes conjugués et des oléfines.

Dans le domaine de la polymérisation des oléfines les enjeux sont considérables étant donnés les tonnages annuels de ces polymères. L'apport de la chimie de coordination en catalyse de polymérisation est de deux ordres. Elle permet de préparer des polymères bien définis (site actif unique) mais également d'accéder à des polymères nouveaux. Du point de vu industriel, des polymères totalement nouveaux comme les polycétones, le polystyrène syndiotactique ou les élastomères éthylène/octène ont été produits mais aussi des nouvelles gammes de polymères au sein des familles traditionnelles des polyoléfines. Cependant si on considère ces derniers polymères, les parts de marché restent limitées. En effet, la production de polyéthylène par catalyse métallocène se situe entre 1 et 2 millions de tonnes par an ce qui représente environ 2% du marché de ce polymère. Dans le cas du polypropylène isotactique des difficultés subsistent, notamment pour atteindre les performances des catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels. Les seules applications sont les fibres avec une production annuelle de 100000 tonnes alors que la production globale de polypropylène isotactique est de 25 millions de tonnes.

Aujourd'hui les problèmes liés à l'industrialisation des catalyseurs métallocènes ont donc été résolus et la production de polymères issus de cette catalyse va progresser dans les prochaines années. Il sera également intéressant de suivre le développement des catalyseurs post-métallocènes. Les enjeux les plus importants concernent certainement la synthèse de polyoléfines fonctionnelles.

Références

(1) Taube, R.; Sylvester, G. Stereospecific Polymerisation of Butadiene or Isoprene, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Ed by Cornils, B.; Herrmann, W.A., VCH, Weinheim, Vol. 1, **1996**, p. 280.

(2) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.

(3) Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.H.; Wild, F.R.W.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507 ; Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.

(4) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.

(5) McKnight, A.L.; Waymouth, R.M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.

(6) Döhring, A.; Ghöre, J.; Jolly, P.W.; Kryger, B.; Rust, J.; Verhovnik, G.P.J. *Organometallics* **2000**, *19*, 388.

(7) Scollard, J.D.; McConville, D.H.; Vittal, J.J.; Payne, N.C. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1998**, *128*, 201.

(8) Par exemple voir : Saito, J.; Mitani, M.; Onda, M.; Mohri, J.-I.; Ishii, S.-I.; Yoshida, Y.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Matsugi, T.; Kojoh, S.-I.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1072 ; Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitaburu, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847 ; Mitani, M.; Mohri, J.-I.; Yoshida, Y.; Saito, J.; Ishii, S.-I.; Tsuru, K.; Matsui, S.; Furuyama, R.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kojoh, S.-I.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. . *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3327 ; Ishii, S.-I.; Saito, J.; Matsuura, S.; Suzuki, Y.; Furuyama, R.; Mitani, M.; Nakano, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 693.

(9) Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

(10) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R.I. *Chem. Commun.* **2002**, 744.

(11) Soula, R.; Novat, C.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2022 ; Bauers, F.M.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3020.

(12) Barbotin, F.; Monteil, V.; Llauro, M.F.; Boisson, C.; Spitz, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8521 ; Llauro, M.F.; Monnet, C.; Barbotin, F.; Monteil, V.; Spitz, R.; Boisson, C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6304.

(13) Ribeiro, M.R.; Deffieux, A.; Portela, M.P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224 ; Hlatky, G.G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.

Voir aussi "*Polymérisation des oléfines par les métallocènes*" dans Nouvelles Tendances en Chimie des Polymères, éditée par la Commission Enseignement du GFP, Vol. 11, Chap. VI, 1997, p.195-225.

Le Prix 2002 de la Division Polymères commune SFC/GFP a été décerné conjointement à
Henri Cramail, 38 ans, professeur au Lab. Chimie des Polymères Organiques à l'ENSCPB Bordeaux
- domaine de la polymérisation par coordination (métallocènes) des oléfines ***(Bulletin 94)***
- étude des phénomènes physico-chimiques qui gouvernent le fractionnement des chaînes polymères
Costantino Creton, 40 ans, Directeur du Lab. de physico-chimie des polymères à l'ESPCI Paris
- étude des propriétés mécaniques des interfacaces polymères ***(Bulletin 95)***

****

Polymérisations par étapes en milieux dispersés : élaboration de nouveaux matériaux polyuréthane à structure cœur-écorce.

Henri Cramail, Professeur, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCPB-Université Bordeaux-1, 16, Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex - cramail@enscpb.fr - Tél. 05 56 84 62 54

Introduction

Les "polycondensations" et "polyadditions", ainsi désignées par Carothers, sont parmi les plus anciennes méthodes de synthèse connues et exploitées en chimie macromoléculaire. Ces méthodes se caractérisent par une cinétique réactionnelle particulière liée au processus de croissance des chaînes par réactions entre molécules de tout degré de polymérisation. Les matériaux élaborés selon cette voie se rencontrent principalement sous la forme de fibres de haute résistance mécanique (polyesters, polyamides, ...), de thermoplastiques présentant une grande résistance au choc (polycarbonates, ...) et à la dégradation thermique [polyimides, polyéthers aromatiques, poly(aryl éther cétone)s, ...] ainsi que de réseaux tridimensionnels couramment appelés "thermodurs" (polyesters insaturés, polymères phénoliques, aminoplastes, polyuréthanes, polyépoxydes...).

C'est avec l'objectif de développer de nouvelles applications pour ces matériaux performants et de faciliter leur mise en œuvre souvent délicate, que nous avons récemment entrepris une étude de leur élaboration selon un procédé hétérogène en dispersion. La préparation de "latex" organiques ou aqueux de "polycondensats" peut en effet ouvrir de nouvelles perspectives d'applications originales pour ces matériaux dans des domaines tels ceux des revêtements, des adhésifs, des supports pour la chromatographie, de la catalyse, de l'optoélectronique, etc..

Si les données de la littérature sont très fournies quant aux polymérisations radicalaires en milieu hétérogène, il existe beaucoup moins d'études académiques sur la préparation en milieu dispersé de matériaux obtenus par polyaddition ou polycondensation. A titre d'exemples et de façon non exhaustive, nous pouvons néanmoins citer quelques travaux qui se rapportent à la synthèse de polyesters[1)] et de polyamides[2)] en émulsion, de polyesters[3)], de polymères phénoliques[4)] et de polyuréthanes[5)] en suspension, de polyesters[6)], de polyuréthanes[7)] et de polysiloxanes[8)] en dispersion et, plus récemment, de polyuréthanes[9)] et de polyépoxydes[10)] en mini-émulsion. Beaucoup de ces travaux sont relativement anciens et ont fait l'objet de dépôts de brevets, montrant l'intérêt économique que peut présenter l'élaboration de ces matériaux sous la forme de particules. De façon quasi systématique, la préparation de particules selon ces techniques implique l'utilisation d'agents stabilisants de la dispersion - de type ionique et/ou stérique -, le plus souvent commerciaux. Une voie permettant de donner une valeur ajoutée aux matériaux ainsi élaborés et d'ouvrir de nouvelles perspectives en termes d'application, consiste à synthétiser des polymères réactifs spécifiques (macromonomères) qui joueront le rôle d'agents stabilisants par effet stérique au cours du processus de synthèse et resteront liés de façon covalente au cœur de la particule. Celle-ci présentera alors une structure de type cœur-écorce, aux propriétés originales et ajustables. C'est la démarche que nous avons choisie en nous intéressant, dans un premier temps, à la famille des polyuréthanes (PUR). Pour atteindre cet objectif, nous avons testé comme macromonomères, une série d'agents stabilisants polymères de type ω-$(OH)_x$-poly(acrylate *de n*-butyle) (PBA), -polystyrène (PS), -polydiméthyl-siloxane (PDMS) ou -polybutadiène (PBut) (x = 1 ou 2), de masse molaire comprise entre 1500 et 15000 $g.mol^{-1}$, pour la copolymérisation avec l'éthylène glycol (EG) et le toluène-2,4-diisocyanate (TDI) sélectionnés comme monomères modèles, en dispersion dans le cyclohexane à 60°C.[11-15)]

Caractéristiques générales

A l'exception des PDMS-OH, nous avons synthétisé tous les agents stabilisants réactifs utilisés pour élaborer les latex de polyuréthane, par polymérisation anionique "vivante" et par polymérisation

radicalaire contrôlée par transfert d'atome (PRTA), afin de garantir un bon contrôle de leur taille et de leur fonctionnalité. Une liste complète de ceux-ci est donnée dans le Tableau 1 en même temps que leur paramètre de solubilité (δ, $MPa^{1/2}$) – à comparer à celui du cyclohexane choisi comme phase dispersante - ; il s'agit d'une donnée essentielle eu égard à la technique employée qui implique une maîtrise de la phase de nucléation (précipitation "contrôlée") des particules et une stabilité du latex dans le temps.

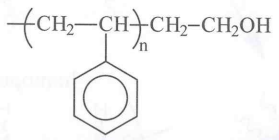
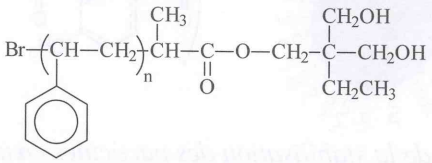
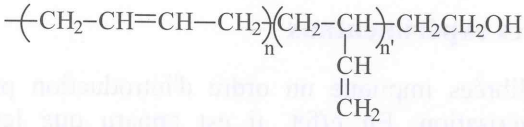
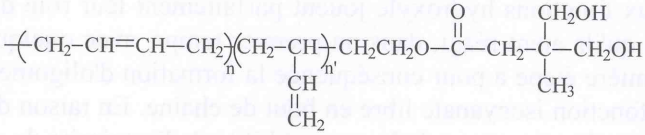
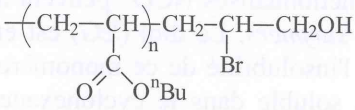
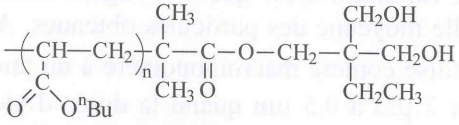
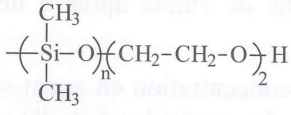
Agent stabilisant réactif (macromonomère)		Méthode de synthèse	Paramètre de solubilité δ $(MPa)^{1/2}$
PS-OH		anionique [11], [12]	18,6
$PS-(OH)_2$		anionique [15]	18,6
PBut-OH		anionique [15]	17,2
$PBut-(OH)_2$		anionique [15]	17,2
PBA-OH		PRTA [11],[14]	20,4
$PBA-(OH)_2$		PRTA [14]	20,4
PDMS-OH		commercial	7,4
cyclohexane			16,8

Tableau 1 : *Liste des agents stabilisants réactifs utilisés pour la préparation, en milieu dispersé, de particules de polyuréthane.*

La formation et la stabilisation des particules en croissance tiennent à l'aptitude de ces agents polymères à réagir efficacement avec les monomères concernés (EG et TDI) et à empêcher une précipitation incontrôlée des chaînes de polyuréthane. Selon la fonctionnalité (x = 1 ou 2) de ces agents, des copolymères à blocs ou greffés se forment au cours de la polymérisation (majoritairement au début de celle-ci comme discuté plus loin) donnant sa structure cœur-écorce à la particule (voir Schéma 1). L'influence de la concentration et des caractéristiques chimiques et moléculaires de ces agents stabilisants ainsi que celle d'autres paramètres (ordre d'introduction des réactifs, etc…) sur la taille des particules obtenues, seront discutées par la suite.

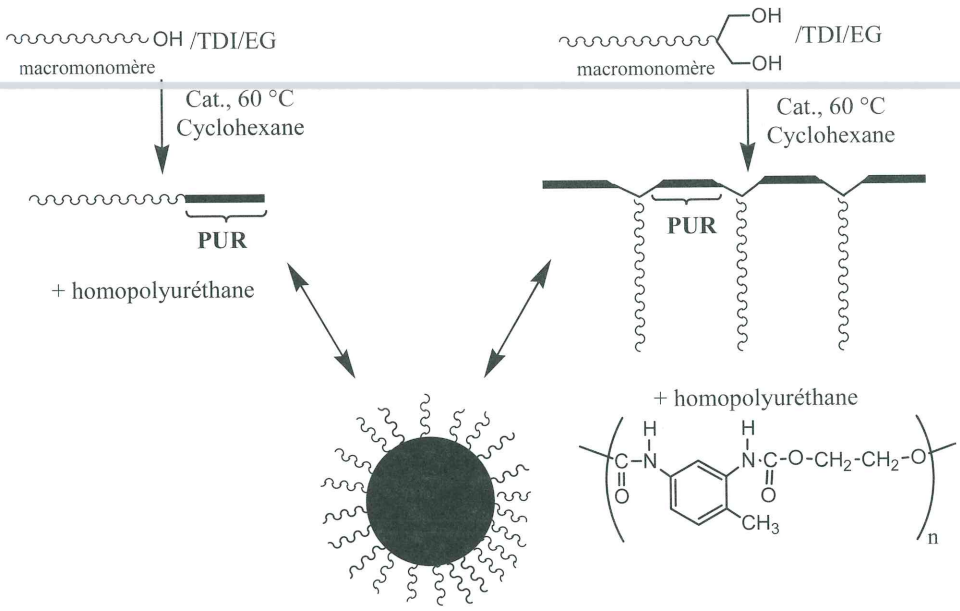


Schéma 1 : *Principe de la formation et de la stabilisation des particules cœur-écorce*

Influence de différents paramètres expérimentaux

L'obtention de particules calibrées implique un ordre d'introduction précis des différents réactifs dans le réacteur de polymérisation. En effet, il est apparu que les macromonomères fonctionnalisés par une ou deux fonctions hydroxyle jouent parfaitement leur rôle d'agent stabilisant de la dispersion à la condition qu'ils aient réagi, dans un premier temps, avec quelques molécules du di-isocyanate (TDI). Cette première étape a pour conséquence la formation d'oligomères porteurs d'un premier lien uréthane et d'une fonction isocyanate libre en bout de chaîne. En raison de la solubilité de la chaîne principale dans la phase dispersante et de la compatibilité de l'extrémité de chaîne seulement avec la phase réactive, ces oligomères "fonctionnalisés NCO" peuvent alors se comporter comme de réels tensio-actifs réactifs, encore appelés *surfmers*. Le diol (EG) est ensuite additionné provoquant l'apparition d'un milieu turbide du fait de l'insolubilité de ce monomère et des chaînes polyuréthane dans le cyclohexane. Le monomère TDI, soluble dans le cyclohexane, est ensuite ajouté goutte à goutte pendant des périodes de temps variables. Quel que soit l'agent stabilisant employé, la durée d'addition du TDI a un effet sur la taille moyenne des particules obtenues. A titre d'exemple, dans le cas de PS-OH ($\overline{M}_n = 2100$ g/mole) utilisé comme macromonomère à un taux de 10 % massique, la taille moyenne des particules passe de 2 µm à 0,5 µm quand la durée d'addition du TDI croît de 1 heure à 6 heures. En outre, des études cinétiques de la polymérisation ont clairement montré que le degré d'avancement de la réaction est proche de l'unité après 6 heures de réaction dans de telles conditions expérimentales.

Nous avons ainsi étudié l'effet de la concentration en agent stabilisant monofonctionnel (Pol-OH) sur la capacité de ces systèmes à générer des particules de taille contrôlée et des latex stables dans le temps. Comme illustré dans la Figure 2, une diminution sensible de la taille des particules est observée avec une augmentation de la concentration en agent stabilisant. Ce phénomène, en accord avec les données de la littérature, s'explique par un accroissement de la surface de recouvrement des premiers nucléi - constitués des chaînes de polyuréthane qui précipitent et s'agrègent – avec la concentration en agent stabilisant. Il est également intéressant de constater que la variation de la taille des particules avec la concentration en *surfmer* dépend fortement de la nature chimique de ce dernier. Alors que la taille des particules de polyuréthane est très sensible à la concentration en PBut-OH, elle est totalement indifférente à celle en PDMS-OH. Ces différences de comportement, même si elles ne sont pas complètement expliquées à ce jour, sont à relier aux différences de solubilité des chaînes formées dans chacun de ces cas. Ce point est repris plus loin dans la discussion.

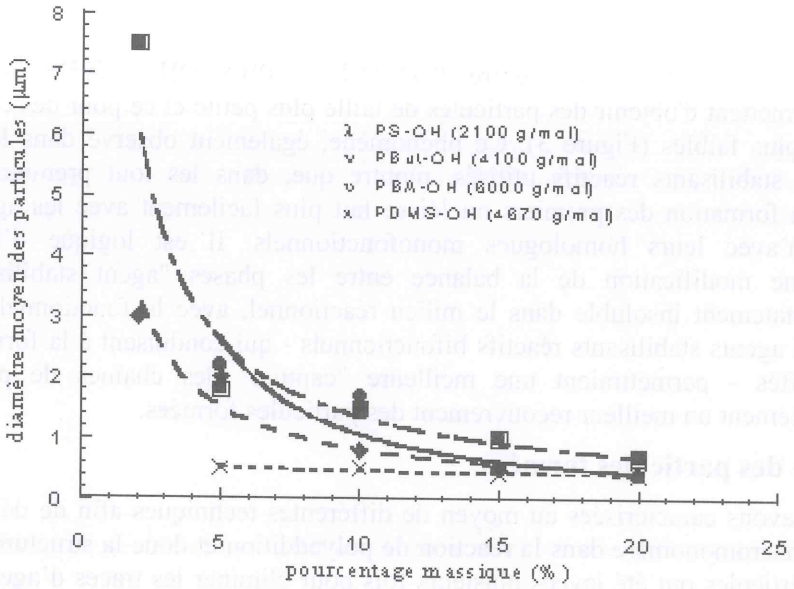


Figure 2 : *Effet de la concentration en agent stabilisant réactif monofonctionnel sur la taille des particules de PUR élaborées en dispersion dans le cyclohexane.*

L'effet de la taille (masse molaire) de l'agent stabilisant sur la formation des particules de polyuréthane est également un paramètre déterminant. Le domaine de taille requis pour contrôler l'étape de nucléation et ainsi éviter la coagulation des particules en croissance, est relativement étroit ; il est intimement lié à la nature chimique (et donc à la solubilité) des agents réactifs utilisés. A titre d'exemple, une stabilisation efficace des latex de polyuréthane est obtenue en présence de PS-OH, uniquement lorsque ce dernier est de $\overline{DP}_n$ compris entre 20 et 40 alors que les degrés de polymérisation idoines sont compris entre 40 à 200 dans le cas de PBA-OH. En dehors de ces "fenêtres", un phénomène de coagulation est observé dans les conditions expérimentales fixées. Ce résultat montre bien le compromis à trouver en termes de taille et de solubilité de l'agent stabilisant utilisé pour permettre un recouvrement parfait de chaque particule et assurer entre elles une répulsion stérique nécessaire à la formation et à la stabilité temporelle du latex formé.

La fonctionnalité du *surfmer* est également un paramètre clé dans la formation du latex et dans sa stabilité temporelle. En effet, la formation au cours de la polymérisation de copolymères à blocs ou greffés selon la fonctionnalité (1 ou 2) de l'agent stabilisant change notablement les conditions de nucléation.

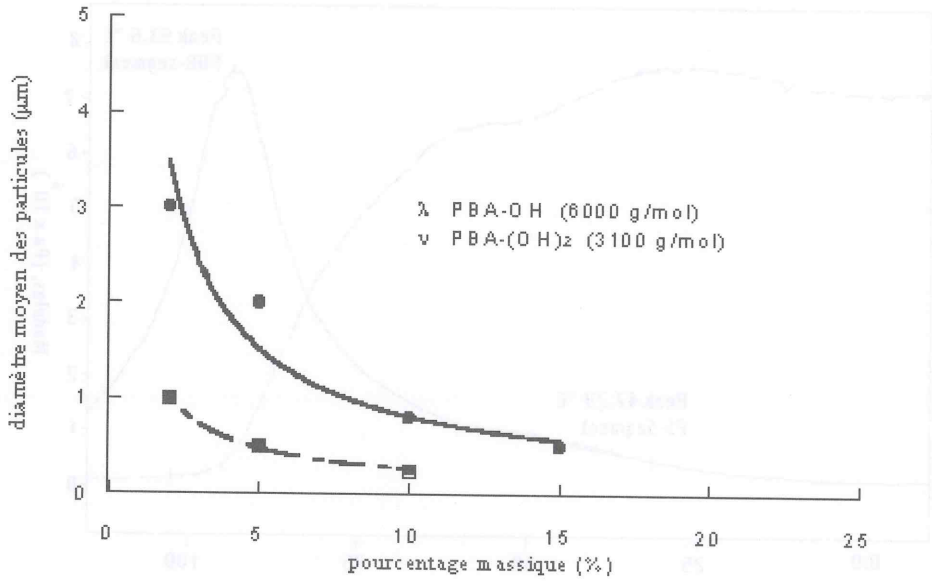


Figure 3 : *Influence de la fonctionnalité de l'agent stabilisant sur la taille des particules de PUR élaborées en dispersion dans le cyclohexane.*

Une comparaison du comportement entre PBA-OH et PBA-$(OH)_2$ révèle que les *surfmers* bifonctionnels permettent d'obtenir des particules de taille plus petite et ce pour des concentrations en agent stabilisant plus faibles (Figure 3). Ce phénomène, également observé dans le cas des autres familles d'agents stabilisants réactifs utilisés, montre que, dans les tout premiers instants de la polymérisation, la formation des premiers nucléi se fait plus facilement avec les agents stabilisants bifonctionnels qu'avec leurs homologues monofonctionnels. Il est logique d'interpréter cette différence par une modification de la balance entre les phases "agent stabilisant" soluble et "polyuréthane" totalement insoluble dans le milieu réactionnel, avec la fonctionnalité des *surfmers* utilisés. Ainsi, les agents stabilisants réactifs bifonctionnels - qui conduisent à la formation *in situ* de copolymères greffés - permettraient une meilleure "capture" des chaînes de polyuréthane qui précipitent et finalement un meilleur recouvrement des particules formées.

Caractérisation des particules formées

Nous les avons caractérisées au moyen de différentes techniques afin de démontrer la réelle participation du macromonomère dans la réaction de polyaddition et donc la structure cœur-écorce de ces objets. Les particules ont été lavées plusieurs fois pour éliminer les traces d'agent stabilisant qui n'aurait pas réagi et serait seulement adsorbé à leur surface, puis totalement dissoutes dans le DMSO, autorisant une caractérisation par RMN des chaînes. Cette analyse montre sans ambiguïté la présence de l'agent stabilisant. La mesure des rapports d'intégration entre les différents signaux nous a permis d'évaluer le pourcentage massique de chaque phase et donc de calculer l'efficacité de la réaction du greffage chimique du *surfmer*. Il apparaît qu'en moyenne 90% du macromonomère introduit dans le réacteur est réellement lié chimiquement à la phase de polyuréthane. Une corrélation entre les caractérisations des particules par RMN et microscopie électronique à transmission (TEM) nous a permis d'estimer à 1,2 ± 0,2 nm^2, la surface occupée par greffon PBA sur une particule de polyuréthane de 1 µm de diamètre.

Nous avons également effectué une caractérisation par SEC à partir de solutions dans le DMF. Les chromatogrammes montrent des distributions multimodales et des masses molaires moyennes, estimées sur la base d'un calibrage réalisé avec des étalons de polystyrène, qui sont comprises entre 5000 et 8000 g/mol quelle que soit la taille des particules obtenues. Ces valeurs, relativement peu élevées, traduisent la présence, au sein des particules, d'oligomères de polyuréthane à côté des copolymères à blocs ou greffés selon les cas. Enfin, notons que les masses molaires moyennes expérimentales sont en accord avec le rapport initial entre fonctions isocyanate et alcool ([NCO]/[OH] = 1,15). Nous ne le développerons pas ici mais il est possible d'ajouter aux monomères bifonctionnels de départ (EG et TDI) des alcools ou isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2, qui conduisent à des particules cœur-écorce avec une phase de polyuréthane centrale réticulée ou fortement ramifiée.

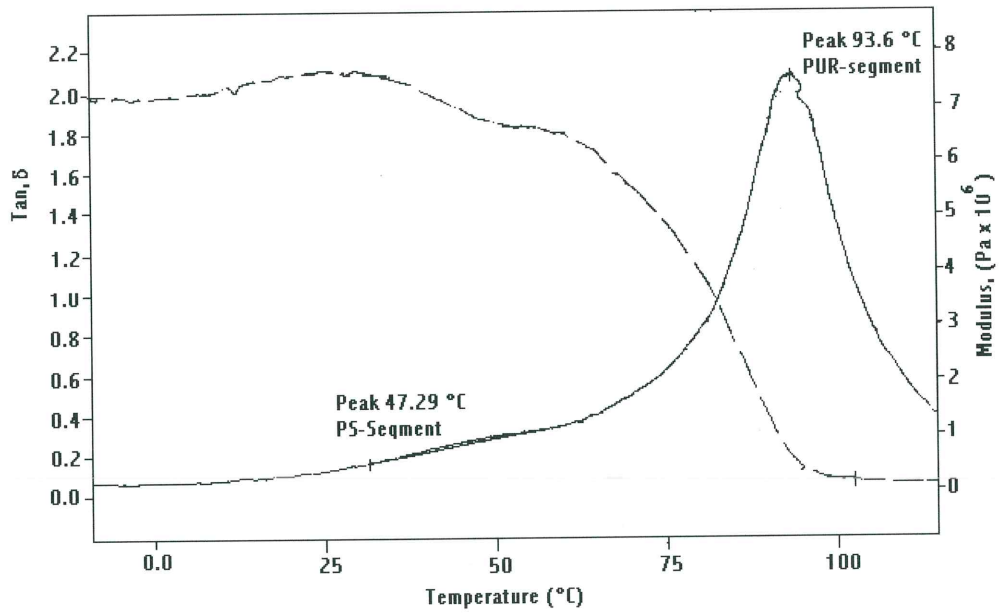
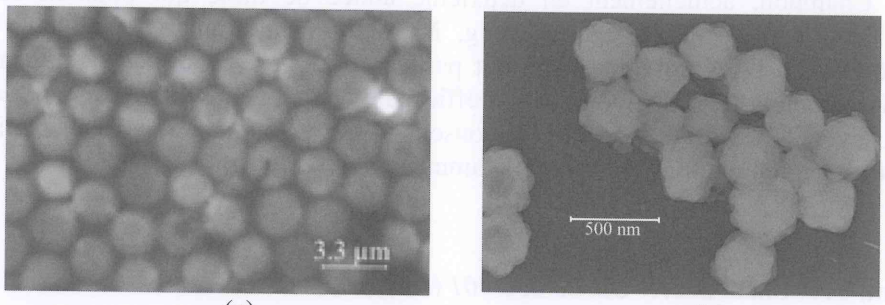


Figure 4 : *Analyse mécanique dynamique (DMA) des particules cœur-écorce PUR-PS*

L'analyse mécanique dynamique des particules que nous avons effectuée, révèle dans tous les cas l'existence de deux phases distinctes (le cœur et l'écorce). Une illustration de cette analyse sur des particules de polyuréthane possédant une écorce de polystyrène est donnée Figure 4. Cette figure fait état d'une première transition vitreuse aux alentours de 50 °C attribuée à la phase de polystyrène (valeur en relation avec la masse molaire très faible des chaînes PS) et d'une seconde transition principale, observée vers 90 °C, relative à la phase de polyuréthane, plus rigide.

Modification chimique des particules

Le caractère contrôlé de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome des monomères acryliques, nous a permis de préparer des copolymères à blocs de type P*t*BA-b-P*n*BA-OH de composition variable. Nous les avons utilisés comme agents stabilisants réactifs pour la préparation de particules de polyuréthane selon le procédé décrit précédemment. La transformation des unités acrylate de tert-butyle situées à la périphérie des particules, en motifs acide acrylique après traitement du latex par l'acide trifluoro-acétique, autorise une redispersion des particules de polyuréthane en phase aqueuse. Une micrographie électronique à transmission, des latex organique et aqueux, est montrée Figure 5, qui fait apparaître l'homogénéité en taille des particules formées, même après modification chimique de leur surface.



(a) (b)

Figure 5 : *Micrographie TEM (négatifs) des particules de PUR obtenues à partir de (a) PnBA(OH)$_2$ et de (b) PtBA-b-PnBA-OH (particules redispersées dans l'eau après modification chimique des unités acrylate de tertiobutyle en acide acrylique)*

Filmification et analyse des propriétés adhésives

Nous avons réalisé des films à partir des latex obtenus en présence d'agents stabilisants de type acrylique. Des substrats de différente nature (verre, aluminium, PET) ont été employés afin de déterminer les propriétés thermodynamiques de surface de ces films et d'évaluer leur propriété de tack. Après évaporation du solvant, les particules s'agrègent pour former des réseaux hexagonaux de type "nid d'abeilles", comme illustré sur la Figure 5. Les valeurs d'angle de contact et de tack, obtenues sur ces films à température ambiante, sont comparables à celles obtenues sur des films de la seule écorce [poly(acrylate de n-butyle)]. Le tack augmente avec la masse molaire moyenne du poly(acrylate de n-butyle) utilisé comme agent stabilisant et donc avec l'épaisseur de l'écorce de la particule. En revanche, nous observons un comportement typique d'un polyuréthane (absence de tack) après chauffage au-delà de la transition de phase de ce dernier, en raison d'un phénomène de coalescence des particules qui constituent le film. Des investigations dans ce domaine d'application, pour ce type de matériaux, sont toujours en cours.

Conclusion et nouvelles perspectives

Les premiers résultats présentés dans cet article montrent tout le potentiel de la technique de polymérisation pour accéder à des matériaux nouveaux et originaux issus des polymérisations par étapes. Un approfondissement du processus de formation et de croissance des particules, utilisant la technique de diffusion de la lumière couplée à l'analyse par microscopie, est actuellement en cours. A côté des premières applications potentielles dans le domaine des adhésifs, d'autres domaines d'utilisation sont à l'étude comme, par exemple, celui de l'emploi de ces particules de taille et de composition ajustables, pour améliorer le renfort aux chocs de matériaux réticulés.

Cette technique d'élaboration de matériaux originaux est aujourd'hui étendue à d'autres familles de polycondensats, avec des objectifs finalisés. La conception d'agents stabilisants réactifs - de nature chimique, taille et fonctionnalité ajustées - permet d'entrevoir des perspectives intéressantes

pour ces matériaux dans le domaine de l'optoélectronique, par exemple. Des premiers travaux, en collaboration avec des spécialistes du domaine, sont en cours.

Enfin, il nous a semblé particulièrement intéressant d'envisager l'utilisation du CO_2 à l'état de fluide supercritique comme phase dispersante pour la synthèse de tels matériaux. Parmi tous les agents stabilisants réactifs présentés dans le Tableau 1, seul PDMS-OH, soluble dans le CO_2 est, *a priori*, utilisable. Les premiers essais que nous avons réalisés avec cet agent stabilisant réactif dans ce milieu de polymérisation très spécifique, montrent la possibilité d'élaborer des particules cœur-écorce de type PUR-PDMS. L'influence des différents paramètres (pression, température, etc...) sur le processus de formation des particules et sur leur homogénéité en taille est actuellement à l'étude. Ce procédé de synthèse nous semble très prometteur tant du point de vue des propriétés spécifiques des particules élaborées, que de celui des conditions expérimentales - plus respectueuses de l'environnement - que cette technique fait intervenir.

Remerciements

Sont remerciés pour leur participation à ce travail :
Bindushree Radhakrishnan qui a initié et développé l'essentiel de ce travail au cours de sa thèse (1999-2002), Pierre Chambon, actuellement en deuxième année de thèse qui poursuit cette étude et développe la "voie CO_2", Delphine Chan-Seng, Marc Froment, Maude Le Hellaye et Anne de Cuendias, étudiants du DEA polymères qui ont participé ou participent au développement de cette thématique, Eric Cloutet (CR1-CNRS) pour son efficace travail, au quotidien, de co-encadrant, Daniel Taton (MdC-Université Bordeaux-1), pour les conseils avisés en matière de PRTA et Eric Papon (Pr-ENSCPB), pour les collaborations engagées, notamment dans le domaine des adhésifs.

Références

1) J. C. Saam, Y. J. Chou, *Brevet US, 05 856 401* (1982)
2) (a) P. W. Morgan, *J. Macromol. Sci., A15, 683* (1981)
(b) V.V. Korshak, V.A. Vasnev, *Comprehensive Polymer Sci., Vol5, Chap; 11, 167* (1989)
3) K. E. J. Barrett, *Dispersion polymerization in organic media, Wiley interscience*, NY (1975)
4) (a) T. R. Jones, S. W. Chow, G. L. Brode, *Chemtech, 678* (1983)
(b) G. L. Brode, *J. Macromol. Sci., Reviews, 22 (5-7), 895* (1985)
5) (a) D. Dieterich, *Angew. Makromol. Chem., 98, 133* (1981)
(b) K. Kanetani, *Kokai Koho Brevet JP 0,206,519 ; CA 113/79237r* (1990)
(c) L. S. Ramanathan, P. G. Shukla, S. Sivaram, *Pure and Appl. Chem., 70-6, 1295* (1998)
(d) L. S. Ramanathan, S. Sivaram, *Brevet* US, 6,022,930 (2000)
6) (a) E. G. Duelle, H. R. Thomas, *Brevets GB, 1,095,931 et 1,095,932* (1967)
(b) Rohm and haas, *Brevet Anglais, 1,151,518* (1969)
7) (a) Mobay Chemicals Co., *Brevet US, 3214411* (1965)
(b) G. K. Hoeschele, *Brevet D, 2,556, 945* (1974)
(c) N. B. Graham, J. Mao, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspaects 118, 211* (1996)
(d) L. S. Ramanathan, K. G. Raut, S. R. Srinivasam, S. Sivaram, *Brevet US, 6,239,213 B1* (2001)
(e) D. M. Knauss, S. L. Clark, *Polymer Preprints, 43(1)* (2002)
(f) L. S. Ramanathan, D. Baskaran, P. G. Shukla, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys., 203, 998* (2002)
8) K. L. Alder, D.C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1, 131* (1998)
9) F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 39, 2520* (2001)
10) K. Landfester, F. Tiarks, HP Hentze, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys., 201* (2000)
11) E. Cloutet, B. Radhakrishnan, H. Cramail, *Polym. Int. 51, 978-985* (2002)
12) B. Radhakrishnan, E. Cloutet, H. Cramail, *Colloids & Polym. Sci. 280, 1122-1130* (2002)
13) B. Radhakrishnan, E. Cloutet, H. Cramail, *Polymer Preprints, 43(2), 55* (2002)
14) B. Radhakrishnan, P. Chambon, E. Cloutet, H. Cramail, *Colloids & Polym. Sci.*, ASAP sous presse (2003)
15) B. Radhakrishnan, E. Cloutet, H. Cramail, *Macromol. Chem. Phys. (soumis)*

COMPTE RENDU DE L'ASSEMBLEE GENERALE ORDINAIRE DU GFP

qui s'est tenue à Tours le mardi, 22 octobre 2002

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

1. Approbation du procès verbal de l'Assemblée Générale du 28 novembre 2001

Le procès verbal de l'Assemblée Générale qui s'est tenue à Bordeaux le 28 novembre 2001, a été publié dans le numéro 91 du Bulletin « Actualités GFP ». Aucune modification n'étant demandée, ce procès verbal est adopté à l'unanimité.

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

Cinq postes d'Administrateurs sont à pourvoir. MM. J.Y. Cavaillé, A. Deffieux, et J.-J. Lebrun terminent leur second mandat et ne sont donc pas rééligibles. MM. C. Mathis et B. Testard, qui arrivent au terme de leur premier mandat, sont rééligibles. Les personnes suivantes ont posé leur candidature : MM. E. Cloutet, A. Crespy, C. Mathis, A. Momtaz, et B. Testard. Les candidats se présentent et décrivent brièvement leur activité.

Trois scrutateurs (Melle A. Jonquières, MM. L. Auvray, D. Lebouvier) sont désignés dans la salle et le vote a lieu à bulletins secrets. Le nombre total de votants est de 194 (dont 77 votes par correspondance). Les résultats sont : C. Mathis 189, A. Momtaz 188, A. Crespy 183, E. Cloutet 182, et B. Testard 180. **Les 5 candidats sont élus.**

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

Le rapport du Président s'articule en six points.

a - Particularité du Colloque National 2002 et de cette Assemblée Générale

Le Colloque National 2002 du GFP étant inclus dans le cadre d'un grand Colloque Matériaux, son organisation a largement échappé au GFP et ceci a posé quelques problèmes pour la préparation de l'Assemblée Générale. Parmi les points négatifs on peut relever le prix d'inscription au colloque très supérieur au coût habituel, le choix de la date trop proche de la fin de l'exercice annuel (31 septembre), pas de présentations sur les activités du GFP au cours du colloque, manque de convivialité (pas de banquet)... Cependant, les avantages qu'offre cette participation à un grand colloque Matériaux l'emportent. En effet, elle montre la place importante qu'occupent les matériaux polymères et permet une participation élargie des "polymèristes". Ceci est d'autant plus vrai que deux autres colloques traitaient également des polymères. Le Président profite de l'occasion pour remercier les organisateurs. Une réflexion semble cependant souhaitable sur l'opportunité de reconduire cette expérience et d'une manière plus générale sur la place des polymères dans les grands colloques.

b – Structure du GFP

Le Président souhaite que soit abordé dans la discussion tout ce qui concerne les actions du GFP :

- les moyens de communication - site Internet (qui s'enrichit), Bulletin (avec un éditeur tournant), annuaire "papier" (peut-être le dernier), SVP-polymères (qui se met en place)…
- le travail régulier et très riche de la Commission Enseignement
- le rôle nouveau que développe le GFP grâce à l'activité de la V2P
- l'action des Sections Régionales qui doivent affirmer leur rôle de lieu de rencontre, d'organisation, de renouvellement et de rajeunissement au contact des laboratoires.

Tous ces points constituent la vie de l'association et il est nécessaire en permanence de réfléchir et de travailler à leur amélioration. Ce fond reste la base et la force sans laquelle le GFP ne saurait remplir ses objectifs ni envisager de nouveaux projets.

c – Les défis

Nous entrons dans une période de fort renouvellement des personnels du CNRS et de l'Université. C'est une raison supplémentaire pour que le GFP donne toute leur place aux jeunes.

En parallèle, il devient de plus en plus difficile d'attirer les meilleurs étudiants vers les disciplines et les carrières scientifiques, techniques ou technologiques. La mauvaise image qu'a la chimie et la plasturgie dans le grand public n'est pas étrangère à ces difficultés et mérite d'être corrigée.

L'influence des restructurations de l'Industrie ne peut être ignorée. Au niveau des grands groupes, le nombre d'interlocuteurs se restreint alors que le GFP rencontre toujours des difficultés réelles à établir le dialogue avec les PME/PMI.

Parmi les défis il convient également de citer l'ouverture vers les autres sociétés et vers l'Europe.

d – Les relations avec les "grandes soeurs" que sont la SFC et la SFP

La base même de la multi- ou trans-disciplinarité que nous les polymeristes nous pratiquons tous, c'est la capacité de faire des allers-retours entre nos disciplines de bases et des approches plus globales. Ce que chacun essaye de faire, le GFP doit le faire également. C'est donc dans cet esprit que les liens avec la SFC et la SFP ont évolués.

- Relations avec la SFC

On peut rappeler qu'en 2001 le GFP a signé avec la SFC une nouvelle convention plus équilibrée qui prévoyait la création d'une Division Polymères commune entre les deux sociétés. Cette Division est maintenant bien en place, et son premier Prix sera remis lors de cette Assemblée Générale.

- Relations avec la SFP

L'année 2002 a vu la signature avec la SFP d'une convention qui créé également une Division commune. Ce point important sera développé par L. Auvray (voir & 6). Pour que cette Division commune puisse vivre et se développer, il est important que les membres "physiciens" du GFP soient rejoints par beaucoup de collègues qui s'intéressent aux polymères et que tous s'impliquent !

Par ailleurs, il faut prendre conscience que des collègues d'autres disciplines comme la mécanique, la biologie, la pharmacie etc. viennent aux polymères. Le GFP doit tenir compte de ce mouvement et réfléchir aux moyens à mettre en place (par exemple des colloques d'interface) pour relever les défis scientifiques qu'entraîne cette interdisciplinarité accrue.

Dans le même ordre d'idée, un colloque **SAGE** (**S**FIP, **A**FICEP, **G**FP, **E**nsemble) sur la "Perception Sensorielle" aura lieu en 2004. Il devrait concrétiser une relance des relations entre les trois sociétés.

Le Colloque National 2003 qui portera sur le "cycle de vie des matériaux polymères" sera organisé de façon plus "traditionnelle" en novembre à Clermont-Ferrand.

e – La francophonie

C'est d'abord la poursuite des relations déjà existantes avec la Société Québécoise des Polymères qui organisera en mai le 5ème Colloque SQP-GFP, mais aussi la signature d'une convention avec la Société Marocaine des Polymères et de leurs Applications (AMPA) ainsi que le parrainage par le GFP des JPOA IV qu'ils organisent.

f – L'Europe

Les relations entre les sociétés européennes sœurs sont à l'ordre du jour de toutes les sociétés françaises. Le GFP a également pris des initiatives dans ce domaine. Parmi les plus anciennes il convient de mentionner les Colloques Transfrontaliers ou les Workshops organisés par les collègues parisiens. Plus récemment, la Commission Enseignement s'est engagée avec les collègues italiens de l'AIM dans l'organisation de stages pédagogiques à vocation européenne. Et, bien sûr il convient de ne pas oublier l'activité de l'EPF au travers de colloques (le prochain se tiendra à Stockholm en juin), de e-polymers etc.

Par contre, le GFP ne peut que s'inquiéter de la faiblesse des réponses lors des appels à propositions pour les Réseaux d'Excellence (REX, NOE). Le GFP peut-il ou doit-il aider ? Comment ? Ce sont également des points qui méritent discussion.

Il faut rappeler que notre collègue J.P. Vairon a été chargé par l'IUPAC d'organiser à Paris en juillet 2004 son grand colloque polymères. A cette occasion notre communauté sera sollicitée.

Conclusion

Le Président tient d'abord à dire que le GFP c'est avant tout le travail d'une équipe dont le noyau est le secrétariat basé à Strasbourg et à rappeler l'importance de ce noyau pour la vie de l'association. Le GFP est une association saine et active, mais comme pour toute association le danger serait de se contenter de quelques succès et d'oublier les difficultés. Heureusement notre communauté est jeune et dynamique et elle saura aborder toutes ces restructurations qui à plus ou moins brèves échéances se mettent en place. La force du GFP c'est, au travers des mots Polymérisation et Polymère, le mixage des cultures, des approches, des compétences … Que les chimistes, les physiciens, les biologistes, les mécaniciens, les plasturgistes etc. aussi bien universitaires qu'industriels continuent à travailler ensemble et à développer leurs interactions.

A l'issue de son rapport le Président ouvre la discussion avec l'Assemblée Générale.

Il ressort de la discussion que la participation des "polymeristes" au Colloque Matériaux était très importante mais que les droits d'inscription étaient trop élevés compte-tenu des prestations et surtout en comparaison des tarifs habituels des Colloques Nationaux du GFP. Une majorité considère cependant que la participation à ce type de colloques pluridisciplinaires sur les matériaux est souhaitable, mais pas tous les ans. Cela permettrait de garder le côté convivial des Colloques Nationaux "traditionnels" du GFP tout en affirmant l'importance des polymères en tant que matériaux et renforcer le rôle fédérateur du GFP.

Il parait donc souhaitable que le GFP s'implique plus fortement dans l'organisation de colloques multidisciplinaires et multi-sociétés pour mieux défendre la place des polymères tout en assurant le meilleur brassage possible entre les diverses communautés.
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. Deffieux, Trésorier du GFP

A. Deffieux présente l'évolution de la situation du GFP au plan des adhésions et des mouvements financiers. Le nombre d'adhérents GFP en 2002 demeure stable par rapport à l'année précédente tant dans leur nombre, (957 contre 934 en 2001), que dans leur répartition : on compte 173 doctorants. Parmi ceux-ci 199 adhèrent également à la SFC ou à la SFP via le GFP et 141 personnes sont membres de la Division Polymères commune avec la SFC. Enfin, il faut ajouter 36 adhésions collectives de sociétés ou de laboratoires.
Au niveau financier, Alain Deffieux fait état d'une légère progression du solde créditeur du GFP en 2002 (de 113 000 € fin 2001 à 124 000 € au 30/09/02). Ceci reflète en partie l'impact de l'augmentation des cotisations passées de 30,5 à 40 €, mais aussi de recettes de reliquats positifs de colloques. Une analyse plus fine de la répartition du solde montre que celui-ci est réparti principalement entre les sections et la Commission Enseignement, le compte central ne représentant que 39% des réserves financières. 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.
Au niveau dépenses courantes on note également une augmentation. Ceci résulte principalement de la réactualisation du poste de secrétariat tant au niveau salaire de base (il n'y avait pas eu de revalorisation depuis dix ans) que de la transformation du mi-temps à un 2/3 temps, dans le cadre du passage aux 35 heures. Les autres investissements concernent la communication (plaquettes, site Internet) et l'organisation de journées thématiques pour lesquelles le GFP cofinance la venue de conférenciers invités. Les dépenses courantes se situent dans la moyenne des dernières années.
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 38 000 €. En accord avec le rapport des réviseurs aux comptes, A. Deffieux, qui termine son mandat, conclut que la situation financière du GFP est équilibrée et satisfaisante.

5. Rapport des Réviseurs aux comptes et nomination des Réviseurs pour l'année 2002

MM. P.H. Winter et L. Goepp, réviseurs aux comptes, ne pouvant être présents à Tours, c'est le Secrétaire Général qui donne lecture de leur rapport (voir page suivante). Les réviseurs relèvent que l'informatisation des opérations comptables et financières qui a été réalisée par le secrétariat, facilite grandement contrôles et analyse. Ils constatent également que les cotisations couvrent à présent les coûts de fonctionnement y compris l'augmentation des coûts salariaux.
Après une rapide discussion, il est procédé au vote sur le rapport financier et la vérification des comptes. 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. Création d'une Division commune SFP-GFP

Comme annoncé dans le Bulletin N°92 de mars 2002, la SFP et le GFP ont signé une convention qui prévoit la création d'une Division commune. L. Auvray, premier Président de cette division, présente à l'AG les objectifs et les règles d'adhésion. Tous les membres doivent être membres des deux sociétés et le bureau de la Division comprend, en plus du Président, un trésorier (C. Fond) et un secrétaire (C. Marquès). L. Auvray estime que cette Division devrait compter rapidement une centaine de membres. Pour marquer la mise en place de cette Division, une série d'articles sur la physique des polymères sera publiée conjointement par les journaux du GFP et de la SFP au milieu de l'année 2003. Un Prix de cette Division, attribué tous les deux ans en alternance avec le Prix GFP, sera également mis en place à partir de 2004.

7. Activités de "Veille et Prospective dans les Polymères"

Les actions engagées cette dernière année dans le cadre de la "Veille technologique et Prospective dans le domaine des Polymères" sont présentées par J.-C. Daniel. Les activités de la V2P ayant été présentées en détail dans le rapport d'activité annuel du GFP publié dans le Bulletin N°93, nous ne reprendrons ici que l'essentiel.

Les "Brèves Innovations" diffusées, depuis un an et demi, tous les mois aux adhérents par courrier électronique connaissent toujours un accueil très favorable. Tous les numéros sont disponibles sur le site Internet du GFP où ils peuvent être consultés librement. Un "Espace de Discussion", associé aux brèves a été ouvert sur le site.

Deux "Ateliers de Prospective" ont été organisés :

- "Photo-Polymérisation" suite à un workshop européen sur le même sujet que nous avions suscité et organisé avec le CNRS et l'Université P-M. Curie (Paris, 27-28 et 29 mai 2002, F. Ganachaud)
- "Nouveaux développements en SEC et HPLC des polymères" (Paris, 30 septembre 2002, P. Castignole, J. Lesec)

Les comptes-rendus peuvent être trouvés respectivement dans les Bulletins N°93 et 94.

Trois autres ateliers ont été initiés et sont programmés en 2003 sur les sujets suivants :

- "Analyse et caractérisation moléculaire et structurale des polymères : nouveaux besoins et nouvelles techniques" (prévu à Lyon, F. Grenier-Loustalot)
- "Nanocomposite avec charges lamellaires", en collaboration avec la Société Chimique de Belgique (prévu à Lyon, J.Y. Cavaillé, Ph. Dubois)
- "Création et gestion de la nanoporosité dans les polymères" (envisagé à Lyon, J.F. Gérard).

Par ailleurs, deux nouveaux chantiers ont été ouverts :

- "SVP-Polymères". Il s'agit d'une boîte aux lettres électronique où peuvent être déposées toutes les questions concernant les polymères. Ces dernières sont ensuite diffusées aux adhérents du GFP qui ont accepté de participer à cette action et qui se chargeront de répondre directement aux demandeurs.
- "Aide au développement de nouveaux polymères en France". Il s'agit d'établir une liste, consultable sur le site du GFP, des plates-formes susceptibles de produire de nouveaux polymères en quantités suffisantes en vue de tests pour une éventuelle application.

8. Remise du Prix 2002 de la Division Polymères commune à la SFC et au GFP

Ce Prix, décerné conjointement à MM. Henry CRAMAIL et Costantino CRETON, est remis aux deux lauréats par le Président du GFP. Le GFP publiera dans le Bulletin de mars 2003 un article de H. Cramail et dans celui de juin un article de C. Creton.

9. Activités de la Commission Enseignement et remise du Prix de Thèse 2002

G. Froyer, président de la Commission Enseignement, rend compte à l'AG des activités pour l'année 2002. Ces dernières ont été présentées dans le rapport d'activité du GFP publié dans le Bulletin N°93. Cette Commission, qui s'est fortement renouvelée, a poursuivi son travail de traduction des règles de nomenclature et va étendre son activité dans l'organisation de stages pédagogiques au niveau européen. Elle a également lancé une réflexion sur l'enseignement multi-media, tout en poursuivant la publication d'ouvrages.

Le Prix de Thèse 2002 est ensuite remis conjointement à Mlle Christelle DAVID et M. Matthieu BARRERE par le Président de la Commission Enseignement.

10. Activités des sections régionales

Les Présidents des sections régionales, ou leur représentant, exposent à l'assemblée leurs activités et réalisations durant l'année écoulée, ainsi que leurs projets à court terme. Ces interventions étant basées pour l'essentiel sur les informations données dans le rapport d'activité du GFP figurant dans le Bulletin N°93, nous ne les détaillerons pas ici.

11. Divers

Le Président fait le point sur l'initiative qu'avait pris le GFP, en coordination avec le CNRS, de réunir le 17 septembre 2002 les responsables de laboratoires "polymères", les membres de la Commission 15, des responsables du CNRS (représenté par P. Hémery) etc. Le but était de permettre à tous de s'exprimer sur la réorganisation des sections scientifiques du CNRS et de présenter à ce dernier des propositions qui reflètent les souhaits de l'ensemble de la communauté. Un compte-rendu de cette réunion qui résume les discussions et les propositions faites au CNRS est disponible sur le site Internet du GFP.

Le Secrétaire Général informe l'assemblée de la convention qui a été signée entre la toute récente Association Marocaine des Polymères et leurs Applications (AMPA) et le GFP. Cette convention peut également être consultée sur le site Internet de l'association.

Le Président clos la séance à 19h15.

C. Mathis, Secrétaire Général du GFP.

Comptes arrêtés au 30 septembre 2002

Emplois		Ressources	
Salaire et charges	24249,87	**Solde à nouveau** (au 30.09.01)	
Affranchissement, téléphone	5726,05	Compte chèque	16418,34
Fournitures bureau	1742,60	Compte épargne	2230,59
Frais déplacements	6449,14	Titres	21350,00
Repas	727,36	Sections et Com. Enseignement	78998,89
Assurance MAIF	111,40		
Annuaire 2002	1623,99	***Sous-total***	***118997,82***
Plaquette GFP	5132,33		
Prix de thèse 2001	1524,49	**Recettes**	
Prix GFP 2001	3048,98	Cotisations GFP	37017,08
Subvention Commission Enseig.	1524,49	Cotisations SFC	7792,16
Reversement Cotisations SFC	8116,34	Cotisations SFP	280,03
Reversement Cotisations SFP	250,03	Versement Section Nord	2785,77
Frais bancaires	55,63	Divers	115,54
Divers	385,63		
Sections et Com. Enseignement	42356,11	Sections et Com. Enseignement	39746,40
Colloques		**Colloques**	
Revers. Inscriptions	1676,94	Erreur inscription SAGE	274,41
Assurance MAIF JEPO	27,93	Soldes positifs colloques	25206,73
Avance JEPO30 - 2002	2500,00		
Versement TVA - SAGE 2001	923,38	***Sous-total***	***113218,12***
Sous-total	***108152,69***		
Opérations sur comptes internes			
Alimentation compte épargne	10708,07	Alimentation compte épargne	10708,07
Retrait sur compte épargne	10000,00	Virement Interne (du Cpt Epar.)	10000,00
Solde Créditeur (au 30.09.02)			
Compte chèque	23385,41	Intérêts cpte épargne	61,34
Compte épargne	3000,00	Plus value SICAV	505,00
Titres	21855,00		
Sections et Com. Enseignement	76389,18		
Sous-total	***124629,59***		
Total	***253490,35***	***Total***	***253490,35***

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

Le Trésorier :
A. DEFFIEUX

RAPPORT DES VERIFICATEURS AUX COMPTES SUR LES OPERATIONS DE L'EXERCICE 2001/2002

Monsieur le Président,
Mesdames, Messieurs,

Strasbourg, le 22 octobre 2002

Par décision de votre Assemblée Générale du 28 novembre 2001, 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 2002.

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. En effet, la mise en informatique de vos opérations comptables et financières est réalisée et facilite grandement contrôles et analyse. Le passage à l'Euro s'est effectué sans difficulté. La présentation unifiée des comptes des sections, que nous apprécions grandement, se met très bien en place. Nous relevons qu'à présent les cotisations couvrent les coûts de fonctionnement y compris l'augmentation des coûts salariaux.

Vos réserves permettent toujours au GFP d'entreprendre et 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 l'Atelier "Nouveaux développements en SEC et HPLC des polymères"

(Paris-Jussieu le 30 Septembre 2002)

La chromatographie est aujourd'hui une technique analytique essentielle pour la caractérisation des polymères synthétiques. Deux grands types de chromatographie sont disponibles : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), spécifique des polymères, et les techniques HPLC (chromatographie liquide haute performance). Beaucoup de faits nouveaux sont apparus ces dernières années , soit au niveau des équipements (types de colonnes, systèmes de détection, couplages avec d'autres techniques…), soit sur le plan théorique pour préciser les mécanismes qui gouvernent la séparation des espèces.

L'atelier de prospective organisé par le GFP et l'Université P-M. Curie, le 30 septembre 2002, avait pour but de faire un point sur la situation actuelle et d'engager une réflexion critique au sein de la communauté polymère française sur l'apport de ces nouvelles avancées.

Le programme de la journée, qui faisait intervenir des experts de la recherche académique européenne ainsi que des fournisseurs d'équipements, a rassemblé une centaine de participants, avec une représentation assez importante (20%) de laboratoires étrangers (Belgique, Allemagne, Hollande, Angleterre, Pologne, Algérie, Slovaquie) et une bonne représentation industrielle (33%).

L'atelier a débuté par une conférence du Dr Harald Pasch du Deutsche Kunstoff Institut de Darmstadt, qui a écrit sur la question un ouvrage complet (« *HPLC of Polymers* », Springer-Verlag) ainsi qu'une série d'articles qui font référence. Les nombreuses nouvelles techniques qui ont été développées dans son laboratoire ont été passées en revue en insistant sur ce qu'elles peuvent apporter par rapport aux divers objectifs recherchés par l'utilisateur: détermination des masses molaires, de la structure, de la composition (pour des copolymères)…Les apports de la SEC, de la chromatographie d'adsorption liquide (LAC), de la chromatographie liquide au point critique d'adsorption (LC-CC), ainsi que les possibilités offertes par des couplages entre ces diverses techniques, avec la spectroscopie IRTF ou avec la spectrométrie de masse (MS-MALDI-TOFF), ont été présentés et analysés dans ce contexte.

L'exposé de Armand Adjari (Laboratoire de Physico-Chimie Théorique, ESPCI), a complété cette revue des techniques en introduisant la chromatographie d'adsorption à gradient de solvant ; il en a fait une présentation théorique complète et tiré les conclusions qui en découlent sur le plan pratique.

Dusan Berek (Académie Slovaque des Sciences, Bratislava) est un des grands spécialistes des mécanismes impliqués dans la séparation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Il coordonne des travaux dans le cadre de l'IUPAC sur la reproductibilité de la mesure des masses molaires. Après avoir insisté sur le fait que de nombreuses lacunes subsistent encore dans la compréhension des mécanismes impliqués dans les diverses techniques de séparation chromatographiques, Dusan Berek a présenté différents résultats expérimentaux (étalonnage de colonnes) pour introduire et discuter des effets de rétention enthalpiques et entropiques, en montrant comment on peut avantageusement les coupler pour accroître la sélectivité des colonnes ; il a aussi attiré l'attention sur l'effet de l'"histoire" des colonnes (le mécanisme de séparation peut changer en fonction de ce qui a été précédemment injecté). Il a donc insisté sur la nécessité de re-calibrer très souvent les colonnes en SEC avec calibration conventionnelle.

La société PSS, de Mayence, représentée par le Dr P. Kilz, développe de nouveaux types de colonnes (traitements plasma...) tout en essayant par une bonne prise en compte des aspects théoriques, de simplifier et faciliter leur exploitation par les utilisateurs. PSS souligne l'importance en SEC du « triangle magique : polarité de l'échantillon, polarité de la phase stationnaire et polarité de l'éluant. Ces trois paramètres doivent être pris en compte soigneusement pour optimiser les conditions de séparation et c'est dans ce contexte que la société a été amenée à développer des phases stationnaires adaptées à une très large gamme de polarités d'échantillons.

Le développement des « SEC rapides » revêt aujourd'hui une importance particulière pour répondre aux besoins des approches de chimie combinatoire qui impliquent des tests de screening haut débit. Les divers fournisseurs d'équipement présents s'intéressent à cette question et l'ont évoquée dans leurs interventions. PSS propose ainsi de tous nouveaux types de colonnes permettant d'analyser des polymères avec une bonne résolution en 1 à 5 min là où 10 à 40 min sont nécessaires avec des colonnes classiques. Waters (J.M. Plankeele) commercialise un système donnant une moins bonne précision au niveau de la masse molaire et nécessitant un logiciel particulier; il permet par contre de réduire la consommation du solvant. Polymer Lab développe aussi une SEC rapide en collaboration avec Symix. Viscotek (P. Clarke) propose un type différent de SEC rapide avec une analyse globale par Triple Détection permettant de mesurer les masses molaires, la viscosité intrinsèque et la taille des molécules en quelques minutes.

Patrice Castignolles (LCP- Univ. P-M. Curie) a fait une présentation ainsi qu'une analyse critique des diverses méthodes permettant d'atteindre la distribution des masses molaires avec précision. Le possible

couplage de la SEC avec l'osmométrie a été évoqué ; la triple détection apparaît comme la technique de choix dans le cas de polymères autres que le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle et qui peuvent présenter des branchements.

Enfin, la problématique de la SEC haute température et les nouvelles solutions proposées par Waters ont été abordées par James Lesec (Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, ESCPI).

En conclusion, même si beaucoup reste encore à préciser au niveau des mécanismes de séparation, de nombreuses techniques ont pu être développées et sont aujourd'hui accessibles aux analystes pour apporter des informations précieuses sur les caractéristiques moléculaires des polymères. Il est possible maintenant avec ces techniques d'accéder aux distributions de masses molaires ou de compositions, et même aux structures des polymères synthétiques ou naturels. Cela impose toutefois de faire un choix parmi les divers outils proposés pour traiter de façon pertinente une problématique particulière. Ceci ne peut se faire sans un personnel averti et expérimenté et parfois des investissements conséquents.

Parmi les divers points évoqués dans les discussions, on rapportera l'appel de Dusan Berek invitant les laboratoires présents à participer aux « round robin tests » organisés par l'IUPAC visant à valider des méthodes et des conditions opératoires et à apprécier la précision et la fiabilité des résultats.

Un utilisateur industriel a fait remarquer que l'on s'est bien intéressé aux structures hautement branchées (étoiles, peignes...) mais que le traitement des polymères faiblement branchés (type polyéthylène radicalaire) restait encore difficilement accessibles par la chromatographie. Le couplage avec la RMN parait constituer une solution, mais son utilisation est actuellement limitée par la difficulté technique et le prix. Plusieurs participants ont insisté sur la nécessité de mieux prendre en compte le problème du branchement dans les logiciels de SEC.

D'une façon générale, l'auditoire aurait aimé pouvoir discuter plus profondément sur l'analyse des copolymères, en particulier leur analyse par SEC seule ou sur les techniques applicables au cas des copolymères amphiphiles. Aussi le souhait de voir se reproduire ce type d'atelier dans un avenir pas trop lointain s'est –il exprimé de façon très nette dans l'assistance.

Patrice Castignolles

L'Aide au développement des nouveaux polymères en France : un nouveau chantier de V2P

Une conclusion récurrente se dégage des divers ateliers de prospective organisés depuis plus de 2 ans par le GFP/V2P : de nombreuses recherches de base sur la synthèse de nouveaux polymères, réalisées notamment dans les laboratoires des universités et du CNRS, n'ont pas conduit aux développements que laissaient espérer les résultats des chercheurs. Une des raisons essentielles de cette situation est apparue comme la non-disposition d'outils et de structures adaptés pour réaliser, à une plus grande échelle, des lots représentatifs des nouveaux polymères obtenus au laboratoire. Les échantillons du laboratoire ne sont bien souvent pas suffisants en volume pour évaluer valablement les possibilités d'application. Un passage par de petits pilotes d'échantillonnage permettrait de sortir de cette impasse et pourrait en outre apporter des éléments utiles pour apprécier mieux une faisabilité industrielle dans des conditions acceptables, notamment de coût. Certaines installations existent pourtant ou sont en gestation; mais elles gagneraient à être mieux connues pour que leurs utilisateurs potentiels y fassent appel et qu'ils les utilisent le plus judicieusement possible, en tenant compte de leurs caractéristiques propres.

Devant ce constat, le Conseil d'Administration du GFP a retenu le projet d'établir un état des « plates-formes », actuellement en fonctionnement ou en gestation, susceptibles de produire des lots de nouveaux polymères, en volumes suffisants et dans des conditions garantissant qualité et reproductibilité, pour des tests d'évaluation pertinents pour les applications envisagées. Pour permettre aux utilisateurs potentiels de sélectionner les plates-formes qui sont le mieux adaptées à leurs besoins, cet état comportera, pour chaque plate-forme mentionnée, des indications sur les caractéristiques du matériel, sur la compétence et l'expérience du personnel qui en a la charge et sur les conditions générales en matière de contrat de collaboration. Cet état servira à constituer une banque de données informatique, régulièrement complétée et remise à jour, et accessible via Internet afin d'en faciliter la diffusion et la consultation.

Ce projet, a reçu un accueil favorable du CNRS (Département des Sciences Chimiques) et de la Direction de la Technologie du Ministère de la recherche et il est maintenant entré dans sa phase de réalisation :

-Une première liste de plus de 43 sites, appartenant à des organismes publics ou privés, susceptibles de disposer de plates formes de production adéquates, a été établie

-Une lettre de présentation de l'opération, accompagnée d'un questionnaire détaillé, a été rédigée et envoyée, fin janvier 2003, aux responsables de chacun de ces sites.

Nous n'avons peut-être pas été exhaustif dans le recensement de ces sites, aussi invitons nous toute personne s'estimant concernée et désirant participer à cette opération importante pour l'avenir de notre communauté de consulter le site www.gfp.asso.fr à la rubrique « réflexion sur les outils et structures de développement de nouveaux polymères en France » Elle y trouvera un exemplaire de la lettre de présentation ainsi que du questionnaire qu'elle pourra remplir et renvoyer selon les indications.

DE LA TERMINOLOGIE,

EN ATTENDANT LA MONDIALISATION DU LANGAGE

Comme annoncé dans un précédent numéro de ce bulletin, la commission enseignement propose sur le site Web du GFP, LE GLOSSAIRE DES TERMES DE BASE EN SCIENCE DES POLYMÈRES traduit du "GLOSSARY OF BASIC TERMS IN POLYMER SCIENCE" produit par l'IUPAC en 1996. Ce glossaire est introduit par un double index alphabétique anglais/français et français/anglais qui renvoie aux définitions.
La consultation de ce glossaire ne peut qu'être recommandée

- aux enseignants pour que le langage corresponde aux concepts qu'ils se proposent de transmettre aux nouvelles générations.
- aux auteurs d'articles, tant en français qu'en anglais (américain).

Pour convaincre on peut reprendre le préambule "IUPAC" de ce glossaire :"*Pour présenter clairement les concepts, des définitions idéalisées doivent être adoptées mais il est reconnu que la réalité de la science des polymères doit être affrontée. Avec les polymères, les déviations par rapport à l'idéalité sont sans commune mesure avec ce qui est observé pour les petites molécules en chimie organique ou inorganique. Bien que ces déviations ne soient pas explicitement prises en compte dans les définitions, la nomenclature recommandée peut être utilisée pour décrire la caractéristique structurale dominante des polymères réels avec, si nécessaire, des qualifications marquant l'imprécision telle que "essentiellement", "presque complètement" ou "hautement". Bien que de telles expressions puissent heurter la rigueur des puristes, le polymériste sait que dans sa discipline, il est impossible de communiquer sans les utiliser. Strictement parlant, l'utilisation du mot polymère comme nom est ambiguë: il est communément utilisé pour désigner tant une substance polymère qu'une molécule polymère. A partir de là, une molécule indivisible est une macromolécule et une substance constituée de macromolécules est un polymère. Polymère peut également être utilisé comme adjectif dans son acception du terme, par exemple : mélange polymère, molécule polymère.*"

On comprend alors pourquoi cette traduction a donné lieu à des discussions parfois tendues au sein de la commission. Ces discussions ont montré que certains termes n'ont pas la même signification pour tous et renforcent l'idée qu'il convient de disposer de règles précises et de définitions claires.
Pour ce qui concerne la traduction elle-même, l'utilisation d'anglicismes (américanismes...) est plus que tentante. Cela revient à créer de nouveau mots en s'appuyant sur l'usage, symbole du caractère vivant d'une langue. Cette option peut être soutenue par l'universalité de la science. Cependant, l'usage de l'anglicisme conduit souvent à lui donner un sens qui manque de précision et à lui faire perdre son sens premier. De plus, la compréhension du concept qui se cache derrière le mot sera, du moins dans un premier temps, réservée aux initiés. Est-ce un bon moyen pour développer la compréhension des concepts dont la subtilité, particulièrement dans le domaine des polymères, implique l'utilisation de mots dont la signification se réfère à des définitions précises.

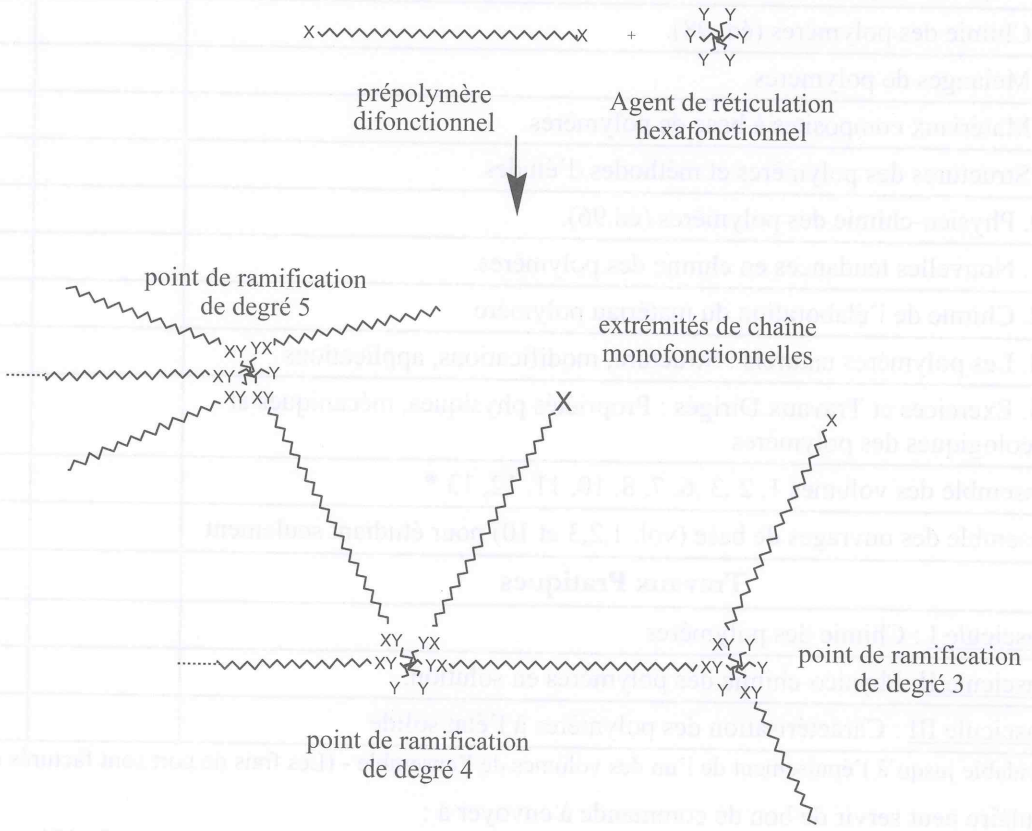
Pour favoriser la compréhension par le non-initié et ainsi, faciliter la transmission des connaissances aux francophones, l'alternative est donc d'utiliser de nouveaux mots dont la signification s'appuie sur des bases

étymologiques (ainsi préférera-t-on isomoléculaire à uniforme ou à monodisperse pour décrire un polymère dont les macromolécules sont toutes de même masse molaire, ce qui, on le concède est assez rare...). Dans le même esprit, on peut élargir le sens des mots en procédant par analogie comme explicité ci-dessous à propos des points de ramification dans les réseaux macromoléculaires.

La traduction littérale des termes anglo-saxons définis par l'IUPAC présente en effet quelques pièges. Ainsi, dire d'un point de ramification qu'il est de fonctionnalité f pour dire que f chaînes partent de ce point de ramification ne correspond à aucun des sens habituels donnés au mot "fonctionnalité".
La fonctionnalité correspond pour le chimiste français au nombre de fonctions des réactifs plurifonctionnels (tels les prépolymères précurseurs de réseau et les agents de réticulation pour le polymériste). La traduction littérale de "f-functional" attachée à un point de ramification dans un produit fini par "de fonctionnalité f" peut être ambiguë : le point de ramification peut présenter un nombre total de fonctions réagies et réactives supérieur au nombre de chaînes partant d'un point de ramification dans le produit final. Par analogie avec les terminologies utilisées pour les noeuds d'un réseau ou d'un arbre dans de nombreux domaines (topologie, informatique, géographie, théorie des graphes), il apparaît possible d'attribuer à un point de ramification une "valence topologique", un "degré de ramification" ou un "nombre de connectivité".

Prenant en compte la possible confusion entre valence chimique et valence topologique, la commission propose donc de retenir l'usage de "degré de ramification". Ainsi un agent de réticulation de fonctionnalité 6 (hexafonctionnel) pourra générer des points de ramification "de degré 3,4,5, ou 6". Il apparaît alors opportun de retenir le degré de ramification moyen dans les critères de définition des réseaux.

Pourquoi laisser l'exclusivité de cette approche francophone aux québécois?? Mais le débat reste ouvert. La commission souhaite recevoir vos réactions et commentaires et vous invite à consulter le site pour vérifier la concordance de la traduction non seulement avec les idées préconçues que l'on peut avoir mais également avec les définitions fournies par la Commission de Nomenclature Macromoléculaire de l'IUPAC.



Les Prix 2003

Le Grand Prix du GFP : Ce prix vise à récompenser un chercheur français ou étranger ayant présenté dans le domaine des polymères des résultats scientifiques ou techniques originaux et importants méritant tout particulièrement d'être mis en valeur. Ce Grand Prix peut aussi être attribué à une équipe de chercheurs. Pour les chercheurs, ou les équipes de chercheurs de l'industrie, seuls peuvent être pris en considération les travaux ayant fait l'objet de publications. Le montant de ce Prix est fixé à 1500 € pour l'année 2003,
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 dossiers de candidature devront parvenir au plus tard le 15 juillet 2003 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 1er juillet 2002 et le 31 juillet 2003. Les dossiers (lettre de candidature, CV, thèse, rapports de présentation et de soutenance - le tout en double exemplaire) doivent être envoyés avant le 1er août 2003 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
Travaux Pratiques		
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 POLYMÈRES

DEMANDE D'ADHESION 2003 (membre individuel)

membre collectif – nous consulter

M., Mme ou Mlle [1] Nom : _____ Prénom : _____

Titre : _____ Fonction : _____

Adresse professionnelle ( ) [2] : _____

_____

_____

Tél. : _____ E-mail : _____

Fax : _____ Site web : _____

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

_____

_____

_____

Adresse privée (facultatif) ( ) [2] : _____

_____

Tél. privé : _____ E-mail privé : _____

Parrains : _____ _____

Pour les doctorants - Directeur de thèse : _____ Début de thèse : _____

Je m'inscris également à la SFC oui non [1] - Je m'inscris également à la SFP oui non [1]

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

[1] rayer les mentions inutiles, [2] 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 2e et 3e année ou les retraités. L'adhésion est gratuite pour les doctorants de 1e année.

Une réduction de cotisation est accordée pour l'adhésion simultanée au GFP et à la SFC ou à la SFP :

GFP + SFC : membres 154 €, jeunes professionnels (moins de 3 ans) 112 €, retraités 102 €, doctorants 1ère année 53 €, 2ème et 3ème année 65 €.

GFP + SFP : membres 70 €.

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 payement, 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

2003

Atelier de prospective « Nanocomposites à matrice polymère et charges lamellaires »
20-21 mars 2003, Lyon-Villeurbanne - Inscriptions avant le 28 février 2003

18éme Colloque sur la Déformation des Polymères Solides - 25-28 mars 2003, Saint Prix
Contact : Véronique Diamantino - Centre des Matériaux, 91003 EVRY-Cedex Tél : 01 60 76 30 44
Fax 01 60 76 31 60 - E-mail : depos18@mat.ensmp.fr - Site Web : http://www.mdi.espci.fr/~depos18/

Journées sur les Polymères Organiques et leurs Applications (JPOA 4)
24-25 Avril 2003, Faculté des Sciences Agadal, Rabat (Maroc)
Contact : JPOA4@fsr.ac.ma - Site Web : http://www.fsr.ac.ma/JPOA4

Colloque Francophone MemPro2 : Intégration des Membranes dans les Procédés
14-16 Mai 2003, Montpellier
Secrétariat MemPro2, CPIC - Groupe ENSIC, BP 451, 54001 NANCY Cedex, Fax : 03 83 17 52 15
E-mail : MemPro2@ensic.inpl-nancy.fr - http://www.ensic.inpl-nancy.fr/MemPro2

Journées Pédagogiques GFP - AIM XXV Scuola Mario Farina - EPF 2nd Summer School "Nanostructured Polymer Materials", 25-30 Mai 2003, Gargnagno (BS), (Italie)
Site Web : http://www.dcci.unipi.it/~bea/epfschool2003

Colloque SQP-GFP 2003, 31 mai - 4 juin 2003, Station écotouristique Duschenay, Québec (Canada)
Contact : xavier.coqueret@univ-lille1.fr - Site Web : http://www.gch.ulaval.ca/sqp/page_intro.html

Journées du GFP Ouest, 12-13 Juin 2003, Caen
Contact : Isabelle DEZ, Lab. de Chimie Moléculaire et Thio-organique, ISMRA, 6, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen cedex, - Tél : 02 31 45 28 44 - Fax : 02 31 45 28 77
E-mail : dez@ismra.fr - Web : http://lcmt.ismra.fr/

6ème Colloque Franco-Roumain (CFR) sur les Polymères, 8,9 et 10 septembre 2003, Rouen
Informations : Luc Picton, Laboratoire 'Polymères, Biopolymères et Membranes, Université de Rouen, 76 821 Mont Saint Aignan Cedex - Tel-Fax : 02 35 14 65 43
E-mail : luc.picton@univ-rouen.fr - Site Web : http://www.univ-rouen.fr/pbm/

Europe-China Symposium : Processing and Properties of Reinforces Polymers
9-12 Septembre 2003, Nancy
Informations et contact : APOLLOR, Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy
Tél : 03 83 58 41 54, Fax : 03 83 57 97 94 E-mail : apollor.asso@mines.inpl-nancy.fr

9th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials '03
17-19 septembre 2003, Lille - Villeneuve d'Ascq
Contact : Sophie Duquesne (PERF - ENSC-Lille) -Tél : 03.20.43.49.25 Fax : 03.20.43.65.84
E-mail : frpm03@ensc-lille.fr - Web : http://www.ensc-lille.fr/actu/frpm/frpm03.html

XXXIe Journées d'Etude des Polymères JEPO 31, 21- 26 Septembre 2002, Bouvines
E-mail : jepo31@univ-lille1.fr - Site Web : http://www.ensc-lille.fr/actu/jepo/jepo.html

STAGE Pédagogique en Physique des Polymères " Polymères à l'état fondu"
27-30 Octobre 2003, (aux environs de Nantes)
Informations : J. F. Tassin, tel : 02 43 83 33 61, fax : 02 43 83 35 58, tassin@univ-lemans.fr

Colloque National 2003 du GFP : "Cycle de vie des polymères",
25-27 novembre 2003, Clermont-Ferrand
Site Web : http://www.univ-bpclermont.fr/CONGRES/gfp2003/

2004

27e Congrès international FATIPEC, 18-21 avril 2004, Aix-en-Provence
Informations : Aftpva, 5 rue Etex, 75018 Paris- Tél : 01 42 63 45 91 - E-mail : aftpva@wanadoo.fr).

Polymer-Solvent Complexes and Intercalates, 11-13 juillet 2004, Lorient
Site Web : http://www.univ-ubs.fr/l2p/Congres_L2P/Index_ICPSCI5.html

Colloques organisés ou patronnés par des Sociétés liées au GFP
Colloques organisés ou patronnés par la Fédération Européenne des Polymères (EPF)

2003

Europolymer Congress, 23-27 Juin 2003, Stockholm
Site Web : http://www.europolymer.org et http://www.polymer.kth.se/eng/comingup_epf2003.htm

COLLOQUES DIVERS

En France

2003

Matériaux Bois-Polymères - Applications et tendances, 27-28 Mars 2003, Bordeaux
Secretariat : CTBA - Véronique Chauvel, Allée de Boutaut - BP 227 - F-33028 Bordeaux Cedex
Tél : 05 56 43 63 95, Fax : 05 56 43 63 02, E-mail : woodpolymer@ctba.fr

Ecole d'été Galerne 2003, 14-19 Septembre 2003, Carcans-Maubuisson
E-mail : galerne2003@icmcb.u-bordeaux2003.fr - http://www.icmcb.u-bordeaux.fr/galerne2003

20e Journées Françaises de Spectrométrie de Masse et Analyse Protéomique
16-19 Septembre 2003, Toulouse - Site Web : http://www.ipbs.fr/20jfsm/

38e Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, "Rhéologie & Physico-Chimie des Produits Formulés", 15-17 octobre 2003, Brest
E-mail : gfr2003@univ-brest.fr - Site Web : http://www.univ-brest.fr/gfr2003/

2004

World Polymer Congress - MACRO 2004 - 40e International Symposium on Macromolecules IUPAC, 4-9 Juillet 2004, Paris
Contact : Macro 2004 Secrétariat - Lab. de Chimie des Polymères - Case 185, Univ. P.& M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 PARIS Cedex 05 - Tél : +33 (0)1 44 27 50 45 Fax : +33 (0)1 44 27 70 89
E-mail : macro04@ccr.jussieu.fr

A l'étranger

2003

225th ACS National Meeting, 23- 27 mars 2003, New Orleans LA, (USA)
ACS Meetings . Tél. : +1 (800) 227 5558. Fax : +1 (202) 872 6128 - E-mail : natlmtgs@acs.org

9th International Seminar on Elastomers ISE2003, 2-4 Avril 2003, Kyoto (Japon)
Site Web : http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kohjshin

6th Annual UNESCO School & IUPAC Conference on Polymer Properties (with a special session on Characterization on Polyolefins), 10-11 April 2003 UNESCO Introductory Course
14-17 April 2003, Mpumalanga (South Africa)
E-mail : rds@sun.ac.za - Site Web : http://www.sun.ac.za/unesco/Conferences/Homepage.htm

2003 MRS Spring Meeting, 21-25 Avril 2003, San Francisco (USA)
Site Web : http://www.mrs.org/meetings/spring2003/

Nanoscience & Technology Conference, 18-21 Mai 2003, Groningen (The Netherlands)
Site Web : http://www.fwn.rug.nl/nano

Xth International Symposium on Macromolecule Metal Complexes (MMC-X)
20-24 May 2003, Moscow, Russia.
E-mail : kar@petrol.chem.msu.ru - http://www.chem.msu.ru/eng/events/iupac10/welcome.html

3rd East-Asian Polymer Conference (EAPC-3), 26-29 Mai 2003, Sichuan University, Chengdu (Chine) - E-mail : fuqiang1963@yahoo.com - Site Web : http://www.eapc-3.net

2nd International Conference on Materials for Advanced Technologies 2003
29 Juin - 4 Juillet 2003, Singapour
E-mail : icmat@mrs.org.sg - Site Web : http://ww.mrs.org.sg/icmat2003

IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization IP'03
30 Juin - 4 Juillet 2003, Boston (USA)
E-mail : Alice_Reeve@uml.edu - Site Web : http://www2.uakron.edu/cpspe/iupac/ip2003.htm

16th International Conference on the Organic Solid State (ICCOSS XVI)
13-18 Juillet 2003 Sydney (Australie)
Site Web : http://www.chem.unsw.edu/events/iccoss

15th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XV)
28 Juillet - 1er Août 2003 Kyoto (Japan)
E-mail: isom@adv.polym.kyoto-u.ac.jp - Site Web : http://adv.polym.kyoto-u.ac.jp/isom2003/

Molecular Characterization of Polymers, 24-28 Août 2003, Bratislava (Slovaquie)
E-mail : dusan.berek@savba.sk - Site Web : http://www.upoldber.sav.sk

Euromat 2003, 1-5 septembre 2003, Lausanne (Suisse)
Site Web : http://www.euromat2003.fems.org/

226th ACS National Meeting, 7- 11 septembre 2003, New York (USA)
ACS Meetings . Tél. : +1 (800) 227 5558. Fax : +1 (202) 872 6128 - E-mail : natlmtgs@acs.org

6th Materials Discussion conference on Controlled Polymer Architectures – From Micro to Meso Scale, 12 – 14 Septembre 2003, Durham, UK
Contact : Christine Hall - conferences@rsc.org - Site Web : http://www.rsc.org/lap/confs/md6.htm

Interface Dominated Systems - Bayreuth Polymer Symposium BPS'03
(41. Biennal Meeting of the German Colloid Society), 28-30 septembre 2003, Bayreuth (Germany)
E-mail : bps@uni-bayreuth.de - Site Web : http://www.bps-bayreuth.de

2nd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems in Melts at Interfaces", 28 Septembre-1 Octobre 2003, Dresde (Allemagne)
Site Web : http://www.chm.tu-dresden.de/react2003

Conference on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials (A Merged Meeting of ICCI and IPCM), 5- 8 Octobre, 2003 Balatonfüred, Hungary
E-mail: interfaceconf@muatex.mua.bme.hu - Site Web : http://interface.pt.bme.hu

ACS Polymer Division Workshop "Advances in Polyolefins IV"
5-8 Octobre 2003 Doubletree Inn, Sonoma, CA (USA)
Contact : James E. McGrath E-mail : jmcgrat@vt.edu

8th Pacific Polymer Conference, 24-27 Novembre 2003, Bangkok (Thaïlande)
E-mail : ppc8@chula.ac.th - Site Web : http://www.ppc8.thai.net

2004

227th ACS National Meeting, 28 mars - 1 avril 2004, Anaheim CA (USA)
ACS Meetings . Tél. : +1 (800) 227 5558. Fax : +1 (202) 872 6128 - E-mail : natlmtgs@acs.org

228th ACS National Meeting, 22- 26 août 2004, Philadelphie (USA)
ACS Meetings . Tél. : +1 (800) 227 5558. Fax : +1 (202) 872 6128 - E-mail : natlmtgs@acs.org

31 èmes Journées d'Études des Polymères
21–26 septembre 2003 – Bouvines – Région lilloise

Objectifs

Pour la deuxième année, les JEPO s'organiseront selon la nouvelle formule préconisée par les jeunes du GFP. Onze conférences invitées seront données par de jeunes responsables d'équipes travaillant en milieu universitaire ou industriel. Aucun thème scientifique n'est privilégié, de façon à favoriser au maximum les échanges entre tous, conférenciers et participants.

Organisation

Les JEPO 31 sont organisées à Bouvines, dans la région lilloise, par la section Nord du GFP , Organisateurs : C. Loucheux, A. Carette, X. Coqueret, M. Delporte, C. Dequatre, E. Devaux, V. Ferreiro, H. Janah, C. Linz, E. Staniek.

Les JEPO 31 débuteront le dimanche 21 septembre en fin d'après-midi et se termineront le jeudi 26 après le déjeuner.

Appel à communications

Tous les participants s'engagent à présenter une communication orale (15 mn + 5 mn de discussion). Un **résumé** de deux pages maximum doit **impérativement** parvenir au secrétariat des JEPO 31 **avant le 15 mai 2003**. Les résumés des conférences invitées et des communications des participants seront rassemblés dans les actes du colloque qui seront distribués dès le début des JEPO. Des informations complémentaires seront envoyées aux participants dès réception de leur fiche de pré-inscription.

Conférenciers invités

Les conférences invitées seront données par Ch. Binetruy (École des Mines , Douai), S. Bourbigot (ENSAIT, Roubaix), X. Caux (Sté Visteon), H. Cramail (ENSCPB, Bordeaux), Ph. Dubois (Université de Mons-Hainaut), J. Duchet (INSA, Lyon), D. Hourdet (ESPCI, Paris), H. Janah (Sté Nexans, Calais), G. Larnac (Sté EADS, St Médard en Jalles), M. Mauzac (Université Paul Sabatier, Toulouse), F. Peruch (Institut Charles Sadron, Strasbourg).

Secrétariat, renseignements et pré-inscription

Labo de chimie macromoléculaire- Bât. C6 - USTL-Villeneuve d'Ascq cedex
gfp-secnord@univ-lille1.fr & claude@loucheux.com

Informations complètes et **formulaire d'inscription** sur le site web de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
http://www.ensc-lille.fr/actu/jepo/jepo.html

COMMISSION ENSEIGNEMENT du GFP

STAGE PEDAGOGIQUE

EN PHYSIQUE DES POLYMERES

Polymères à l'état fondu

Retenez la date

27 au 30 Octobre 2003

Ce stage pédagogique s'adresse :

- aux enseignants chercheurs impliqués en recherche et/ou enseignement en science des polymères,
- aux chercheurs des EPST et aux ingénieurs des entreprises souhaitant mettre à jour leurs connaissances dans le domaine,
- aux doctorants.

Les enseignements sont conçus de façon à être accessibles à tous (développements mathématiques limités, descriptions qualitatives mais précises des comportements, illustrations variées, travaux dirigés, échanges d'expériences...).
Il serait intéressant qu'une fraction importante de chimistes viennent découvrir ou élargir leurs connaissances dans ce domaine. La pédagogie du stage est construite à leur intention!

Le programme pédagogique mettra l'accent sur :

- l'apport des simulations sur les propriétés statiques et dynamiques des polymères,
- les comportements viscoélastiques des polymères, en relation avec leurs caractéristiques moléculaires,
- les modèles de dynamique à l'échelle moléculaire permettant de modéliser ces comportements,
- 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), 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 (début 27/10 matin, fin 30/10 après déjeuner) se déroulera à proximité immédiate de Nantes, afin de permettre un accès aisé à tous les participants (TGV, Avion, Autoroute...).

ORGANISATION et INFORMATIONS :
J. F. Tassin, tel : 02 43 83 33 61, fax : 02 43 83 35 58, tassin@univ-lemans.fr

CLERMONT-FERRAND

GFP 2003

Congrès "Cycle de vie des polymères", 25-27 Novembre 2003

http://www.univ-bpclermont.fr/CONGRES/gfp2003

Comité Scientifique :

Pascal BARTHELEMY (Rhodia Recherches)
Patrick BORG (ATOFINA)
Christian CARROT (Université de St-Etienne, LRMP)
Xavier COQUERET (Université des Sciences et Techniques de Lille)
Daniel FROELICH (Ensam Chambery)
Jean-Luc GARDETTE (Université Blaise Pascal/LPMM)
Jean François GERARD (INSA Lyon/IMP)
Yves GNANOU (ENSCPB Bordeaux/LCPO)
Gérard MARIN (Université de Pau et des Pays de l'Adour/LPMI)
Pierre ROBERT (Michelin)
Vincent VERNEY (Université Blaise Pascal/LPMM)

OBJECTIFS et THEMES :

« Les polymères sont utilisés en tant que matériaux, c'est à dire pour une ***fonction*** déterminée. La première étape d'obtention est la synthèse des macromolécules dont dépend une grande part des propriétés. L'étape suivante de mise en forme de l'objet polymère devra tout du moins maintenir, voire renforcer la propriété voulue et ainsi le matériau polymère devient un objet doté d'une propriété spécifique. Cet objet va avoir une vie d'usage au cours de laquelle la propriété requise devra être conservée dans des limites prédéfinies. Si tel n'est plus le cas, l'objet devient alors un déchet et sa matière peut revenir dans un nouveau cycle de vie .

Le 33ème colloque national du Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères « cycle de vie des polymères » se veut un lieu de ***rencontre privilégié des acteurs (industriels et chercheurs) du domaine des polymères travaillant depuis l'ingénierie macromoléculaire jusqu'aux fonctions en passant par les procédé de mise en forme***. Il sera l'occasion de faire le point sur les nouveaux développements de ces thématiques. Les organisateurs attendent ***une forte contribution*** des participants à ces ***nouveaux développements, en particulier en relation avec les préoccupations environnementales. »***

COMITE D'ORGANISATION :

Le colloque GFP2003 est organisé par les laboratoires polymère de la Fédération de Chimie de l'Université Blaise Pascal.

Responsable : Vincent VERNEY
vincent.verney@univ-bpclermont.fr
Renseignements et secrétariat :
gfp2003@univ-bpclermont.fr

DATE ET LIEU DU COLLOQUE :

Le colloque se tiendra du mardi 25 novembre 2003 au jeudi 27 novembre 2003 au palais des congrès POLYDOME de CLERMONT-FERRAND.

FRAIS D'INSCRIPTION :

Membre GFP	**300 Euros TTC**
Etudiant :	**200 Euros TTC**
Non Membre :	**400 Euros TTC**

Pour adhérer au GFP, consulter :
http://www-ics.u-strasbg.fr/gfp/

Les frais d'inscription comprennent : l'accès aux conférences, les actes du colloque, les pauses et les repas de midi ainsi que le banquet du mercredi soir.

CLERMONT-FERRAND GFP 2003
Congrès "Cycle de vie des polymères", 25-27 Novembre 2003

Fiche d' inscription :

☐ **Mme.** ☐ **Mlle.** ☐ **M.**

Nom :.....

Organisme :.....

☐ **Membre GFP (300 euros)** ☐ **Etudiant (200 euros)** ☐ **Non membre (400 euros)**

Adresse :.....

.....

Tél. : .....

Fax : ..... **E-mail :** .....

Souhaite présenter :

☐ **Un poster** ☐ **Une communication orale**

Titre : .....

.....

Auteurs :.....

➔**joindre <u>avant le 15 juin 2003</u> un résumé d'une page**

REGLEMENT : (Cocher l'option choisie)

☐ Chèque bancaire ou postal libellé au nom de l'Agent comptable de l'Université Blaise Pascal / GFP2003

☐ Bon de Commande (indiquer le nom de(s) inscrit(s)).

➔ **les frais d'inscription seront à régler avant le <u>15 septembre 2003</u>**
Passée cette date, une majoration de 10% sera appliquée

Dans tous les cas, retourner à :
Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire
Secrétariat GFP2003
Université Blaise Pascal -CNRS/UMR6505
63177 – AUBIERE Cedex

Université Blaise Pascal - Agent comptable **34, Av Carnot BP185** **63006 CLERMONT-FERRAND Cedex**	**Trésorerie Générale du Puy-de-Dôme** **Code banque : 10071 Guichet : 63000** **compte 0000.3003.968** **SIRET 19631525300019** **TVA FR 86196315253**

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 11-13 mars 2003
Initiation à la connaissance des matières plastiques - II 17-21 mars 2003
Technologie des systèmes barrières pour films et corps creux en PET 19 mars 2003
Les additifs dans les polymères : intérêt et caractérisation analytique 26 mars 2003
Matériaux composites 19-23 mai 2003
Vieillissement des matières plastiques 10-13 juin 2003
Influence de la mise en œuvre par injection sur les propriétés des plastiques 16-19 septembre 2003
Analyse et caractérisation physico-chimique des polymères 23-26 septembre 2003
*Les nano-composites polymère/polymère et polymère/charge minérale*01 octobre 2003
Initiation à la connaissance des matières plastiques - I 13-17 octobre 2003
Modification des surfaces des matériaux polymères 25-27 novembre 2003
Matières thermoplastiques techniques : présentation, performances mécaniques et électriques, traitements de surface 20-24 octobre 2003
Conception et Dimensionnement de structures en Matériaux Composites 18-21 novembre 2003
Assemblage par collage - Théorie et applications 2-4 décembre 2003
Défectologie et transformation des matériaux industriels polymères 9-11 décembre 2003
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 - http://www.cnam.fr/cacemi/

Université Louis Pasteur (ULP) – Strasbourg

Techniques analytiques d'identification des matières plastiques 05-07 mars 2003 (10-12 mars 2004)
Initiation à la chimie des Matériaux 18-20 mars 2003 (16-18 mars 2004)
Caractérisation morphologique des solides 18-19 mars 2003
Les cristaux liquides : utilisation dans les dispositifs opto-électroniques 15-16 avril 2003
Synthèse des Polymères 13-15 mai 2003 (14-16 mai 2004)
Analyse des surfaces par spectroscopie des photoélectrons (ESCA) 13-15 mai 2003 (11-13 mai 2004)
Rhéologie des polymères fondus 14-16 mai 2003
Vieillissement des matières plastiques 19-20 mai 2003 (17-18 mai 2004)
Chromatographie d'exclusion stérique 14-16 mai 2003 (12-14 mai 2004)
Les propriétés d'usage et le bon usage des matières plastiques 4-6 novembre 2003
Informations : Caroline Berst, Tél. : 03 90 24 49 21, Fax : 03 90 24 49 29,
E-mail : caroline.berst@adm-ulp.u-strasbg.fr - http://depulp.u-strasbg.fr

AFPEV (Association de Formation Professionnelle Continue dans les industries des peintures, vernis, encres d'imprimerie, couleurs fines et professions connexes)

Tél : 01 42 63 45 91, Fax : 01 42 63 31 50, E-mail : aftpva@wanadoo.fr - http://www.aftpva.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

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

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 - 12 au 14 mai 2003 (2.5 jours)
Pratique de la rhéologie - 12 au 15 mai 2003 (3.5 jours)
Perfectionnement en rhéologie - 26 au 28 mai 2003 (2 jours)
La rhéologie appliquée à l'agro-alimentaire : nous consulter à l'adresse ci-dessous
Informations (programme détaillé, tarifs, bulletin d'inscription, etc) : Isabelle ALIBERT - Tél/Fax : 05 59 80 14 21 - E-mail : isabelle.alibert@univ-pau.fr - Site Web : http://www.univ-pau.fr/UPPAMAT

Université de Toulon – ISITV
Informations: Université de Toulon et du Var, Formation Continue, BP132, 83957 LA GARDE Cedex
Inspecteur en Anticorrosion par Revêtement 31 mars - 4 avril 2003
Protection et Corrosion 15-16 mai 2003
Identification des Matières Plastiques et Composites 18-20 juin 2003
Assemblage par collage 11-13 juin 2003
Edmond Arnaudo, Tél. : 04 94 14 25 76, Fax : 04 94 14 24 48 E-mail : arnaudo@isitv.univ-tln.fr

Université de Bretagne-Sud - Lorient Technopole Innovation
Renseignements et inscriptions : Patricia BARBIERI - Tél : 02 97 88 23 23 Fax : 02 97 88 23 20 E-mail : animation@lorient-technopole.com

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 ANTIPOLIS)
Cours du Mastère Matériaux et Mise en Forme, ouverts à la formation permanente
Tribologie de la mise en forme et mécanique du contact : tronc commun: 27 au 31 Janvier 2003
Adhésion-adhérence (15h ou 30h) : 3 au 5 (7) Février 2003
Calcul Intensif de simulation de l'injection avec REM 3D : 11-13 Mars 2003
Mécanique et thermique des milieux continus et lois de comportement : 13-17 Octobre 2003
Mise en oeuvre des polymères : 17-21 Novembre 2003
Physique des polymères : 1-5 Décembre 2003
Informations : Yves Laboureur, Armines/CEMEF - EMP, BP 207 - 06904 SOPHIA ANTIPOLIS 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 Formation Continue , 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
Transparence - Translucidité : Quels matériaux et quelles technologies pour mieux intégrer la lumière à vos produits 19-20 mars 2003, Paris
Comment maîtiser les interactions contenant / contenu ? 2-3 Avril 2003, Paris
Nanocomposites - Quel développement pour les composites thermoplastiques ? 20-21 mai 2003, Paris
Info. : 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) - 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/

PRÉSENTATION DE LIVRES

RAPPORT SUR LE LIVRE de Jacques RAULT :

"Les polymères solides - Amorphes, élastomères, semi cristallins",

Cépaduès-éditions, Toulouse, 2002

par Dr. Christopher J.G. Plummer, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Cet ouvrage a pour but de fournir aux ingénieurs et étudiants une description des polymères solides, et d'expliquer les liens entre leurs propriétés mécaniques et leur structure. Il traite d'abord des principales classes de polymères synthétiques et polymères naturels, soulignant leur importance pratique et introduisant la notion d'enchevêtrement. Celle-ci sert de fil conducteur pour la suite de la discussion, où les états caoutchoutique, vitreux et semicristallin sont successivement abordés. Les trois derniers chapitres sont consacrés aux propriétés mécaniques aux temps courts et aux temps longs, et à la rupture des polymères, y compris la fatigue dynamique. Ils visent ainsi l'ensemble des phénomènes dont on doit tenir compte lors de l'utilisation de polymères en tant que matériaux structurels.

Certes, le lecteur trouvera dans ces 226 pages une quantité impressionnante d'informations relatives à la structure et à la déformation des polymères, et à certaines approches théoriques. Les différents thèmes sont présentés selon un schéma logique. Les développements mathématiques sont complétés par des explications physiques qualitatives et des exemples pratiques. Enfin, le tout est étayé par une bibliographie extensive, même s'il manque un index. L'introduction aux polymères naturels, trop souvent ignorés dans les ouvrages de ce genre, est particulièrement bienvenue.

Cependant, le lecteur sera peut-être frappé par l'absence de micrographies, surtout lorsqu'il s'agit de morphologie et de microdéformations. Quelle que soit la raison de cette absence, elle est malheureusement loin d'être compensée par la qualité médiocre des dessins et graphiques. Les figures et le texte souffrent aussi de l'usage aléatoire d'indices, d'exposants, de caractères italiques, de symboles contradictoires, de nombreuses fautes d'orthographe et d'une mise en page approximative (un paragraphe entier semble avoir été inséré par inadvertance à la page 38, par exemple). En effet, certaines figures sont difficiles à comprendre ; l'on peut citer le début du dernier chapitre, où il est dit qu'une rupture fragile par fissuration lente dans le PVC et le PE est favorisée par des contraintes élevées, tandis que la Figure 1 semble montrer le contraire. Ce manque de rigueur se fait particulièrement sentir dans les développements mathématiques. La discussion, pourtant très classique, de l'élasticité caoutchoutique, manque de cohérence, par exemple. C'est d'autant plus regrettable que l'on pourrait considérer comme un des points forts du livre le regard critique, souvent basé sur les propres recherches de l'auteur, qu'il porte sur certaines idées reçues. Cependant, on a de la peine à être convaincu par les arguments présentés lorsqu'on trébuche sur ces détails. D'ailleurs, les choix de l'auteur conduisent à un traitement parfois inégal. Des notions de base comme le volume libre ou le crazing ne sont pas toujours expliquées de manière claire et l'on ne trouve que peu de discussion sur certains sujets très actuels comme les polymères à cristaux liquides, les mélanges, les interfaces ou le rôle de l'enchevêtrement dans la résistance des polymères.

Néanmoins, si la rigueur technique laisse à désirer, cet ouvrage reste une source d'informations riche et intéressante sur les polymères solides, qui complète bien ceux qui sont déjà disponible sur le marché.

NOUVEAUX MEMBRES INDIVIDUELS

ADAM Vivian, TI Automotive, Technology Center, Lochfeldstr. 31, D 76437 RASTATT, Allemagne, Tel : 49 0 7222 968 60, Fax : 49 0 7222 968 515

ANIBA Tahar, M. Assistant C. Cours, Doctorant, Département Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Sétif, 19000 SETIF, ALGERIE, Tél : 036 91 51 33, Fax : 036 91 51 33, Sujet thèse : Dégradation, stabilisation des polyoléfines, biodégradation, recyclage, blends.

BABIN Jérome, Doctorant, LCPO - CNRS - ENSCPB, Université Bordeaux 1 (UMR 5629), 16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC, Fax : 05 56 84 84 87, http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo

BADEL Thierry, Doctorant, LMPB - Bat. ISTIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 15, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : thierry.badel@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Synthèse de nouveaux copolymères en peigne polyoléfine greffée polyméthacrylate nanostructurés par polymérisation dans l'extrudeuse.

BALEY Christophe, Docteur, MCF, Labo.Polymères et Procédés, Rue St Maudé, 56325 LORIENT, Tél : 02 97 87 45 53

BALLIN Jean-Marc, Ingénieur Chimiste, Ingénieur R&D, COGNIS France Z. A., 19, rue Pierre Brasseur, 77109 MEAUX, Tél : 01 64 35 34 70, Fax : 01 60 23 97 89,
E-mail : jean-marc.ballin@cognis.com, Spécialité : Chimie industrielle.

BARON Amélie, Doctorante, LCPO - CNRS - ENSCPB, Université Bordeaux 1 (UMR 5629), 16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC, Fax : 05 56 84 84 87, http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/

BEN HAMOUDA Sofiane, Doctorant, PBM - UMR 6522 - Faculté des Sciences, Univ. de Rouen / CNRS, Bd Maurice de Broglie, 76821 MONT ST AIGNAN, Tél : 02 35 14 67 91, Fax : 02 35 14 67 04, E-mail : sofiane.BenHamouda@univ-rouen.fr, http://www.univ-rouen.fr/pbm/, Sujet thèse : Élaboration et caractérisation de membranes à haute sélectivité pour la séparation des mélanges gazeux oléfines/paraffines.

BEREAUX Yves, Docteur, Maître de Conférences, Ecole Supérieure de Plasturgie d' Oyonnax, BP 807, 01108 OYONNAX , Tél : 04 74 81 93 06, Fax : 04 74 81 93 01, E-mail : bereaux@esp-oyonnax.fr,

BERTHET Romuald, Docteur Ingénieur, Ingénieur R&D, Alcatel, 53, rue Jean Broutin, 78703 CONFLANS SAINTE HONORINE, Tél : 01 39 77 13 97, Fax : 01 39 19 12 20, E-mail : romuald.berthet@alcatel.fr, Spécialité : Revêtements photopolymérisables, procédé de photo polymérisation, fibres optiques.

BOISSEL Jacques

BRAYMAND Sandrine, Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 STRASBOURG, Tél : 03 88 41 41 35, Fax : 03 88 41 40 99

BRULET Annie, Docteur, Ingénieur de Recherches CNRS, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay - Bat.563, 91191 GIF SUR YVETTE, Tél : 01 69 08 66 69, Fax : 01 69 08 82 61, E-mail : brulet@llb.saclay.cea.fr, Spécialité : Systèmes complexes polymériques.

BURLOT Delphine, Doctorante, LPMI -CURS - UPPA, BP 1155, 64013 PAU, Tél : 05 59 92 30 85, Fax : 05 59 80 83 50, E-mail : delphine.burlot@univ-pau.fr, http://www.univ-pau.fr/LPCP/, Sujet thèse : Développement de nouveaux matériaux composites à base de fibres végétales et de matrices thermoplastiques.

BUSNEL Frédéric, Doctorant, Labo.Polymères et Procédés, Rue St Maudé, 56325 LORIENT, Tél : 02 97 87 45 87, Fax : 02 97 87 45 88, E-mail : frederic.busnel@univ-ubs.fr, Sujet thèse : Composites.

CAMPAGNE Christine, Docteur, Maître de Conférences, Ecole Nationale Sup. Arts et Industries Textiles, Labo. de Génie et Matériaux Textiles, BP 30329, 59056 ROUBAIX, Tél : 03 20 25 89 66, Fax : 03 20 27 25 97, E-mail : christine.campagne@ensait.fr, http://www.ensait.fr, Spécialité : Adhésion. Surface. Mouillage.

CAYUELA Julien, Doctorant, LMPB - Bat. ISTIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 15, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : julien.cayuela@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Fabrication et contrôle de l'architecture moléculaire (longueur des séquences et composition) de copolymères polycarbonate/poly-E-caprolactone par la voie extrusion réactive.

CELLE Caroline, Doctorante, LMPB - Bat. ISTIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 03, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : caroline.celle@univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Influence des conformations moléculaires sur la dynamique et le mouillage des couches minces.

COLLETTE Christian, Atofina, Centre de Recherche Rhône-Alpes, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE

DAGREOU Sylvie, Docteur, Maître de Conférences, Labo. de Physico-Chimie des Polymères UMR 5067 - Université de Pau, CURS BP1155F, 64013 PAU, Tél : 05 59 92 30 63, Fax : 05 59 80 83 50, E-mail : sylvie.dagreou@univ-pau.fr, http://www.univ-pau.fr/LPCP/, Spécialité : Rhéologie des polymères chargés et des systèmes hétérogènes.

DARRAS Vincent, Doctorant, LRP - CNRS UMR 7581, 2 à 8, rue Henri Dunant, 94320 THIAIS, Tél : 01 49 78 11 73, Fax : 01 49 78 11 91, E-mail : vincent.darras@glvt-cnrs.fr, http://www.glvt-cnrs.fr, Sujet thèse : Elaboration d'édifices macromoléculaires à base de silicones fluorés.

DE SAINTE Claire, Labo.de Photochimie Moléculaire et Macromol., UMR 6505, 63177 AUBIERE

DECOR Rachel, Docteur, Senior Scientist, Alnis Biosciences Inc., 5764 Shellmound str., CA 94608 EMERYVILLE, USA, Tél : 510 420 3760, Fax : 510 420 3761, E-mail : rdecor@alnis.com, http://www.alnis.com, Spécialité : Libération contrôlée & vectorisation par nanoparticules polymériques (anticancéreux, thérapie génique, protéines).

DERAIL Christophe, Docteur, Maître de Conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 PAU, Tél : 05 59 92 30 95, Fax : 05 59 80 83 50, E-mail : christophe.derail@univ-pau.fr, Spécialité : Adhérence et rhéologie.

DIVERS Thomas, Ingénieur, Doctorant, Labo. Polymères et Procédés, Rue St Maudé, 56325 LORIENT, Tél : 02 97 87 45 07, Fax : 02 97 87 45 88, E-mail : divers@univ-ubs.fr, Sujet thèse : Modification chimique de l'amidon à l'usage d'additifs pour polymères.

DOUBLIER Jean-Louis, Docteur, Directeur de Recherche, INRA Unité de Physicochimie des Macromolécules, BP 71627, 44316 NANTES Cedex, Tél : 02 40 67 50 55, Fax : 02 40 67 50 43, E-mail : doublier@nantes.inra.fr, http://www.nantes.inra.fr, Spécialité : Biopolymères. Rhéologie.

FERRIOL Michel, Professeur des Universités, Enseignant - Chercheur, Laboratoire de Chimie et Applications, EA 3471 - Université de Metz, Rue Victor Demange, 57500 SAINT AVOLD, Tél : 03 87 93 91 85, Fax : 03 87 93 91 01, E-mail : mferriol@iut.univ-metz.fr, Spécialité : Polymères à propriété anti-feu : caractérisation physico-chimique, fonctionnalisation, additivation.

FRAISSE Frédéric, Doctorant, Labo.de Photochimie Moléculaire et Macromol., UMR 6505, 63177 AUBIERE, Tél : 04 73 40 71 82, E-mail : frederic.fraisse@univ-bpclermont.fr, Sujet thèse : Recyclage de mélanges PET/PC.

FREAL-SAISON Sébastien, Etudiant DEA.

FRINGANT Christophe, Docteur, Ingénieur R & D, SOLVIN - Service RechPVDC DevPol, 1, avenue de la République, 39501 TAVAUX, Tél : 03 84 71 21 49, Fax : 03 84 71 21 07, E-mail : christophe.fringant@solvay.com, http://www.iscan-diofan.com, Spécialité : Polymérisation.

GALLESCO Christophe, Ingénieur, Doctorant, Laboratoire de Chimie Appliquée, ISITV, Avenue Georges Pompidou, BP 58, 83162 LA VALETTE DU VAR, Tél : 04 94 14 26 28, Fax : 04 94 14 24 48, E-mail : christophe.gallesco@univ-tln.fr, http://univ-tln.fr, Sujet thèse : Problèmes de copolymérisation de dérivés acryliques dans des conditions micellaires.

GASCON Claire, Doctorante, LCPO - CNRS - ENSCPB, Université Bordeaux 1 (UMR 5629), 16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC Cédex, Tél : 05 57 96 29 70, Fax : 05 56 84 84 87, E-mail : clairegascon@voila.fr, http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/, Sujet thèse : Nouveaux oligomères hydrocarbonés hydroxytéléchéliques pour élastomères polyuréthanes à longévité accrue.

GAUDICHET Emmanuelle, Doctorante, ENSAM -LTVP, 151, boulevard de l'Hôpital, 75013 PARIS, Tél : 01 44 24 64 13, Fax : 01 44 24 63 82, E-mail : Emmanuelle.GAUDICHET@paris.ensam.fr, http://www.paris.ensam.fr, Sujet thèse : Étude du vieillissement de nouvelles fibres creuses d'ultrafiltration et de leur optimisation.

GHEBAUDO C, Doctorant, ENSAM, 151, boulevard de l'Hôpital, 75013 PARIS

GLINEL Karine, Docteur, Chargée de Recherche, PBM - UMR 6522 - Faculté des Sciences, Univ. de Rouen / CNRS, Bd Maurice de Broglie, 76821 MONT ST AIGNAN Cedex, Tél : 02 35 14 65 86, Fax : 02 35 14 67 04, E-mail : karine.glinel@univ-rouen.fr, http://www.univ-rouen.fr/pbm/, Spécialité : Dérivés polysaccharides, couches minces de polymères, films polyélectrolytes, physico-chimie des interfaces polymères.

GOLDBLUM Sophie, Doctorante, Institut Galilée - LRM, Université Paris 13, 99, avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 VILLETANEUSE, Tél : 0149 40 33 39, Sujet thèse : Synthèse de copolymères siloxaniques fonctionnels, architecture contrôlée.

GUATARBES Bertrand, Doctorant, Lab. de Physique des Matériaux Industriels, UMR CNRS 5067, Université de Pau, Avenue de l'Université - BP 1155, 64013 PAU, Tél : 05 59 92 30 85, Fax : 05 59 80 83 50, E-mail : bertrand.guatarbes@univ-pau.fr, http://www.univ-pau.fr/LPCP/, Sujet thèse : Nanorhéologie des polymères.

GUILLO Nathalie, Sanofi - Synthélabo Recherche, 195, route d'Espagne, 31036 TOULOUSE

HACHEMAOUI Aïcha, Doctorante, Centre Univ. Mustapha Istambouli, Institut d' Hydraulique, route de Mamounia, BP 763, 29000 MASCARA, ALGERIE, E-mail : hachemaoui2002@yahoo.fr, Sujet thèse : Synthèse de nouveaux composés tensioactifs perfluorés, catalysés par la Maghnite.

HIBON Ségolène, Doctorante, INSA Lyon, Laboratoire des Matériaux Macomoléculaires, Bâtiment Jules Verne, 17, avenue Jean Capelle, 69621 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 63 75, Fax : 04 72 43 85 27, E-mail : segolene.hibon@insa-lyon.fr, Sujet thèse : Cinétique de réaction et nouveaux matériaux polyuréthanes nanorenforcés.

JOLY-DUHAMEL Christine, Docteur, Maître de Conférences, Lab. de Chimie Macromoléculaire, ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 MONTPELLIER, Tél: 04 67 14 43 02, Fa : 04 67 14 72 20 E-mail: cduhamel@cit.enscm.fr, http://www.lcm.enscm.fr, Spécialité : Physico-chimie des polymères.

KEFI Slaheddine, M.D.3., 110, Schlumberger Drive, US SUGAR LAND TX 77478, USA,

LAMARCA William, Ingénieur R&D, COGNIS France Z. A., 19, rue Pierre Brasseur, 77109 MEAUX, Tél : 01 64 35 34 70, Fax : 01 60 23 97 89, E-mail : william.lamarca@cognis.com, Spécialité : Synthèse des polymères.

LAMURE Alain, Professeur, ENSIACET/CIRIMAT, 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE, Tél : 05 62 88 57 07, Fax : 05 62 88 56 63, E-mail : Alain.Lamure@ensiacet.fr, Spécialité : Corrélations structures. Propriétés surfaciques des polymères.

LEJEUNE, Doctorant, Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 STRASBOURG

LOREC Gildas, Doctorant, Labo. Polymères et Procédés, Rue St Maudé, 56325 LORIENT, Tél : 02 97 87 45 07, Fax : 02 97 87 45 88, E-mail : gildas.lorec@univ-ubs.fr, Sujet thèse : "Mise au point de lentilles intraoculaires bi-matière". Interfaces dans les polymères.

MARKOVIISI Dimitra, ESCB, 54, rue Fenelon, 92120 MONTROUGE

MASUREL Edouard, Doctorant, Labo. Matériaux Polymères et Biomatériaux, Bât.ISTIL - La Doua, 43, bld du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 03, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : edouard.masurel@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Étude de revêtements anti-adhérents silicones, suivi in-situ de la photopolymérisation.

MATMOUR Rachid, Doctorant, LCPO - CNRS - ENSCPB, Université Bordeaux 1 (UMR 5629), 16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC Cédex, Fax : 05 56 84 84 87

MAYER André, Docteur, Directeur R&D, Bostik Findley B319 Coubert, 77257 BRIE COMTE ROBERT, Tél : 01 64 42 12 30, Fax : 01 64 42 12 63, E-mail : andre.mayer@bostikfindley.com, http://www.bostikfindley.com, Spécialité : Synthèse en émulsion et adhésion.

MOGUEDET Maël, Doctorant, Ecole Supérieure de Plasturgie, BP 807, 01108 OYONNAX Cedex, Tél : 04 74 81 93 16, Fax : 04 74 81 93 01, E-mail : moguedet@esp-oyonnax.fr, http://www.esp-oyonnax.fr, Sujet thèse : Développement d'un outil d'aide à la conception et au fonctionnement d'un ensemble vis-fourreau industriel pour l'injection de thermoplastiques chargés fibres longues.

MOKHTARI Ilham, Doctorante, CNRS - LMOPS, BP 24, 69390 VERNAISON, Tél : 04 78 02 22 66, Fax : 04 78 02 77 38, E-mail : Ilham.Mokhtari@univ-savoie.fr, Sujet thèse : Élaboration de matériaux nanoporeux à faible constante diélectrique.

MONTEMBAULT Alexandra, Ingénieur, Doctorante, Labo. Matériaux Polymères et Biomatériaux, Bât. ISTIL - Univ. Claude Bernard, 43, bld du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 13, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : alexandra.montembault@wanadoo.fr, Sujet thèse : Élaboration d'un néo-cartilage : optimisation d'une formule bio-résorbable à base d'un gel de chitosane. Étude des interactions cellules-chitosane après mise en contact gel/cellules.

NAVARRO Christophe, Ingénieur de Recherche, Groupement de Recherches de Lacq, Service Polymères de Spécialités, B.P.34, 64170 LACQ, Tél : 05 59 92 69 61, Fax : 05 59 92 68 38, E-mail : christophe.navarro@atofina.com

NGUYEN Minh Hanh, Doctorante, Laboratoire de Chimie Appliquée, ISITV, Avenue Georges Pompidou, BP 56, 83162 LA VALETTE DU VAR, Tél : 04 94 14 26 28, Fax : 04 94 14 24 33, E-mail : minh-hanh.nguyen@univ-tln.fr, http://istiv.univ-tln.fr, Sujet thèse : Contribution à la formulation de nouvelles peintures en phase aqueuse à haute durabilité en climat tropical.

NICODEAU Célia, Ingénieur ELCPM, Doctorante, ENSAM -LTVP, 151, boulevard de l'Hôpital, 75013 PARIS, E-mail : celia.nicodeau@paris.ensam.fr, http://www.paris.ensam.fr, Sujet thèse : Soudage de matériaux composites à matrice thermoplastique.

NOEL Gwénaëlle, Euroforum France SARL, 35, rue Greneta, 75002 PARIS

NOTIN Laure, Doctorante, LMPB - Bat. ISTIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 13, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : laure.notin@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Élaboration de dispositifs médicaux à base de fibres naturelles.

OSMONT E., LSNC - BP Lavéra SNC (Chimie), Usine Chimique, 13117 LAVERA

PONSAUD Philippe, Doctorant, USTL, Labo. de Chimie Macromoléculaire, UPRESA 8009 CNRS, 59655 VILLENEUVE D'ASCQ, Tél : 03 20 33 71 07, E-mail : philippeponsaud@yahoo.fr, Sujet thèse : Améliorations des propriétés transverses de matériaux composites polymérisés par rayonnements ionisants.

POTTIE Laurence, Doctorante, Université Paris VI, Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire, 4, place Jussieu, 75005 PARIS, Tél : 01 44 27 37 38, E-mail : pottie@ccr.jussieu.fr, Sujet thèse : Synthèse de réseaux anisotropes sous champ magnétique.

POUTEAU Charlyse, Docteur

QUEMENER Damien, Doctorant, LCPO - CNRS - ENSCPB,Université Bordeaux 1 (UMR 5629), 16, avenue Pey Berland, 33607 PESSAC, Fax : 05 56 84 84 87

RENOUARD Thierry, Ingénieur de Recherche, Post Doc, Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 STRASBOURG, Tél : 03 88 41 40 93, E-mail : renouard@ics.u-strasbg.fr, Spécialité : Développement de matériaux carbonés pour le stockage d'énergie

RONDEAU Elisabeth, Doctorante, LMPB - Bat. ISTIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 09, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : elisabeth.rondeau@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Génération In Situ de charges inorganiques en matrice PP.

ROUSSET François, Doctorant, Ecole Supérieure de Plasturgie, BP 807, 01108 OYONNAX Cedex, Tél : 04 74 81 93 16, Fax : 04 74 81 93 01, E-mail : rousset@esp-oyonnax.fr, http://www.esp-oyonnax.fr, Sujet thèse : Coextrusion de polymères. Étude rhéologique et physico-chimique. Stabilité des écoulements.

SAID Sylvère, Docteur, MCF, Labo.polymères et Procédés, Rue St Maudé, 56325 LORIENT, Tél : 02 97 87 45 89

SARRAZIN Jérome, Doctorant, Labo. de Physique des Matériaux Industriels, CURS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 115, 64013 PAU, Tél : 05 59 92 30 85, Fax : 05 59 80 83 50, E-mail : jerome.sarrazin@univ-pau.fr, Sujet thèse : Relations structures/propriétés dans les polymères ramifiés.

SILBERZAN Isabelle, CRAY VALLEY, Centre de Recherches de l'Oise, B.P.22, 60550 VERNEUIL EN HALATTE, Tél: 03 44 55 61 71, Fax: 03 44 55 66 93, E-mail: isabelle.silberzan@crayvalley.com

SOUGUIR Zied, Doctorant, PBM - UMR 6522 - Faculté des Sciences, Univ. de Rouen / CNRS, Bd Maurice de Broglie, 76821 MONT ST AIGNAN, Tél : 02 35 14 00 72, Fax : 02 35 14 67 04, E-mail : ziedsouguir@yahoo.fr, http://www.univ-rouen.fr/pbm/, Sujet thèse : Modification chimique de polysaccharides.

TRAN Tuan Anh, Doctorant, Labo. Polymères et Procédés, Centre de Recherche, BP92116, 56321 LORIENT, E-mail : tuananh.tran@univ-ubs.fr, Sujet thèse : Synthèse et caractérisation des plastiques.

TROMBE Jean-Christian, C.E.M.S. - CNRS, LOE, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 TOULOUSE

VALLE Matthieu, Doctorant, LMPB - Bat. ISTIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 11, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : matthieu.valle@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Application de la catalyse organométallique à la synthèse de copolymères par la voie extrusion réactive.

VANHOYE Didier, Responsable du Service Synthèse, CRAY VALLEY, Centre de Recherches de l'Oise, B.P.22, 60550 VERNEUIL EN HALATTE, Tél : 03 44 55 61 43, Fax : 03 44 55 61 97

VIZIO Nadège, Doctorante, LMPB - Bat. ISTIL, 15, Bd Lathayet, 69622 VILLEURBANNE, Tél : 04 72 43 27 17, Fax : 04 72 43 12 49, E-mail : nadege.vizio@etu.univ-lyon1.fr, Sujet thèse : Elaboration d'hydrogel de chitosane en vue d'applications biomolécules.

VUILLEMIN Bruno, Docteur, Chef de Service GRL Polymères Styréniques, Groupement de Recherches de Lacq, B.P.34, 64170 LACQ, Tél : 05 59 92 68 49, Fax : 05 59 92 68 40, E-mail : Bruno.vuillemin@atofina.com, Spécialité : Responsable de l'activité recherche des polymères styréniques d'Atofina.

NOUVEAUX MEMBRES COLLECTIFS

BLOSSOM PRODUCTS, 5 - 7, Place Marcel Rebuffat, 91971 COURTABOEUF Cedex,
Tél : 01 60 37 74, Fax : 01 60 14 07 94, E-mail : bpp@blossom-products.com, http://www.blossom-products.com, Correspondant : Monsieur Jean-Pierre GARIBAL,
Activités : Représentation et distribution exclusive des produits et services de Polymer Standards Service

ACTUALISATONS, CORRECTIONS

BERGERON Vance, Docteur, Chercheur CRI/CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire de Physique, 46, allée d'Italie, 69007 LYON, Tél : 04 72 72 84 92, Fax : 04 72 72 80 80, E-mail : VANCE.BERGERON@ens-lyon.fr

BLAISE Hélène, Docteur Ingénieur, Responsable Laboratoire R & D, KERMEL, 20, rue Ampère, 68000 COLMAR, Tél : 03 89 20 47 35, E-mail : helene.blaise@kermel.com, Spécialité : Mise au point de films polymères imperméables au plomb à partir de latex, en vue de la réhabilitation des réseaux de distribution d'eau potable, en plomb, situés à l'intérieur des habitations.

BOUILLO Nathalie, Ingénieur chimiste, Docteur, Chef de Laboratoire, BASF AG GKS/F-B1, 26, chemin de l'Epitaphe, 67056 LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, Allemagne, Tél : 00496216020523, Fax : 00496216020313, E-mail : nathalie.bouillo@basf-ag.de, Spécialité : Polymère pour la pharmacie et la cosmétique.

BURGUIERE Carine, Docteur, Ingénieur ENSCP, Ingénieur d'Etude, Essilor International, R&D Matériaux, 57, avenue de Condé, 94100 SAINT MAUR DES FOSSES, E-mail : burguieC@essilor.fr, Spécialité : Polymérisation radicalaire contrôlée. Polymères hydrosolubles.

FOUCAULT Frédéric, Docteur, Chercheur, BioMérieux RD Instrumentation, Le Zaligniez, 38390 LA BALME LES GROTTES, Tél : 04 74 95 25 00 (28 27), Fax : 04 74 95 26 58, E-mail : frederic.foucault@eu.biomerieux.com, http://www.biomerieux.com, Spécialité : Polymères, collages, microfluidique, écoulement, propriétés de surface.

GIRAUD Stéphane, Docteur Chimie Organique et Macromoléculaire, Attaché Temporaire de l'Enseignement et de la Recherche, ENSAIT/GEMTEX, 9, rue de l'Ermitage, BP 30329, 59056 ROUBAIX, Tél : 03 20 27 29 97, E-mail : stephane.giraud@ensait.fr, Spécialité : Procédés de microencapsulation. Formulations retard au feu. Physico-chimie des polyuréthanes. Chimie des isocyanates.

GOSPODINOVA Natalia, PhD, HDR, Professeur des Universités, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE, Tél : 03 89 33 68 51, E-mail : N.Gospodinova@uha.fr, Spécialité : Polyaniline. Propriétés de surface. Systhèmes colloïdaux.

GUEGUEN Virginie, Docteur, Maître de Conférences, Université Paris 13 - Institut Galilée, 99, avenue J.B. Clément, 93430 VILLETANEUSE, Tél : 01 49 40 33 49, E-mail : gueguen@galilee.univ-paris13.fr

JUHUE Didier, Docteur Ingénieur ENSCPB, Ingénieur de Recherche, ATOFINA, CRRA, rue Henri Moissan - BP 63, 69493 PIERRE BENITE, Tél : 04 72 39 88 19, Fax : 04 72 39 88 61, E-mail : didier.juhue@atofina.com, Spécialité : Additifs pour papier et caoutchouc.

LEPOITTEVIN Bénédicte, Docteur, Maître de Conférences, Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle (COM) - ICMMO - UMR 8614, Bat.420 - Université de Paris Sud, 91405 ORSAY, Tél : 01 69 15 68 36, Fax : 01 69 15 47 15, E-mail : lepoittevin@icmo.u-psud.fr, http://www.icmo.u-psud.fr, Spécialité : Synthèse macromoléculaire, nanomatériaux, glycopolymères.

MARIE Emmanuelle, Docteur, Chargée de Recherche, Lab. Chimie Physique Macromoléculaire, UMR CNRS-INPL 7568 Groupe ENSIC, 1, rue Grandville BP451, 54001 NANCY, Tél : 03 83 17 52 61, Fax : 03 83 37 99 77, E-mail : Emmanuelle.Marie@ensic.inpl-nancy.fr, Spécialité : Polymérisation en miniémulsion, modification chimique, particules pour applications biomédicales.

MAZUEL Florence, Docteur, Ingénieur Développement Polymérisation, COGNIS France Z. A., 19, rue Pierre Brasseur, 77109 MEAUX, Tél : 01 64 35 34 47, Fax : 01 60 23 97 89, E-mail : Florence.Mazuel@cognis.com, Spécialité : Synthèse et caractérisation de latex fonctionnalisés filmifiants et réticulants à température ambiante.

NOUVEL Cécile, Docteur, Assistant de Recherche, Department of Chemistry, University of Nottingham, Lab 10, University Park, NG72RD NOTTINGHAM, U.K., Tél : 0 115 951 3484, E-mail : Cecile.Nouvel@nottingham.ac.uk, Spécialité : Chimie des polymères. Polymères amphiphiles.

ROUSSEL Christophe, Docteur, Post-doctorant à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Spécialité : Synthèse et électrosynthèse organique et macromoléculaire. Procédés sol-gels.

RECAPITULATIF DES CONGRES, WORKSHOPS ...

Dates	Lieux	Colloques	N° Bul.
2003			
20-21 Mars	**Villeurbanne**	**Nanocomposites à matrice polymère et charges lamellaires**	**94**
23-27 Mars	New Orleans (USA)	225th ACS National Meeting	94
25-28 Mars	**Every**	**18éme Col. sur la Déformation des Polymères Solides**	**94**
27-28 Mars	Bordeaux	Matériaux Bois-Polymères - Applications et tendances	**93**
02-04 Avril	Kyoto (Japon)	9th International Seminar on Elastomers ISE2003	**93**
10-11 Avril	Mpumalanga S.Africa	UNESCO & IUPAC Conference on Polymer Properties	94
21-25 Avril	San Francisco	2003 MRS Spring Meeting	**93**
23-25 Avril	**Saint-Etienne**	**3rd Int. Workshop on Inverse Problems in Rheology**	**93**
24-25 Avril	**Rabat (Maroc)**	**JPOA 4 - Journées Polymères Organiques et Applications**	**93**
14-16 Mai	**Montpellier**	**MemPro2: Intégration des Membranes dans les Procédés**	92
20-21 Mai	Groningen Netherlands	Nanoscience & Technology Conference	94
20-24 Mai	Moscow	Xth Int. Symposium on Macromolecule Metal Complexes	94
26-29 Mai	Chengdu (Chine)	3rd East-Asian Polymer Conference (EAPC-3)	94
25-30 Mai	**Gargnagno (Italie)**	**EPF 2nd Sum. School "Nanostructured Polymer Materials"**	**94**
31 mai -4 Juin	**Québec (Canada)**	**Colloque SQP-GFP 2003**	**94**
12-13 Juin	**Caen**	**Journées du GFP Ouest**	**93**
23-27 Juin	**Stockholm**	**Europolymer Congress**	**94**
29 Juin-04 Juil.	Singapour	2nd Inter.Confer.: Materials for Advanced Technologies	**93**
30 Juin-04 Juil.	Boston	IUPAC Inter. Symposium on Ionic Polymerization IP'03	**93**
13-18 Juil.	Sydney (Australie)	16th International Conference on the Organic Solid State	94
28 Juil.-1 Août	Kyoto (Japan)	15th Int. Symp. Olefin Metathesis and Related Chemistry	94
24-28 Août	Bratislava (Slovaquie)	Molecular Characterization of Polymers	**93**
1-5 septembre	Lausanne (Suisse)	Euromat 2003	94
7-11 sept.	New York (USA)	226th ACS National Meeting	94
8-10 sept	**Rouen**	**6ème Colloque Franco-Roumain sur les Polymères**	**94**

RECAPITULATIF DES CONGRES, WORKSHOPS ...

Dates	Lieux	Colloques	N° Bul.
2003			
9-12 sept	**Nancy**	**Processing and Properties of Reinforces Polymers**	**94**
12-14 sept	Durham (UK)	6th Materials Discus. Controlled Polymer Architectures 94	
14-19 sept	Carcans-Maubuisson	Ecole d'été Galerne 2003	94
16-19 sept	Toulouse	20e Jour. Spectrométrie de Masse et Analyse Protéomique	94
17-19 sept	**Villeneuve d'Ascq**	**9th Meeting on Fire Retardancy & Protection of Materials**	**93**
21-26 sept	**Bouvines**	**JEPO 31**	**94**
28-30 sept.	Bayreuth (Allemagne)	Interface Dominated Systems - BPS'03	94
28 sept-1 oct.	Dresde (Allemagne)	2nd Int. Sym. Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems	94
15-17 octobre	Brest	38e Col. Rhéologie & Physico-Chimie Produits Formulés	94
5-8 octobre	Balatonfüred Hungary	Conf. Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials	94
5-8 octobre	Sonoma (USA)	ACS Polymer Division Workshop "Advances in Polyolefins"	94
27-30 octobre	**Nantes**	**STAGE Pédag. " Polymères à l'état fondu"**	**94**
24-27 novem	Bangkok (Thaïlande)	8th Pacific Polymer Conference	94
25-27 novem	**Clermont-Ferrand**	**Colloque National GFP : "Cycle de vie des polymères"**	**94**
2004			
28Mars-1Avril	Anaheim (USA)	227th ACS National Meeting	94
18-21 Avril	**Aix-en-Provence**	**27e Congrès international FATIPEC**	**94**
04-09 Juil	Paris	IUPAC 40e International Symposium on Macromolecules	**93**
11-13 Juil.	**Lorient**	**Polymer-Solvent Complexes and Intercalates**	**94**
22-26 Août	Philadelphie (USA)	228th ACS National Meeting	94

"Actualités" GFP n° 93 a été tiré à 1400 exemplaires
Impression offerte par ATOFINA