



*35^{ème} journées
du Groupe Français d'Étude et
d'Application des Polymères*

Section Grand Ouest

ROUEN — Mont St Aignan
Maison de l'université
du 12 au 13 juin 2014

EDITORIAL

Rouen accueille cette année les 35èmes journées du GFP Ouest. Cette manifestation est organisée par le laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, UMR 6270, dont les tutelles sont l'Université de Rouen, l'INSA de Rouen et le CNRS.

Nous sommes heureux de recevoir nos collègues du grand Ouest de la France (Brest, Nantes, Lorient, Rennes, Le Mans, Alençon, Caen, Le Havre, Serquigny et Rouen) où la thématique "Polymères" est largement développée et identifiée sur le plan national. Nous vous souhaitons la Bienvenue et espérons que votre séjour en Haute-Normandie sera agréable et scientifiquement fructueux !

Cette manifestation est l'occasion de présenter les nouvelles avancées dans ce domaine au travers de présentations orales et par affiche et de permettre des échanges scientifiques des plus enrichissants. La rencontre entre jeunes chercheurs doctorants et chercheurs confirmés favorise de nombreuses discussions et la possibilité de futures collaborations.

Nous remercions tous nos partenaires, pour leur aide matérielle et leur soutien financier, sans qui une telle organisation n'aurait pas été possible.

Vous trouverez dans ce document le programme scientifique complet avec les résumés des conférences orales par ordre chronologique et celles par affiche ainsi qu'une liste des participants.

Le comité d'organisation

Comité d'organisation

Fabrice BUREL,

Nadège FOLLAIN,

Éric JOSSE,

Carole KARAKASYAN,

Didier LE CERF,

Stéphane MARAIS,

Gaëlle MORANDI

Jean Bernard ORVOEN

ROUEN — Mont St Aignan
Maison de l'université
du 12 au 13 juin 2014

Merci à nos partenaires



jeudi 12 juin 2014

HEURES	ÉVÈNEMENT
13:00 - 13:45	Accueil - Accueil
13:45 - 14:00	Ouverture conférence - Ouverture conférence
14:00 - 14:45	Pascal MEDERIC - Matériaux à matrice thermoplastique : apport de la rhéologie
14:45 - 15:05	Ali MOUAWAIA - Recyclage des déchets pneumatiques par un procédé de dégradation propre et "valorisable"
15:05 - 15:25	Jorge Arturo SOTO PUENTE - Influence de l'hydrolyse de films EVA sur la microstructure et les propriétés de transport
15:25 - 15:45	Duc Anh N'GUYEN - Synthesis of surfers for ROMP in dispersed media
15:45 - 16:05	Sophie GUILLAUME - Présentation du GFP Ouest et du GFP
16:05 - 16:30	Pause
16:30 - 16:50	Thierry AZOULAY - WYATT
16:50 - 17:10	Mélanie MARQUIS - Microgels d'alginate thermo-stimulables générés par microfluidique
17:10 - 17:30	Alexis DITTA - Caractérisation de la dégradation thermique de nanocomposites à base de polyoxyméthylène
17:30 - 17:50	Chahrazed GHEFFAR - Nanoparticules polymères aux propriétés antibiofilms
17:50 - 18:10	Audrey ROY - Modification chimique et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane
18:10 - 18:30	Chislaine BAROUTI - Synthèse de copolyesters originaux: Application à la vectorisation ciblée de principes actifs pour les carcinomes hépatocellulaires
18:30 - 19:00	Réunion bureau - réunion du bureau GFP ouest
19:00 - 20:00	Pause
20:00 - 22:00	Repas de Gala - Repas de gala

vendredi 13 juin 2014

HEURES	ÉVÈNEMENT
09:00 - 09:45	Catherine SAVARY - Des polyamides de spécialité d'origine végétale pour répondre aux préoccupations environnementales
09:45 - 10:05	Yuhui ZHAO - Synthèse de polymères biosourcés via une réaction "click" thiol-ène
10:05 - 10:25	Aude VENTURA - Transferts d'énergie dans les polymères sous rayonnements ionisants
10:25 - 11:30	Pause café + Session Posters
11:30 - 11:50	Christophe CHASSENEUX - Synergie des propriétés dans les réseaux auto-associatifs interpénétrés (de Klymenko A)
11:50 - 12:10	Julia BRÉHAM - Modification chimique de surfaces d'or par des oligosaccharides modifiés
12:10 - 12:30	Morgan DEROINÉ - Suivi du vieillissement accéléré du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) en milieu marin
12:30 - 14:00	Déjeuner
14:00 - 14:45	Véronique MONTEBAULT - Élaboration de copolymères greffés originaux par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
14:45 - 15:05	Bibur RUAL - Role of chemical structure and cooperative movements on the structural relaxation in amorphous polymers
15:05 - 15:25	Thibault PAREIN - Élaboration de nanocomposites à propriétés thermoélectriques
15:25 - 15:45	Sébastien CHARLON - Impact d'un nouveau procédé d'extrusion sur les propriétés barrière de films nanocomposites
15:45 - 16:05	Hafida Zmamou - Propriétés mécaniques des liants hydrauliques à base de cendre volante papetière (CVP)
16:05 - 16:25	Vincent RATIEUVILLE - Membrane composite polyimide/liquide ionique pour application pile à combustible : relation structure-propriétés
16:25 - 16:35	Cloture

Matériaux à matrice thermoplastique : apport de la rhéologie

MEDERIC Pascal

Equipe Rhéologie LIMATB (EA 4250), Université de Bretagne Occidentale, Brest

La rhéologie est une branche de la physique qui traite de l'écoulement des matériaux sous l'action de contraintes. Ses objectifs sont de décrire et d'expliquer les propriétés des matériaux au comportement intermédiaire entre celui du solide élastique parfait (théorie de l'élasticité) et celui du fluide Newtonien (théorie de la mécanique des fluides).

La caractérisation rhéologique des matériaux intéresse depuis longtemps le milieu industriel, soucieux de formuler et d'élaborer des produits en fonction des propriétés souhaitées, ce qui nécessite de connaître le comportement rhéologique de la matière. Pendant longtemps, l'apport de la rhéologie s'est, le plus souvent, cantonné à l'établissement de courbes d'écoulement. Dans nos études, l'outil rhéologique est utilisé comme un moyen d'investigation physique des matériaux. En fait, l'approche, essentiellement expérimentale, a pour but l'étude des relations entre comportements macroscopiques et structuration multi-échelles de matériaux modèles ou industriels, à l'état fluide, fondu, solide ou pâteux. Ces démarches, obligatoirement transverses puisque faisant appel à la complémentarité des approches rhéologiques, physiques et physico-chimiques, suscitent, depuis peu, un engouement grandissant des industriels dans différents secteurs d'activité : l'agro-alimentaire, la cosmétique, la pharmacologie, la chimie, l'industrie pétrolière, l'industrie cimentière, l'industrie des peintures, des encres et du papier, l'industrie automobile,

Un des axes de recherche de notre équipe porte sur l'étude expérimentale des propriétés rhéologiques de matériaux multiphasiques à matrice thermoplastique et s'appuie sur la rhéométrie en cisaillement simple. Cette approche «macro-micro/nano» nécessite impérativement le couplage de la rhéométrie à l'état fondu avec des techniques de caractérisation structurale comme la microscopie électronique ou la diffraction des rayons X. Le rapprochement avec l'application industrielle de ces matériaux se fait aussi au travers de l'étude de leurs propriétés d'usage : propriétés mécaniques à l'état solide, propriétés barrières aux fluides, propriétés thermiques, Les interprétations physiques en termes de microstructure reposent non seulement sur les résultats des différentes caractérisations, mais aussi sur l'utilisation de modèles et d'approches phénoménologiques simples.

Cette présentation s'intéressera à l'apport de la rhéologie dans l'étude de matériaux multiphasiques à matrice thermoplastique et tentera de répondre aux questions suivantes :

- dans le cas des nanocomposites à matrice thermoplastique chargée de nanoparticules lamellaires, la rhéologie permet-elle de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration (intercalation, exfoliation, délaminage, pelage, ...), conduisant à la nanostructure des particules et à leur état de dispersion¹ ? Est-elle assez puissante pour donner des informations touchant à l'interface matrice/charge ? Est-elle une aide à l'optimisation des conditions d'élaboration de tels matériaux ?
- dans le cas des mélanges de thermoplastiques compatibilisés ou chargés de nanoparticules lamellaires, la rhéologie aide-t-elle à la description de l'interphase, polymère ou solide, entre les deux phases thermoplastiques² ? Donne-t-elle accès aux propriétés viscoélastiques de cette interphase³ ? Aide-t-elle à la compréhension des phénomènes de migration des particules dans une phase thermoplastique lors du mélange ?

Références:

¹ P. Médéric, T. Razafinimaro and T. Aubry, *Polymer Engineering & Science*, **2006**, 46, 986.

² J. Ville, P. Médéric, J. Huitric and T. Aubry, *Polymer*, **2012**, 53, 1733.

³ I. Labaume, P. Médéric, J. Huitric and T. Aubry, *Journal of Rheology*, **2013**, 57, 377.

Recyclage des déchets pneumatiques par un procédé de dégradation propre et « valorisable ».

Ali MOUAWIA^{a,b}, Isabelle DEZ^a, Jean-François PILARD^b, Annie-Claude GAUMONT^a,
Arnaud NOURRY^b

^a Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN, Université de Caen, 6 Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen.

^b Institut des Molécules et de Matériaux du Mans (IMMM), UMR CNRS 6283, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 LE MANS Cedex 9.

Le recyclage des déchets et plus particulièrement des déchets pneumatiques de grande diffusion constitue un défi majeur pour résoudre les problèmes environnementaux. Les trois grandes voies de valorisation actuellement mises en œuvre, aussi bien pour les déchets des pneumatiques que ceux des caoutchoucs industriels, sont la valorisation énergétique (incinération), la valorisation chimique (pyrolyse, dévulcanisation), et la transformation mécanique (production de poudrettes ou granulés).

Néanmoins, ces voies présentent des limites importantes : elles génèrent des déchets ultimes toxiques ainsi que des produits de basse qualité. Nous avons récemment montré qu'il était possible de dégrader des poudrettes de caoutchouc issues de pneumatiques usagés par un procédé organométallique mettant en jeu la réaction de métathèse des oléfines¹ catalysé par du ruthénium, néanmoins l'utilisation d'un solvant chloré, la contamination du produit par le métal toxique, le coût du catalyseur sont un frein pour le développement de cette méthode.

De façon à optimiser le procédé, nous proposons d'utiliser les liquides ioniques comme solvant réactionnel. Les avantages de ces milieux sont importants tant sur le plan économique qu'environnemental (limitation de la quantité de solvant volatil, séparation aisée du catalyseur des produits de dégradation, recyclage et réutilisation du catalyseur).² Le but de ce travail est ainsi, la mise au point d'un procédé propre de dégradation contrôlée de polydiènes en milieu **liquide ionique** (homogène, biphasique ou supporté) permettant d'obtenir en une étape des oligomères téléchéliques aux extrémités définies par les fonctionnalités des agents de transfert de chaîne (CTA) selon le schéma. Les oligomères obtenus pourront par la suite être valorisés pour la préparation de matériaux polymériques. Ce procédé a été appliqué à des élastomères de différents grades (caoutchoucs naturels = NR et synthétiques).³ Enfin, la réutilisation de la phase catalytique a été étudiée.



Schéma : Dégradation du polyisoprène (NR) en présence du catalyseur au ruthénium [Ru] et du CTA en milieu LI.

Référence:

¹ J.F. Pilard, I. Campistron, A. Laguerre, F. Sadaka, Brevet PCT/FR2010/050292, 19/02/2010 (CNRS-Université du Maine).

² P. Seldz, M. Mauduit and K. Grela, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2433-2442

³ I. Dez, J.F. Pilard, A. C. Gaumont, A. Nourry, A. Mouawia Brevet Réf/CNRS/FR2013/05717-01, 03/12/2013

Influence de l'hydrolyse de films EVA sur la microstructure et les propriétés de transport

Jorge Arturo Soto Puente^{a,b}, Kateryna Fatyeyeva^a, Stéphane Marais^a, Eric Dargent^b

^a Laboratoire Polymères, Biopolymères et Surfaces, UMR 6270 & FR 3038 CNRS - Université et INSA de Rouen, Bd. Maurice de Broglie, 76821, Mont Saint Aignan, France

^b AMME-LECAP EA 4528 International Laboratory – Université et INSA de Rouen, Av. de l'Université BP 12, 76801, Saint Etienne du Rouvray, France

Le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA) est un copolymère généralement utilisé dans les emballages alimentaires et comme matériau adhésif.¹ Les propriétés thermiques et de transport de l'EVA dépendent de la teneur en acétate de vinyle (VAc). Il a été montré que l'EVA devient complètement amorphe lorsque le pourcentage de VAc est supérieur à 40%.² La modification chimique de l'EVA par hydrolyse permet l'obtention du poly(éthylène-co-alcool de vinyle) (EVOH) qui possède une structure semicristalline.³

Des films d'EVA ayant une épaisseur d'environ 130 µm ont été obtenus par la méthode d'évaporation du solvant. Ils ont été immergés dans une solution de NaOH (0.8 M) afin de remplacer les groupements latéraux VAc par des groupements alcool de vinyle (VOH). La méthode d'hydrolyse utilisée (c'est-à-dire, hydrolyse en surface) permet l'obtention d'un film tricouche (EVOH/EVA/EVOH). En conséquence, la microstructure et les propriétés de transport des films obtenus varient selon le temps d'hydrolyse (t_h). L'hydrolyse du film EVA induit une augmentation du taux de cristallinité (X_c) et rend le matériau plus hydrophile grâce aux groupements -OH.

Les études de sorption à l'eau liquide à 25°C montrent un gain de masse à l'équilibre ($m_{\text{éq}}$) plus important quand t_h augmente, par exemple: pour $t_h = 0\text{h}$, $m_{\text{éq}} \sim 10\%$ et pour $t_h = 5\text{h}$, $m_{\text{éq}} \sim 120\%$. Cependant, si $t_h > 5\text{h}$ une diminution de $m_{\text{éq}}$ est observée, car la présence des cristaux de EVOH limite la sorption d'eau (pour $t_h = 72\text{h}$, $m_{\text{éq}} < 10\%$). L'analyse thermogravimétrique des films saturés en eau révèle une déshydratation moins importante du film tricouche où 20% de l'eau absorbée est encore présente à 130°C. En revanche, la même quantité d'eau (20%) est mesurée à $\sim 100^\circ\text{C}$ pour le film EVA et à $\sim 120^\circ\text{C}$ pour le film EVOH ($t_h = 72\text{h}$).

Les propriétés de transport aux gaz et à l'eau liquide de films polymères ont été également étudiées. Une diminution de la perméabilité (P) aux gaz (N_2 , O_2 et CO_2) a été observée lorsque t_h augmente. De plus, l'évolution de la perméabilité est en accord avec le diamètre cinétique de la molécule du gaz perméant ($\text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$). En ce qui concerne l'eau liquide, une diminution de la perméabilité a été également obtenue quand t_h augmente. Les valeurs de sélectivité (α) ont été calculées à partir des coefficients de perméabilité ($\alpha = P_x/P_y$). Dans le cas du film tricouche, une sélectivité importante a été obtenue entre l'eau et l'oxygène ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 11440$), ce qui pourrait permettre l'utilisation de ce film dans les applications où la gestion de l'humidité et un faible passage d'oxygène sont nécessaires (par exemple, pile à combustible).

Références:

¹ P. Appendini, J.H. Hotchkis, *Food Sci. Emerging Tech.* **2002**, 3, 113.

² C. Devallencourt, S. Marais, J.M. Saiter, M. Labbé, M. Métayer, *Polym. Test.* **2002**, 21, 253.

³ K. K. Mokwena, *Crit. Rev. Food Sci.* **2012**, 52, 640.

Synthesis of surfmers for ROMP in dispersed aqueous media

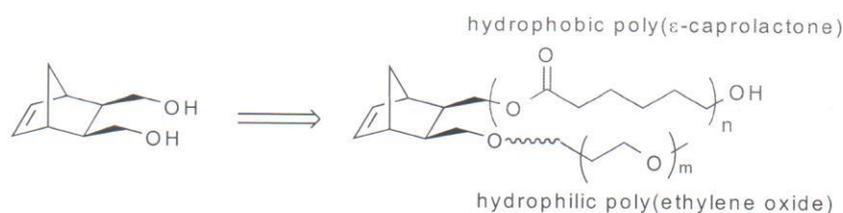
Duc Anh N'Guyen, Véronique Montembault, Sandie Piogé, Sagrario Pascual,
Laurent Fontaine

*Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM),
Equipe Méthodologie et Synthèse des Polymères, UMR CNRS 6283,
Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France.*

Graft copolymers offer the unique possibility of tailoring materials properties through their numerous structural variables that can be modified such as nature of the polymer backbone and composition and density of the grafts.¹ Through changes of these segments, properties such as morphology, order-disorder transitions, and phase behavior can be modified.² Amongst the main synthetic approaches that have been developed, a common route to target well-defined graft copolymers relies on macromonomer polymerization.³ We have investigated combination of 'click chemistry' and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) in order to synthesize well-defined grafted copolymers based on a polyoxanorbornene backbone bearing a high density of pendant functionalities *via* the macromonomer route.⁴ However, polymerization of macromonomers is still deficient in preparing very high molecular weight graft copolymers.

Use of ROMP in dispersed aqueous media has to be considered as it is expected that amphiphilic macromonomers will give rise to organized aggregates in water. Such aggregates containing the hydrophobic polymerizing groups into the micelle interface will lead to a faster ROMP and to higher molecular weights.⁵ It will be of particular interest to use these amphiphilic macromonomers with surfactant properties as *surfmers* (*surfactant-monomer*) in miniemulsion ROMP.

This communication presents the synthesis of original amphiphilic norbornenyl macromonomers possessing a hydrophilic poly(ethylene oxide) (PEO) chain and a hydrophobic polyester chain (Scheme 1).



Scheme 1. Structure of the surfmers

References

- ¹ N. Hadjichristidis, S. Pispas, M. Pitsikalis, H. Iatrou, D.J. Lohse, *Graft copolymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New-York, **2004**.
- ² C. Pugh, A.L. Kiste, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 601.
- ³ N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Progr. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068.
- ⁴ D. Le, V. Montembault, J.-C. Soutif, M. Rutnakornpituk, L. Fontaine, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5611.
- ⁵ J. Ding, C. Chuy, S. Hodcroft, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1348.

**Caractérisation de polymères branchés ou de nano-objets :
Avantages décisifs de la séparation AF4 avec détection MALS.**

Thierry Azoulay^a

^a*Wyatt Technology, France*

La technique séparative dite AF4 (Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation) effectue une séparation par taille de macromolécules ou de nano-objets entre 1 et 1000 nm.

L'absence de phase stationnaire en AF4 (contrairement à la chromatographie d'exclusion stérique) autorise la séparation d'objets fragiles et mous (vésicules, liposomes, émulsion) qui seraient dégradés par une colonne et qui sont habituellement caractérisés par diffusion dynamique de la lumière en micro-cuvette sans séparation. Le couplage AF4 avec la diffusion de lumière statique multi-angulaire (MALS, Multi Angular Light Scattering) donnera une répartition vraie car il apporte, en ligne, l'information de masse molaire et de rayon de gyration d'une population préalablement triée.

De même, la séparation de polymères branchés est problématique sur colonnes SEC car ils présentent une élution retardée à cause de phénomènes d'ancrage des branches dans les porosités de la phase stationnaire. Le couplage AF4 / MALS permet d'obtenir, entre autre, la répartition des taux de branchement en fonction de la masse molaire.

Références:

¹ A. B. Name, C. D. Name and E. F. Name, *J. Phys. Chem.* **1999**, *12*, 6860.

Microgels d'alginate thermo-stimulables générés par microfluidique

Mélanie Marquis^a, Jessy Mathos^{a,b}, Carole Karakasyan^b, Denis Renard^a

^a INRA, UR1268 Biopolymères Interactions Assemblages F-44300 Nantes,
Melanie.Marquis@nantes.inra.fr

^b Université de Rouen 76821 UMR 6270 Université de Rouen 76821 Mont Saint Aignan

Face à une sensibilisation environnementale qui ne cesse de croître, la recherche et l'industrie sont amenées à développer des outils en lien avec le développement durable. Pour relever ce challenge, les acteurs clés de l'industrie font appel aujourd'hui à des technologies innovantes utilisant des polymères bio-sourcés. En outre, les polymères thermosensibles dits « intelligents » connaissent un essor fulgurant grâce à la multitude d'applications qu'ils offrent.1 Ces polymères présentent des changements drastiques de conformation en réponse à des variations mineures en température. Ils peuvent ainsi être utilisés dans les applications in vitro et in vivo biomédicales, comme l'ingénierie des tissus ou la libération contrôlée, sous forme isolé ou assemblé en microgel.2 Parmi les technologies innovantes, la microfluidique à gouttes offre un certain nombre d'avantages tels que la formation de microgels sphériques hautement monodisperses et de taille micrométrique. En effet, cette méthode permet de contrôler précisément la vitesse des fluides, le volume des gouttes et donc la structure des microgels.3,4

Dans ce contexte, nous avons synthétisé des polymères thermosensibles d'origine naturelle et généré des microgels à l'aide d'outils microfluidiques. Nous avons ainsi produit des microgels stimulables par la température à partir d'alginate greffés de manière covalente à un greffon thermosensible, la Jeffamine.5 Nous avons plus particulièrement étudiés : 1/ la caractérisation des alginate greffés à différents taux de substitution 2/ l'évolution de la taille des microgels en fonction de la température 3/ l'affinité aux interfaces liquide-liquide des microgels en fonction de la température.

La biodégradabilité et biocompatibilité de l'alginate associées au caractère thermosensible réversible de la Jeffamine confèrent aux microgels obtenues un intérêt particulier pour l'encapsulation de principes actifs dans les domaines cosmétique et pharmaceutique. De plus, le caractère amphiphile des microgels ouvre des perspectives dans la stabilisation d'émulsion de type Pickering.

Références:

¹ S. Seiffer, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1135-142.

² M. Prabakaran, J.F. Mano, *Macromol. Biosci.* **2006**, 6, 991-1008.

³ H. Zhang, E. Tumarkin, R.M.A. Sullan, G.C. Walker, E. Kumacheva, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 27, 527-538.

⁴ M. Marquis, J. Davy, B.Cathala, A. Fang, D. Renard, *Carbohydrate Polymers*, **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.083>.

⁵ C.Karakasyan, S.Lack, F. Brunel, P. Maingault, D. Hourdet, Synthesis and Rheological Properties of Responsive Thickeners Based on Polysaccharide Architectures, *Biomacromol.* **2008**, 9, 2419-2429.

Caractérisation de la dégradation thermique de nanocomposites à base de polyoxyméthylène.

Alexis Ditta¹, Loïc Le Pluart¹, Pierre-Jean Madec¹, Philippe Bazin², Hervé Laurandel³

¹ Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thiorganique (LCMT),
UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN & Université de Caen,
6, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

² Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), UMR 6506, ENSICAEN & Université de Caen
6, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

³ Inteva Products SAS France,
Rue de Falaise, Esson 14220, France
Email : alexis.ditta@ensicaen.fr

Résumé:

Le polyoxyméthylène possède une haute cristallinité, de bonnes propriétés mécaniques, et une bonne stabilité thermique. L'incorporation de montmorillonite modifiée organiquement est un moyen efficace d'améliorer les propriétés des polymères, ne requérant que des quantités faibles de charges, sans pour autant changer le procédé de mise en œuvre.

Malheureusement, pendant la mise en œuvre en fondu du polyoxyméthylène avec de la montmorillonite pure et modifiée, des phénomènes de dégradation sont observés avec un dégagement important de formaldéhyde (Figure 1.), ce qui est très problématique pour une application à l'échelle industrielle.

Le but de cette étude est de relier le mode de dégradation du polyoxyméthylène avec la nature du surfactant greffé en surface de la montmorillonite.

Pour cela, du polyoxyméthylène a été mis en œuvre avec différentes montmorillonites organophiles et une montmorillonite sodique par mélange en fondu avec une extrudeuse bi-vis co-rotative de laboratoire, puis caractérisé thermiquement et mécaniquement par DMA, ATG et DSC.

L'étude des mécanismes de dégradation a été réalisée à l'aide d'une analyse ATG couplée à un spectromètre IR et un spectromètre de masse avec lesquels la nature et la quantité des produits de dégradation ont pu être identifiés.

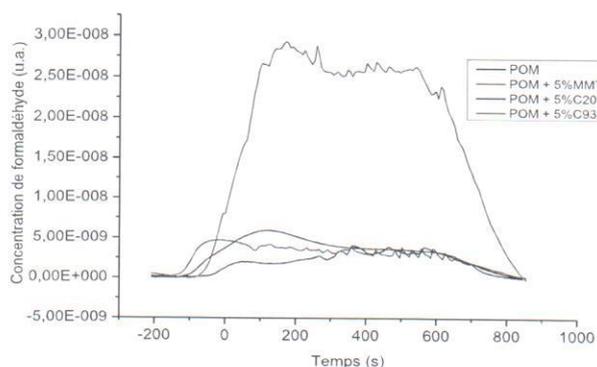


Figure 1: Quantité de formaldéhyde dans le POM et pour différents systèmes POM/MMO pendant une chauffe à l'isotherme (200°C)

Mots-clés : Polyoxyméthylène, formaldéhyde, spectroscopie IR, montmorillonite

Nanoparticules polymères aux propriétés antibiofilms

Chahrazed GHEFFAR, Carole KARAKASYAN-DIA et Didier LE CERF,

Université de Rouen, Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces UMR 6270 & FR 3038 CNRS
Bat. Pierre-Louis DULONG, F-76821 Mont Saint Aignan Cedex
E-mail : chahrazed.gheffar@etu.univ-rouen.fr

L'adhésion des bactéries et par suite la formation de biofilms sur la surface de matériaux d'usage sont des problèmes récurrents qui peuvent avoir de graves conséquences aussi bien dans le domaine de la santé publique qu'au niveau industriel.

Parmi les systèmes colloïdaux aux propriétés biocides reportés dans la littérature, on note : (i) les particules inorganiques avec principalement des nanoparticules d'argent¹⁻³ et d'or⁴, (ii) les particules lipidiques et (iii) les particules à base de polymères synthétiques ou d'origine naturelle. Ces particules sont utilisées soit, seules pour leur propriétés biocides intrinsèques, soit, en combinaison avec un actif biocide de type antibiotique ou peptide antibactérien.

Nous élaborons de nouveaux systèmes colloïdaux complexes aux propriétés anti-biofilms à base d'un polymère biodégradable et biocompatible, le poly(acide lactique-co-glycolique) (PLGA)⁵. Les nanoparticules de taille nanométrique ont été obtenues par la méthode de nanopréciipitation⁶, technique qui présente pour d'être simple à mettre en œuvre et qui utilise des solvants de toxicité moindre. La stabilité des solutions des nanoparticules a été étudiée à différentes concentrations en polymère et à différentes températures de conservation.

Des essais microbiologiques ont ensuite été réalisés en planctonique sur des souches de *Staphylococcus aureus*. Les résultats montrent que les nanoparticules de PLGA présentent des propriétés antibactéricides, sans doute liées à un effet de taille (échelle nanométrique). Afin d'élargir le spectre d'activité de ces systèmes, nous envisageons de séquestrer des principes actifs biocides (antibiotiques et peptides antibactériens) au sein des nanoparticules.

Références :

¹S. M. Wirth; G. V. Lowry, R. D. Tilton, *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 12687-96.

²I.Sondi, B. Salopek-Sondi, *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 275, 177-82.

³H. H. Lara, E. N. Garza-Trevino, L.Ixtepan-Turrent, D. K. Singh, *Journal of Nanobiotechnology* **2011**, 9, 30.

⁴E. Lima, R. Guerra, V. Lara, A. Guzman, *Chemistry Central Journal* 2013, 7, 11.

⁵F. Danhier; E. Ansorena; J.M. Silva; R. Coco; A. Le breton and V. Préat, *Journal of Controlled Release* **2012**,161, 505-522.

⁶J. Chang, A. Paillard, C. Passirani, M. Morille, J. P. Benoit, D. Betbeder, E. Garcion, *Pharmaceutical Research* **2012**, 29, 1495-1505.

Modification chimique et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane

Audrey ROY^a, Sébastien COMESSE^a, Nicolas HUCHER^a, Michel GRISEL^a, Zied SOUGUIR^b, Frédéric RENO^{*a}

^aURCOM, Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, 76058 Le Havre

^bLaboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, Université de Rouen, F-76821 Mont St Aignan, France

Les polysaccharides amphiphiles se caractérisent par des propriétés rhéologiques et interfaciales inédites dues au greffage de chaînons hydrophobes sur leur squelette hydrophile. La majorité des modifications décrites dans la littérature concerne des polysaccharides linéaires flexibles (alginate¹, pullulan², etc.). Peu d'études s'intéressent à donner de telles propriétés à des polysaccharides de structure plus complexe, tels que le xanthane. En effet, ce polymère peut adopter en solution aqueuse, selon les conditions opératoire, deux conformations distinctes³ : l'une sous forme ordonnée hélicoïdale très rigide et l'autre sous forme désordonnée de type pelote flexible, se caractérisant par des propriétés rhéologiques différentes. De ce fait, notre principal objectif est de conférer des propriétés amphiphiles à ce polysaccharide, à la fois sous forme ordonnée et désordonnée, par greffage de chaînons hydrophobes sur les chaînes.

Nous avons développé un protocole de synthèse nous permettant de greffer des chaînes alkyles sur les fonctions carboxyliques du xanthane sous forme ordonnée. La densité de greffage des polymères ainsi obtenus, comprise entre 0 et 29%, peut être contrôlée suivant les paramètres expérimentaux.

La caractérisation du comportement rhéologique des xanthanes modifiés montre que les chaînons hydrophobes n'améliorent pas les propriétés viscoélastiques du xanthane. Pour autant, ils ralentissent considérablement la dynamique de relaxation des chaînes. Ce phénomène est d'autant plus amplifié que la densité de greffage est importante.

Par ailleurs, les analyses de fluorescence des différents polysaccharides en solution ont mis en évidence que le xanthane modifié, bien qu'amphiphile, adopte la même conformation en solution que le xanthane natif, et ne présente pas d'accroissement des propriétés associatives. La forte rigidité des hélices de xanthane ne permet pas à ce dernier d'adopter en solution une organisation similaire à celle habituellement observée pour des polymères amphiphiles flexibles. Un modèle, en accord avec ces résultats, est proposé afin d'expliquer ce comportement atypique.

¹ Pelletier S., Hubert P., Lapicque F., Payan E., Dellacherie E., *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 43, 343-349.

² Bataille I., Huguet J., Muller G., Mocanu G., Carpov A., *International Journal of Biological Macromolecules*, **1997**, 20, 179-191.

³ Milas M.; Rinaudo M; *Carbohydrate Research*, **1986**, 158, 191-204.

Synthèse de copolyesters originaux: Application à la vectorisation ciblée de principes actifs pour les carcinomes hépatocellulaires

Ghislaine Barouti,^a Pascal Loyer,^b Sandrine Cammas-Marion,^c Sophie M. Guillaume^a

^aInstitut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226-CNRS-Université de Rennes 1,
Campus de Beaulieu, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes France

^bInserm UMR S-991, Foie, Métabolismes et Cancer, Université de Rennes 1, CHU Rennes,
35033 Rennes, France

^cInstitut des Sciences Chimiques de Rennes, ENSCR, UMR 6226-CNRS-Université de Rennes
1, Avenue du General Leclerc, 35708 Rennes, France

Les polyesters apparaissent aujourd'hui comme les polymères les plus prometteurs pour la conception de systèmes injectables permettant l'encapsulation de principes actifs très peu solubles. Ils présentent un intérêt certain de par leur biocompatibilité et leur biodégradabilité dans les organismes vivants. Ces polymères offrent de multiples possibilités de formulation permettant une libération prolongée, contrôlée et ciblée de principes actifs.^{1,2}

La synthèse de copolymères à blocs dérivés de polyhydroxyalkanoates tels que les poly(3-hydroxybutyrate)-*b*-poly(malolactonate) (PHB-*b*-PMLA) et poly(triméthylène carbonate)-*b*-poly(malolactonate) (PTMC-*b*-PMLA) conduit à des structures amphiphiles dont la modularité des propriétés physicochimiques devrait permettre d'élaborer des nano-vecteurs innovants. Ces copolymères sont synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) à partir de catalyseurs de type organique ou métallique, permettant notamment d'accéder à différentes microstructures avec un contrôle de la longueur des segments (Schéma 1).^{3,4}

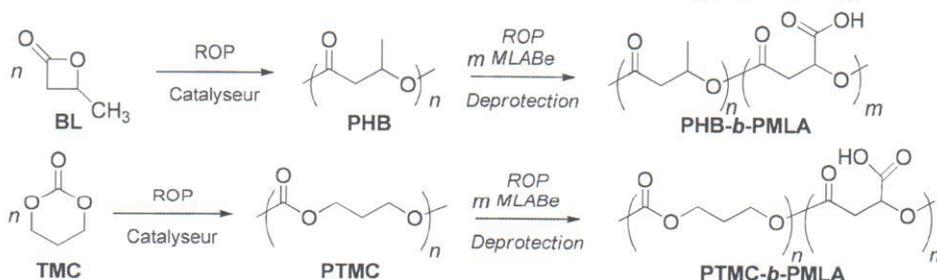


Schéma 1 : Synthèse de PHB-*b*-PMLA et PTMC-*b*-PMLA par ROP séquentielle de la β-butyrolactone (BL) ou du triméthylène carbonate (TMC) avec le β-malolactonate de benzyl (MLABe)

A terme, la formulation de nanoparticules par nanopréciipitation de ces polymères et le greffage d'un peptide hépatotrope offrira des vecteurs innovants ciblant les hépatocytes du foie, ce qui présente un avantage considérable dans le traitement du carcinome hépatocellulaire. Les premiers résultats seront présentés.

Nous remercions la FRM pour le soutien financier de ces recherches.

Références:

¹ J. Nicolas, S. Mura and P. Couvreur, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1147.

² Z W.Huang, V.Laurent and S. Cammas-Marion, *Int. J. Pharm.* **2012**, 423, 84.

³ C. Jaffredo, J-F Carpentier and S. M. Guillaume, *Macromolecules.* **2013**, 46, 6765.

⁴ M. Helou, G. Moriceau and S. Cammas-Marion. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 840.

Des polyamides de spécialité d'origine végétale pour répondre aux préoccupations environnementales

Catherine SAVARY
ARKEMA

CERDATO
27470 Serquigny

Depuis près de 70 ans, Arkema possède une expertise unique au monde dans la chimie du ricin, matière première issue du végétal qui permet la fabrication de son polyamide 11, vendu sous la marque Rilsan®.

Le Rilsan®, polymère de très haute performance, est depuis longtemps prisé dans des applications exigeantes comme les flexibles pour l'exploration pétrolière off-shore ou les systèmes de transfert de fluides pour l'automobile.

Fort de cette expertise, Arkema ne cesse d'élargir sa gamme de polyamides bio-sourcés grâce aux travaux de recherche menés dans les laboratoires de son centre de R&D basé à Serquigny, dans l'Eure, le CERDATO.

Arkema a ainsi mis au point ces dernières années plusieurs nouveaux polyamides issus de cette chimie :

- le Rilsan® Clear Rnew, un polyamide haute performance totalement transparent, utilisé dans l'optique, l'industrie ou le médical.

- le Platamid® Rnew, un copolyamide qui permet de fabriquer des adhésifs thermofusibles pour des encollages de textiles vestimentaires ou industriels.

- le Pebax® Rnew, un élastomère thermoplastique partiellement bio-sourcé, extrêmement résistant, et dont l'élasticité reste intacte à très basse température. Il est utilisé dans les semelles de chaussures de sport ou pour les coques de chaussures de ski.

- le Rilsan® HT, le premier polyamide de la famille des polyphthalamides (PPA), partiellement bio-sourcé, combinant «ultra flexibilité» et résistance aux très hautes températures. Ces caractéristiques lui permettent de remplacer le métal et le caoutchouc dans des applications tubulaires sous capot moteur. Il contribue ainsi à alléger le poids des véhicules et à diminuer leur consommation de carburant.

Ces polymères bio-sourcés qui possèdent des caractéristiques bien souvent supérieures à celles des polymères équivalents dérivés du pétrole font partie des cinq grandes thématiques prioritaires qu'Arkema met en œuvre pour répondre aux nécessités environnementales du monde contemporain

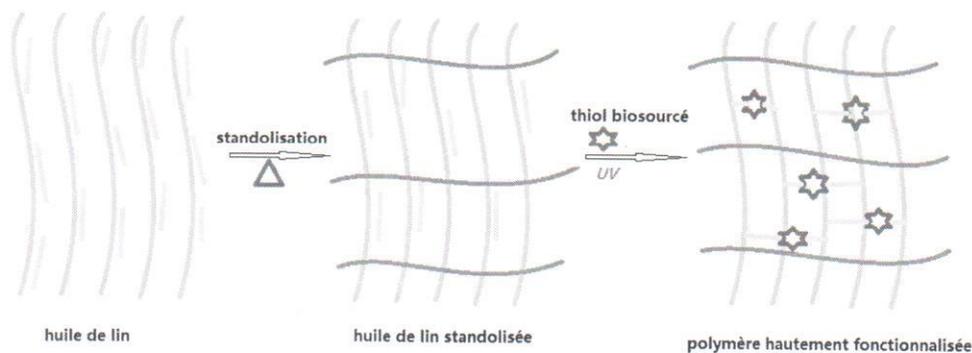
Synthèse de polymères biosourcés via une réaction « click » thiol-ène

Yuhui ZHAO, Daniela VULUGA, Laurence LECAMP, Fabrice BUREL
yuhui.zhao@insa-rouen.fr

Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces, CNRS UMR 6270 FR 3038, Normandie
Université, INSA de Rouen
Avenue de l'université BP08, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

La nécessité de trouver des alternatives aux ressources non-renouvelables utilisées en chimie des polymères s'impose progressivement. Dans ce cadre, les huiles végétales peuvent être considérées comme une option très intéressante : en plus de l'aspect renouvelable, leur faible coût est un argument important. Cependant, les matériaux biosourcés sont rarement utilisés directement après récolte ou extraction, et de longs processus sont souvent préalablement requis afin de les transformer en briques moléculaires. Dans ce contexte, l'huile de lin – hautement insaturée – constitue une exception puisque sa forme native est directement utilisée dans les revêtements depuis très longtemps ou après époxydation pour insérer des groupements fonctionnels. Malheureusement, peu de produits sont disponibles sur le marché, et la polymérisation de l'huile de lin est limitée par plusieurs facteurs contraignants (oxygène, température, etc.). La photopolymérisation de type « click » thiol-ène est une voie douce qui permet de contourner ces limites.

Dans le cadre de ce projet, l'huile de lin sera traitée simplement par un processus de standolisation,^[1] puis réticulée avec des thiols multifonctionnels. Cette réaction sera amorcée sous UV, éventuellement en présence d'amorceurs. La cinétique de la réaction sera suivie et analysée, et l'influence de la longueur d'onde, de la quantité et de la nature des thiols sera étudiée.



Références:

[1] O. Zovi, L. Lecamp, *Euro. J. Lipid. Sci.* 113(2011), 616.

Transferts d'énergie dans les polymères sous rayonnements ionisants

Aude Ventura^a, Yvette Ngonon-Ravache^b, Emmanuel Balanzat^b, Delphine Levavasseur-Marie^b

^aLaboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique (LCMT), 6 boulevard Maréchal Juin, 14000 Caen

^bCentre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), boulevard Henri Becquerel, BP 5133, 14070 Caen Cedex 5

Lorsqu'un polymère est soumis aux rayonnements ionisants, des réactions radicalaires surviennent et de nouvelles espèces chimiques sont formées, fonctions de la structure initiale du polymère et des conditions d'irradiation. Dans le polyéthylène (PE) irradié en atmosphère inerte, les espèces majoritairement formées sont le dihydrogène (H₂) et des défauts macromoléculaires tels que les réticulations et les insaturations C=C de type *trans*-vinylène [1]. Les concentrations en défauts macromoléculaires créés dans le PE soumis aux rayonnements ionisants, en atmosphère inerte, suivent pratiquement toutes la même évolution en fonction de la dose : lorsque la dose augmente, elles augmentent puis se stabilisent. Le rendement radiochimique de formation de dihydrogène, *i.e.* le nombre de moles de H₂ formées par unité de dose déposée dans le matériau, diminue lorsque la dose augmente. L'hypothèse retenue pour expliquer ce comportement est l'existence de transferts d'énergie vers les défauts macromoléculaires créés aux faibles doses [2-4]. Ceux-ci agissent comme des pièges à énergie et conduisent donc à la radio-stabilisation du polymère.

A partir des résultats de précédentes études [5,6], nous nous sommes attachés à la quantification de l'apport de l'insaturation *trans*-vinylène dans le comportement sous rayonnements ionisants du PE. Du fait de la variété des défauts et de la simultanéité de leur création, nous avons choisi une méthodologie nouvelle consistant à insérer par voie de synthèse, de manière spécifique et à différentes concentrations, des insaturations de type *trans*-vinylène, dans les chaînes de PE.

Les polymères résultants ont été irradiés, en atmosphère inerte, avec des rayonnements de faibles transferts d'énergie linéiques (TEL) (γ , β) et de forts TEL (ions lourds). Tant les défauts macromoléculaires que l'émission de dihydrogène ont été quantifiés. Il apparaît, sur la base des résultats expérimentaux, que l'apport des groupements *trans*-vinylènes est prédominant dans la radio-stabilisation du polyéthylène en atmosphère inerte.

Références:

- ¹ E. Balanzat, N. Betz and S. Bouffard, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B* **1995**, 105, 46.
- ² R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2485.
- ³ R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2491.
- ⁴ R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2501.
- ⁵ M. Inokuti, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2999.
- ⁶ T. Seguchi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B* **2001**, 185, 43.

Synergie des propriétés dans les réseaux auto-associatifs interpénétrés

Klymenko A.^a, Nicol E.^a, Colombani O.^a, Chassenieux C.^a, Benyahia L.^a, et Nicolai T.^a

^a LUNAM Université, Université du Maine, IMMM – UMR CNRS 6283, Département Polymères, Colloïdes, et Interfaces, Université du Maine, Le Mans, France

En général, les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels polymères gonflés d'eau. Les similarités avec des tissus naturels font des hydrogels des matériaux prometteurs pour des applications biomédicales. Cependant, les principaux défauts des hydrogels sont leur fragilité et leur faible résistance à la rupture. Récemment Gong et al.⁽¹⁾ ont démontré, que les propriétés mécaniques des hydrogels pouvaient être améliorées par une combinaison de deux réseaux possédant différentes chimies et propriétés ("Double Network" (DN)). Notre travail a consisté à appliquer ce concept de réseaux interpénétrés à des réseaux formés par auto-assemblage de copolymères triblocs amphiphiles. En solution aqueuse, ces copolymères forment des micelles avec un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. L'accroissement de la concentration induit le pontage des micelles puis la formation d'un réseau transitoire. Le choix des copolymères rend l'IPSAN (InterPenetrated Self-Assembled Network) élaboré au cours de ce travail sensible aux stimuli extérieurs tels que le pH et les UV. Le premier réseau est formé par un copolymère tribloc à base de poly(oxyde d'éthylène)² (POE) porteur de blocs hydrophobes polymérisables par UV. Le deuxième réseau est obtenu à partir d'un copolymère tribloc pH sensible à base de poly(acide acrylique)³ (PAA).

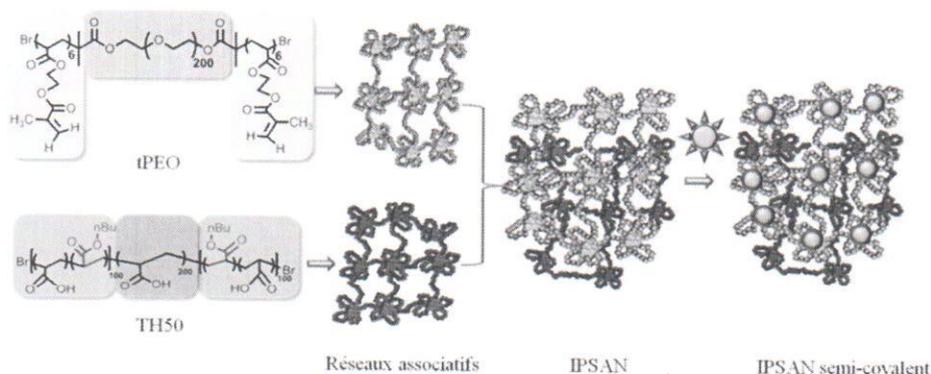


Figure 1. Représentation schématique de la formation d'IPSAN

Des hydrogels complètement transparents et homogènes peuvent être obtenus par mélange de deux réseaux individuels. La capacité de chaque réseau à répondre aux stimuli (pH ou UV) est préservée dans IPSAN résultant. Une synergie des propriétés mécaniques a été observée et a été attribuée à une plus grande homogénéité des réseaux dans l'IPSAN.

¹J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Advanced Materials*, **2003**, 15, 1155-1158.

²V. S. Kadam, E. Nicol and C. Gaillard, *Macromolecules*, **2011**, 45, 410-419.

³C. Charbonneau, C. Chassenieux, O. Colombani and T. Nicolai, *Macromolecules*, **2011**, 44, 4487-4495.

Modification chimique de surfaces d'or par des oligosaccharides modifiés

Julia Bréham^{abc}, Virginie Dulong^{abc}, Pascal Thébault^{abc}, Luc Picton^{abc}

^a Normandie Université, France

^b Université de Rouen, Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces,
F-76821 Mont Saint Aignan, France

^c CNRS UMR 6270 & FR3038, F-76821 Mont Saint Aignan, France

Les polymères sont des outils intéressants pour apporter des propriétés de surfaces spécifiques. Greffés sur la surface, ils vont permettre d'élaborer des systèmes pour des applications biologiques comme les biocapteurs ou des surfaces antimicrobiennes, par exemple.

Le but de notre travail est d'élaborer un nouveau revêtement de surface basé sur le greffage en brosse de polysaccharides modifiés avec pour finalité l'élaboration de surface modulables adaptées à la fixation sélective de protéines (diagnostique médical par exemple). L'utilisation de différentes masses molaires et un contrôle du caractère amphiphile¹ de ces polymères naturels vont ainsi permettre de moduler les propriétés de surface. Les polysaccharides modifiés dérivés du pullulane seront greffés sur des surfaces d'or par une réaction spécifique d'amination réductrice², dans laquelle sera impliquée l'extrémité réductrice du polysaccharide.

Deux modes de greffages sont possibles. Le premier consiste à fonctionnaliser dans un premier temps la surface d'or par formation d'une monocouche auto-assemblée³ (SAM) de 6-amino-1-hexanethiol (AHT), puis d'immobiliser le pullulane modifié par la réaction d'amination réductrice. Le second mode consiste à introduire une fonction thiol à l'extrémité du polysaccharide, par la même réaction spécifique, puis de former une monocouche de ce composé.

Les deux approches, qui ont été étudiées par goniométrie, spectroscopie XPS et microscopie à force atomique, sont discutées.

Références:

¹C. Duval-Terrié, J. Huguet and G. Muller, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, 220, 105-115.

²S. Belbekhouche, G. Ali, V. Dulong, L. Picton and D. Le Cerf, *Carbohydr. Polym.*, **2001**, 86, 304-312.

³V. Humblot, J.-F. Yala, P. Thebault, K. Boukerma, A. Héquet, J.-M. Berjeaud and C.-M. Pradier, *Biomaterials*, **2009**, 30, 3503-3512

Suivi du vieillissement accéléré du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) en milieu marin

Morgan Deroiné^a, Antoine Le Duigou^a, Yves-Marie Corre^a, Pierre-Yves Le Gac^b, Peter Davies^b, Guy César^c, Stéphane Bruzaud^a

^a LIMATB, Équipe E2PIC, Université de Bretagne Sud, 56321 Lorient, France

^b IFREMER, Groupe Matériaux et Structures, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France

^c SERPBIO, Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, 56321 Lorient Cedex, France

La consommation mondiale de matières plastiques a évolué de façon exponentielle depuis les années 1950 et sont utilisés dans de nombreux domaines. En effet, les matériaux polymères ont de multiples avantages comme la légèreté, le coût, la formabilité... mais sont aussi la cause des problèmes environnementaux actuels. D'origine pétrochimique, leur durée d'utilisation, plutôt courte dans le secteur de l'emballage par rapport à leur durée de vie, entraîne des problèmes liés à la gestion de fin de vie. En effet, malgré les efforts entrepris par les autorités locales pour optimiser le traitement des déchets, une grande quantité leur échappe et se retrouve bien souvent dans les océans¹. L'accumulation et la fragmentation progressive de ces déchets ont des conséquences néfastes pour la faune marine et le deviennent peu à peu pour l'Homme, dernier maillon de la chaîne alimentaire marine.

Des polymères biosourcés et biodégradables tels que le polylactide (PLA), les polyhydroxyalkanoates (PHA) ou l'amidon plastifié (TPS) peuvent apparaître comme une solution efficace à ces problématiques. En particulier, les PHA, synthétisés par des bactéries², ont de nombreux avantages comme la biocompatibilité, de bonnes performances mécaniques³ ainsi que leur capacité à se biodégrader et leur permettent aujourd'hui d'être considérés comme une alternative réaliste aux polymères d'origine pétrochimique.

Une des limites demeure la faible connaissance de la durée de vie des PHA en milieu aquatique si l'on considère une application marine. Dans le cadre de cette étude, il a donc été entrepris de suivre le vieillissement du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) en milieu marin. Le vieillissement étant caractérisé par des cinétiques de dégradation lente à température ambiante, les tests sont donc accélérés par la température afin de prédire le comportement du polymère à plus long terme⁴.

Les échantillons de PHBV sont vieillis dans des cuves d'eau de mer renouvelée et filtrée à différente température (4, 25 et 40°C). Des échantillons sont aussi immergés en milieu naturel dans la rade de Lorient dans le but de comparer les cinétiques et les mécanismes de dégradation. Des analyses gravimétriques, mécaniques et physico-chimiques multi-échelles sont conduites.

Du fait de sa morphologie, l'hydrolyse du PHBV est très lente. Les échantillons vont subir, de préférence, une dégradation enzymatique en surface. Après 12 mois d'immersion en milieu marin, le pourcentage d'absorption d'eau du PHBV est très faible et semble dépendre de la température. De plus, les échantillons vieillis en conditions naturelles se dégradent plus rapidement avec une perte de masse plus importante, observation confirmée par les résultats de rugosité et de MEB. Cependant, les propriétés mécaniques sont constantes. De plus, la nature de l'eau de mer semble jouer un rôle sur la cinétique de dégradation des PHBV. Pour les échantillons vieillis à différentes températures, l'eau de mer, filtrée et renouvelée continuellement, retarde probablement la colonisation des bactéries à la surface des échantillons.

1. F. Galgani, S. Jaunet, A. Campillo, X. Guenegen, and E. His, *Mar. Pollut. Bull.*, 1995, 30, 713–717.
2. K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25, 1503–1555.
3. Y.-M. Corre, S. Bruzaud, J.-L. Audic, and Y. Grohens, *Polym. Test.*, 2012, 31, 226–235.
4. M. Deroiné, A. Le Duigou, Y.-M. Corre, P.-Y. Le Gac, P. Davies, S. Bruzaud, and G. César, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020.

Elaboration de copolymères greffés originaux par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

Véronique Montembault

*Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM),
Equipe Méthodologie et Synthèse des Polymères, UMR CNRS 6283,
Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France.*

Les copolymères greffés constituent une classe de matériaux polymères particulièrement intéressants car leurs propriétés peuvent être modulées en fonction de la nature du squelette, de la composition, de la nature et de la densité des greffons. Ils peuvent présenter des propriétés variées en tant que tensioactifs, vecteurs de principes actifs, compatibilisants, nanomatériaux.¹

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse² (ROMP ou Ring-Opening Metathesis Polymerization) constitue une technique particulièrement adaptée à la synthèse de copolymères greffés à squelette insaturé. En effet, la polymérisation est favorisée par la perte d'enthalpie induite par l'ouverture de cycle du monomère et peut conduire à des copolymères de masses molaires très élevées. De plus, la ROMP est orthogonale vis-à-vis des autres techniques de polymérisations contrôlées, donnant accès à toute une gamme de copolymères greffés ayant des greffons de nature différente.³

Ici, seront présentés les résultats obtenus dans notre groupe concernant la synthèse par ROMP de copolymères greffés à partir de monomères cyclobutène, particulièrement intéressants car ils permettent d'accéder à des copolymères greffés à squelette strictement 1,4-polybutadiène (Schéma 1),⁴ difficilement accessibles par d'autres techniques de polymérisation, susceptibles de présenter une organisation en solution ou à l'état solide.

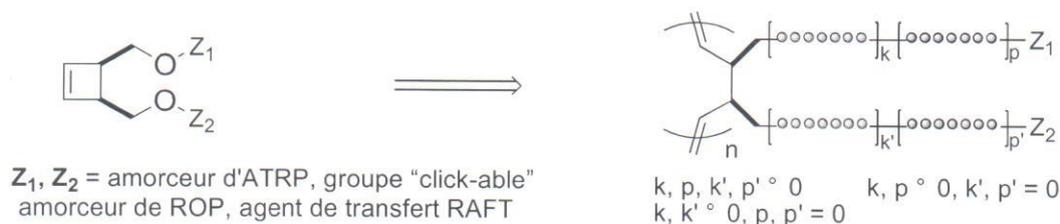


Schéma 1. Représentation schématique des précurseurs et des polymères greffés synthétisés

Références

- ¹ (a) N. Hadjichristidis, S. Pipas, M. Pitsikalis, H. Iatrou and D. J. Lohse, *Graft Copolymers, Encyclopedia of Polymer Science & Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New-York, **2004**. (b) P. Xu, H. Tang, S. Li, J. Rew, E. Van Kirtle, W. J. Murdoch, M. Radosj and Y. Shen, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1736.
- ² R.H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- ³ (a) For a recent review: K. Nomura and M. M. Abdellatif, *Polymer* **2010**, *51*, 1861. (b) J. A. Johnson, Y. Y. Lu, A. O. Burts, J.-H. Lim, M. G. Finn, J. T. Kolberstein, N. J. Turro, D. A. Tirrell and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 559. (c) A. Li, Z. Li, S. Zhang, G. Sun, D. M. Policarpio and K. L. Wooley, *ACS Macro Lett.* **2012**, *3*, 241.
- ⁴ For a recent review: D. Le, G. Morandi, S. Legoupy, S. Pascual, V. Montembault, L. Fontaine, *Eur. Polym. J.*, **2013**, *49*, 972.

**ROLE OF CHEMICAL STRUCTURE AND COOPERATIVE
MOVEMENTS ON THE STRUCTURAL RELAXATION IN
AMORPHOUS POLYMERS**

Bidur RIJAL, Laurent DELBREILH, Allisson SAITER

*AMME-LECAP EA4528 International Laboratory, Institut des Matériaux de Rouen,
Université et INSA de Rouen, BP12, 76801 Saint Etienne du Rouvray Cedex, France*

Tel: 00332 32 95 50 86 fax: 00332 32 95 50 82

E-mail address: allison.saiter@univ-rouen.fr

Knowledge about the glass transition temperature gives an understanding about the thermodynamic state and the physicochemical properties of the polymeric materials. A small change in terms of the glass transition temperature could result in pronounced changes in the mechanical, thermal, and electrical properties. All of these physical properties are drastically affected by molecular mobility of the polymer chains^{1,2,3,4,5}. In this work, we studied fully amorphous glass-forming polymers PVAc (T_g = 315.5K), PLA (T_g = 329.5K), PETg (T_g = 350.7K), PVC (T_g = 355.6K), and PBAC (T_g = 418.3K) which provide to explore a large range of glass transition temperature and molecular backbone stiffness. Herein our interest is to study the cooperative molecular dynamics investigated by Broadband Dielectric spectroscopy (BDS) and Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (TMDSC). Indeed, the goal is to determine different parameters characterizing the dynamic glass transition such as: the characteristic length of cooperativity according to the model proposed by Donth⁶, the fragility index⁷ and the dielectric strength⁸. All these parameters will be discussed as a function of the molecular backbone stiffness. By this way, the effect of chemical structure on the molecular motion and the relationship with other physical parameters will be present in this work.

¹ R. Crétois, L. Delbreilh, E. Dargent, N. Follain, L. Lebrun, J.M. Saiter, *European Polymer Journal* **2013**, 49 3434–3444

² K. Kumar Sadasivuni, M. Castro, A. Saiter, L. Delbreilh, J.F. Feller, S. Thomas, Y. Grohens, *Materials Letters* **2013**, 96, 109–112.

³ K. L. Ngai and C. M. Roland, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, 139, 036101

⁴ A. Kahouli, A. Sylvestre, F. Jomni, and B. Yangui, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 1320–1330

⁵ A. Saiter, D. Prevosto, E. Passaglia, H. Couderc, L. Delbreilh, and J. M. Saiter, *Physical Review E* **2013**, 88, 042605

⁶ E. Donth, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 53, 325

⁷ C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131–133, 13–31

⁸ F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin **2003**

Elaboration de nanocomposites à propriétés thermoélectriques

Thibault Parein^{a,b}, Loïc Le Pluart^a, Richard Retoux^b, Franck Gascoin^b, François Orange^{a,b}

^a *Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT),
UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN & Université de Caen,
6, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen*

^b *CRISMAT, UMR 6508, ENSICAEN & Université de Caen,
6, Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen*

Les matériaux thermoélectriques font aujourd'hui l'objet d'un intérêt croissant. Cependant, ils présentent encore certains défauts tels que leur coût, leur poids, ainsi que leur mise en œuvre difficile. L'incorporation de charges thermoélectriques dans une matrice polymère peu coûteuse et facile à mettre en forme pourrait représenter une solution à ces problèmes.

Afin de réaliser de tels composites, du tellure de bismuth (dopé au sélénium: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$) a été dispersé dans des matrices polymères isolantes.

Les composites ont été mis en œuvre par un procédé de micro-extrusion et de moulage par injection. Leur conductivité électrique a alors été mesurée. Dans le cas des composites à base de polyéthylène, une augmentation de la conductivité de sept ordres de grandeur, via un phénomène de percolation, a été mise en évidence (Figure 1).

Cependant, une amélioration de cette conductivité est nécessaire afin d'obtenir des propriétés thermoélectriques satisfaisantes. Pour cela, le seuil de percolation doit être sensiblement diminué. Différentes stratégies ont alors été envisagées. La synthèse et l'utilisation de nanocharges à haut facteur de forme [1], ayant une surface spécifique plus importante que celle des charges utilisées précédemment, doit permettre une diminution du seuil de percolation. L'autre stratégie envisagée consiste en l'incorporation de charges dans un mélange co-continu de deux matrices immiscibles, afin de provoquer un phénomène de double percolation [2]. Des observations au microscope électronique à balayage sur des composites PE/PA/tellure de bismuth ont permis de mettre en évidence une localisation sélective des charges dans une des phases (Figure 2), ce qui pourrait engendrer une nette diminution du seuil de percolation.

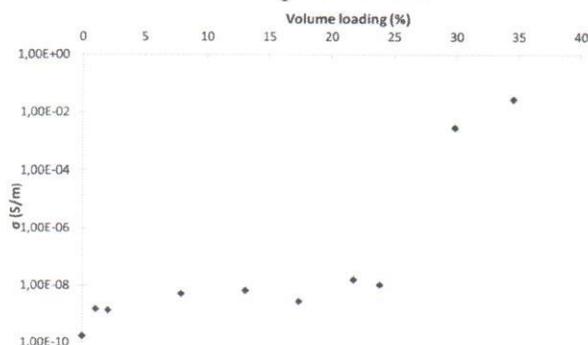


Figure 1: Conductivité électrique des composites à base de polyéthylène



Figure 2: Localisation sélective des charges dans un composite PE/PA/ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$

Références:

¹ S. H. Kim, B. K. Park, *Mater Lett*, 2010, 64, 938-941.

² L. Zonder, A. Ophir, S. Kenig, S. McCarthy, *Polymer*, 2011, 52, 5085-5091.

Impact d'un nouveau procédé d'extrusion sur les propriétés barrière de films nanocomposites

Sébastien CHARLON^a, Nadège FOLLAIN^a, Éric DARGENT^b, Jérémie SOULESTIN^c,
Michel SCLAVONS^d, Stéphane MARAIS^a

^aLaboratoire PBS, UMR 6270 CNRS, Université de Rouen, 76821 Mont Saint Aignan, France

^bLaboratoire AMME-LECAP, Université de Rouen, 76800 Saint Etienne du Rouvray, France

^cDépartement TPCIM, Ecole des Mines de Douai, 59500 Douai, France

^dInstitut IMCN, Université catholique de Louvain la Neuve, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique
E-mail : sebastien.charlon1@univ-rouen.fr

Face aux préoccupations environnementales, l'intérêt pour l'utilisation de polymères biodégradables en remplacement des plastiques courants ne cesse de croître. De nombreuses recherches s'orientent vers la famille des polyesters en raison de caractéristiques proches de celles des plastiques usuels.

Au sein de cette famille, le PolyButylène Succinate Adipate (PBSA) apparaît comme une alternative intéressante si l'on considère la bonne processabilité de ce polymère, sa résistance thermo-mécanique ainsi que son caractère biodégradable. Cependant, les propriétés barrière peuvent être jugées insuffisantes¹ selon l'application envisagée.

Pour améliorer les propriétés barrière d'un polymère donné, une des solutions consiste à incorporer des nanocharges, ce qui allonge le chemin de diffusion moyen des molécules par effet de tortuosité². Bien souvent, les charges sont organo-modifiées pour une meilleure dispersion au sein de la matrice polymère. Le degré d'exfoliation et de dispersion des charges module l'augmentation des propriétés barrière. Toutefois, cela entraîne une réduction de la température de dégradation³ et peut accentuer le coût de revient du système final.

Depuis peu, un nouveau procédé de mise en œuvre couplant extrusion et injection d'eau liquide sous haute pression et haute température a été mis au point. L'action de la pression et l'effet plastifiant de l'eau sur la matrice pourraient induire une meilleure exfoliation de charges non modifiées, ce qui éviterait l'étape d'organo-modification.

Dans ce travail, des films composites constitués de PBSA et de 5% en masse de nanocharges natives ou organomodifiées ont été élaborés par extrusion avec ou sans injection d'eau. Les mesures des cinétiques de perméation à l'eau et aux gaz (N₂, O₂, CO₂) attestent de l'efficacité de l'injection d'eau en cours de mise en œuvre par la réduction de la perméabilité. Cependant, les films contenant la nanocharge native présentent toujours des propriétés barrière inférieures à celles de films contenant la nanocharge modifiée.

Références:

¹ S. S. Ray, M. Bousmina, K. Okamoto, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 759

² B. Alexandre, D. Langevin, P. Médéric, T. Aubry, H. Couder, Q.T. Nguyen, A. Saiter, S. Marais, *J. Membr. Sci.* **2009**, 328, 186

³ J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodriguez, H. Vazquez-Torres, L. F. Garfias-Mesias, D. R. Paul, *Thermochim. Acta.* **2007**, 457, 92

Propriétés mécaniques des liants hydrauliques à base de cendres volantes papetières (CVP)

Hafida Zmamou^{a,b,c}, Nathalie Leblanc^a, Daniel Levacher^b, Laurent Bonvalet^c

^a Esitpa, Ecole d'ingénieurs et en agriculture, Unité de recherche Agri'terr, Mont-Saint-Aignan, France.

^b Université de Normandie, Unicaen, M2C UMR 6142 CNRS, Caen, France.

^c UPM Chapelle Darblay, Grand-Couronne, France.

L'usine de fabrication de papier recyclé UPM Chapelle Darblay est dotée d'une centrale de cogénération qui lui permet de produire de l'électricité et de la vapeur à partir de boues résiduelles issues du procédé de désencrage et d'autres sources de biomasse. Cette chaudière de biomasse génère d'environ 60 000 tonne/ an de cendres appelées Cendres Volantes Papetières (CVP). Un fort développement de l'aménagement urbain et un besoin accru de la maintenance des infrastructures des réseaux de liaison en transports suscitent de la part du secteur bâtiment et les travaux publics (BTP) une demande en granulats et matériaux sans cesse croissante. Pour satisfaire une telle demande dans une démarche de gestion durable, il convient d'associer aux matériaux traditionnels, les matériaux alternatifs et souhaiter que ces derniers deviennent prépondérants dans un futur proche. En effet ils présentent d'une part l'avantage d'être disponibles en grande quantité à des prix attractifs. D'autre part les liants hydrauliques comme le ciment ont un impact élevé au niveau de l'empreinte carbone. A ce propos, un guide méthodologique¹ a vu le jour en 2011 qui prône une démarche de promotion de ces matériaux alternatifs en technique routière, dans des conditions environnementales maîtrisées. Cette incitation à utiliser des matériaux alternatifs est en parfaite adéquation avec la volonté de valoriser des cendres volantes papetières (CVP) en technique routière. Des études antérieures ont montré que les cendres volantes papetières possèdent des propriétés pouzzolaniques voire hydrauliques². Ces propriétés sont exploitées pour substituer une partie du ciment par des CVP. Des travaux de recherche ont été initiés pour valoriser des volumes conséquents de cendres volantes papetières en technique routière et en aménagement du territoire. Les premiers objectifs sont de réduire les quantités de CVP générées et de préserver les ressources naturelles de matériaux. Un autre objectif majeur réside dans la mise en œuvre d'un matériau routier innovant qui fait l'objet de cette communication. Les propriétés mécaniques de matériaux élaborés avec des CVP et additifs minéraux sont présentées. L'indicateur retenu pour une utilisation en sous-couches routières est une résistance minimale en compression de 1 MPa. Un ensemble de paramètres relatif au comportement mécaniques *i.e.* résistance en compression simple, modules de déformation et indice de fragilité, est analysé. Cette analyse a permis de montrer que les CVP peuvent développer une résistance à la compression favorable à une valorisation dans des sous-couches routières.

Références:

¹ SETRA – Service d'Etudes sur les TRANsports, les routes et leurs aménagements, « Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - Evaluation environnementale », 2011. 32p

² P. Segui, « Elaboration de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane naturelle ou cendre volante de papeterie », 2011. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 207p.

Membrane composite polyimide/liquide ionique pour application pile à combustible: relations structure-propriétés.

Vincent Ratieuville^{1,2,3}, Kateryna Fatyeyeva^{1,2,3}, Corinne Chappey^{1,2,3}, Sergiy Rogalsky⁴,
Oksana Tarasyuk⁴, Stéphane Marais^{1,2,3}

¹ *Normandie Univ, France*

² *UR, Laboratoire Polymères, Biopolymères et Surfaces, Bd Maurice de Broglie, F-76821
Mont Saint Aignan Cedex, France*

³ *CNRS, UMR 6270 & FR 3038 CNRS, F-76821 Mont Saint Aignan Cedex, France*

⁴ *Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of
Ukraine, Kharkivske shosse 50, 02160 Kyiv, Ukraine*

La technologie des piles à combustible, en particulier la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), est considérée comme une alternative énergétique prometteuse en raison de son efficacité et de ses caractéristiques non polluantes. Cette technique implique un film polymère conducteur protonique jouant le rôle d'électrolyte. Cependant, les performances de l'électrolyte PEMFC dépendent de l'état d'hydratation de la membrane. Cela entraîne donc une diminution de la conductivité lorsque la température est supérieure à 80 °C dû à l'évaporation de l'eau. Néanmoins, travailler à plus haute température (>80 °C) augmenterait la tolérance des électrodes au CO₂ ainsi que la cinétique de réaction, d'où un plus grand éventail d'applications.

Récemment, les liquides ioniques (LI) ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés intéressantes: ininflammabilité, non-volatilité, et stabilité thermique et électrochimique. Ces LIs sont des candidats viables comme conducteurs protoniques anhydres. Ainsi des électrolytes basés sur les liquides ioniques révèlent une conductivité indépendante au taux d'hydratation et permet de fonctionner à des températures plus élevées (> 90 °C). Par conséquent, le but de ce travail a été d'étudier les membranes composites à base de polyimide et de LIs.

L'élaboration d'un support polyimide a conduit sous certaines conditions d'élaboration (humidité relative, la composition de la solution, etc.) à une structure poreuse particulière. Une fois imprégnée dans un LI protique, la membrane composite a révélé une augmentation de la conductivité ionique jusqu'à 100 °C suivant la loi d'Arrhenius. Cependant, une diminution de conductivité a été observée à plus haute température à cause d'une perte de LI. Un autre LI possédant une conductivité plus faible mais une meilleure stabilité thermique a également été étudié. La perte de LI a été réduite mais n'a pas été totalement supprimée. C'est pourquoi, des membranes composites denses ont été élaborées. Des solutions de polyimide avec différents taux de LI ont été coulées et les membranes résultantes ont été caractérisées en termes de conductivité protonique, de morphologie du film et de propriétés mécaniques.

En conclusion, les propriétés des membranes composites à base de polyimide et LIs dépendent principalement de la structure de la membrane et de la nature du LI (cations et anions) et semblent prometteuses pour l'application PEMFC.

Présentation poster

Nom	Prénom	Titre poster
BA	Ousmane Moussa	Covalent immobilization of an adhesive green glycoprotein onto substrates
BEN ALI	Sedki	Sols et services écosystémiques : Etude des sous-produits de biodégradation d'agro- produits issus de la valorisation non alimentaire.
Chetouani	Asma	Caractérisation et bioévaluation d'une nouvelle classe d'hydrogels à base de gélatine réticulée par la pectine oxydée
Colomines	Gaël	Conception d'un dispositif contrôlé thermiquement et détection in-situ de la réticulation des Silicones Liquides
Crétois	Raphaël	Impact de l'incorporation de nanocharges sur la sorption de films PHA
HUANG	Zhiwei	Polysaccharides à propriété thermosensible : synthèse et étude rhéologique
Lefeuvre	Anaële	Mise en relation du comportement en traction avec les propriétés mécaniques des fibres de lin
MICHEL	Xiaolu	Original strategies towards Non-Isocyanate PolyUrethanes (NIPUs)
Pottier	Christophe	Synthèse de copolymère triblocs ABA thermo et pH sensible
Rabeau Epsztein	Sophie	Substitution de matière vierge par des matières recyclées issues de VHU

Covalent immobilization of an adhesive green glycoprotein onto polystyrene substrates.

O. M. Ba^{1, 2}, A. Ponche², K. Anselme², O. Gallet³, P. Marmey⁴, T. Jouenne¹ and A. C. Duncan¹.

¹ Laboratoire PBS UMR 6270 CNRS-BRICS, Faculté des sciences & techniques, Université de Rouen, Bâtiment Dulong, 76130 Mont Saint Aignan.

² Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – LRC CNRS, 15 rue de Jean Starcky B.P. 2488, 68057 Mulhouse cedex.

³ Equipe de Recherche sur les Relations Matrice-Extracellulaire/Cellule (ERRMECe) EA 1391, 95302 Cergy-Pontoise cedex.

⁴ Pôle Ingénierie Biologique et Médicale, Centre de transfert de technologie du Mans, 20 rue Thalès de Millet, 72000 Le Mans.

Abstract

In recent work, we were able to extract a plant glycoprotein (gFN) exhibiting very high homology with an adhesive plasma fibronectin (pFN)¹ and free from the drawbacks of non vegetable derived proteins. This gFN has a high degree of glycosylation (70 %) compared to that of pFN¹ (5 %). Thus it appeared appropriate to investigate its potential as a substitute to pFN for the elaboration of cell and bacteria adhesive substrates² by covalent immobilization via its sugar moieties³. The amount of proteins immobilized via our grafting method were $0.69 \pm 0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ and $0.58 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ for gFN and pFN, respectively. The amount of protein remaining on the surface after 1 % SDS rinsing was considerably higher for the gFN (62 %) compared to that of the pFN protein (32 %). This result is consistent with a higher fraction of a more tightly bound sugar rich gFN protein. These results are promising in that they validate our approach which is applicable to a wide range of other green glycoproteins.

Keywords: Fibronectin, Green fibronectin, Polystyrene, Surface immobilization, Surface modification, Surface characterization, Protein grafting, Surface Protein assay.

Presenting author's email: ousmanemoussa.ba@univ-rouen.fr

[1] La fibronectine : propriétés et fonctions de la molécule native et de ses fragments, Poulouin, L ; Gallet, O ; Imhoff, JM, *Med Sci (Paris)*. **1997**, 13 (5), 657-561.

[2] Comparative adherence to human A549 cells, plant fibronectin-like protein, and polystyrene surface of four *Pseudomonas fluorescens* strains from different ecological origin ; E. Cossard, O. Gallet and P. Di Martino; *Can. J. Microbiol.* **2005**, 51, 811-815.

[3] Synthesis of per-substituted hydrophilic and hydrophobic β -cyclodextrin derivatives, O.M. Ba, M. Lahiani-Skiba, S. Bouzbouz and M. Skiba; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2011** 69(3-4), 333-337.

**Sols et services écosystémiques : Etude des sous-produits de biodégradation
d'agro- produits issus de la valorisation non alimentaire.**

Sedki BEN ALI, Richard GATTIN, Nathalie LEBLANC

*Unité AGRITERR/ESITPA
3 rue du Tronquet, CS40118,
76134 Mont Saint Aignan cedex
sbenali@esitpa.fr*

Résumé :

L'accumulation des déchets plastiques dans l'environnement a mené les industriels et les scientifiques à produire et améliorer des matériaux plastiques entièrement biodégradables. Avant de généraliser leur utilisation, il est cependant nécessaire de vérifier leur innocuité sur l'écosystème. Cette thèse, porte sur l'étude de la biodégradation de ces matériaux dans le sol, et plus précisément sur la détermination de la nature et de l'avenir des résidus de la dégradation.

Nos travaux de recherche s'articulent selon trois parties. Un premier volet consiste à étudier dans un milieu simulant le sol (milieu dépourvu de matières organiques et permettant la récupération des sous-produits de la biodégradation) l'influence de la biodiversité microbienne sur la biodégradation d'un agro-matériau type : le Mater-Bi. Pour cela, le milieu simulant le sol est activé par deux types d'inoculum. Le premier inoculum est issu d'un sol limoneux haut-normand particulièrement riche en biodiversité microbienne. Le second est issu d'un sol limoneux haut-normand dont les pratiques culturales ont conduit à une faible biodiversité microbienne. Dans un second volet, un des inoculums précédent sera conservé et l'étude portera sur l'influence de la nature des agro-matériaux sur leur biodégradation. Un troisième volet consiste à extraire et identifier les sous produits de biodégradation afin de vérifier l'innocuité environnementale de ces derniers.

Références:

Y-X. Weng, Y-J. Jin, Q-Y.Meng, L. Wang, M.Zhang and Y-Z Wang, Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 32, 5, **2013**, P918–926.

T.Kijchavengkul, R.Auras, M. Rubinoa, S. Selkea, M. Ngouajio, R. T. Fernandez, Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester, *Polymer Degradation and Stability*, 95 , **2010**, P2641-2647.

Caractérisation et bioévaluation d'une nouvelle classe d'hydrogels à base de gélatine réticulée par la pectine oxydée

Asma Chetouani^a, Meriem Elkolli^a

^a Laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques LMPMP, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie

La gélatine est une protéine d'origine animale et/ou végétale dont l'usage est de nos jours largement répandu dans les industries agroalimentaires, pharmaceutiques et médicales en raison de sa biodégradabilité et sa biocompatibilité dans les environnements physiologiques.^{1,2}

Les pectines de leur part sont des substances d'origine végétale. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures. Elles jouent un rôle important dans les préparations curatives de blessures et particulièrement dans les adhésifs médicaux, tels que les dispositifs de colostomie. ...etc.³

Nous nous sommes alors intéressés pour l'étude entreprise aux interactions physique et chimique de ces deux macromolécules, avant et après oxydation de la pectine par l'hypochlorite de sodium.

La réaction d'oxydation, selon les différentes méthodes de dosage et de caractérisation, conduit principalement à la formation de nouveaux groupement carboxyles qui forment un réseau physique en présence d'amine chargée positivement provenant de la gélatine, d'une part.

D'autre part, l'interaction chimique par réaction de leur condensation mène par contre aux amides.

Il est à noter que l'analyse par spectrophotométrie infrarouge confirme suite à l'apparition et à la disparition de certains pics caractéristiques des groupements fonctionnels spécifiques que ces nouvelles matrices se sont formées.

Aussi, la radiocristallographie par diffraction des rayons X a pu nous élucider que l'oxydation de la pectine entraîne une perte d'une manière progressive de la cristallinité. Cette dernière se traduit soit par une diminution de certains pics, soit par leur disparition totale.⁴⁻⁶

Par ailleurs, l'évaluation du taux de gonflement dans des milieux pseudo-physiologiques montre que la structure macroporeuse de la gélatine est la plus absorbante et que l'ajout de la pectine oxydée donne des matrices deux à trois fois moins gonflantes par rapport à ceux du mélange gélatine/pectine.

Cependant, le test d'hémolyse nous a révélé que les hydrogels sont non hémolytiques dans la nature.⁷ La biocompatibilité des films avec le sang est prometteuse pour leur future application. Il est démontré, enfin, qu'à partir des tests de l'activité antibactérienne, les films ont une capacité d'inhiber les bactéries à gram positif sans ajout d'antibiotique.

Références:

¹H. Onesippe, *Thèse de Doctorat de L'université Montpellier II*. 2005

²S. Huang and F. Xiaobing, *Journal of Controlled Release*. 2010, 142, 149.

³S. Pranati and M. Rishabha, *Indian Journal of Natural Products and Resources*. 2011, 2, 10.

⁴S. Rivero, M. A. García and A. Pinotti, *Journal of Food Engineering*. 2009, 90, 531.

⁵C. Peña and C. Koro, *Bioresource Technology*. 2010, 101, 6836.

⁶I. Yakimets, N. Wellner and C. S. Andrew, *Polymer*. 2005, 46, 12577

⁷L. Fan, S. Yi, X. Weiguo, Z. Hua and L. Shuhua, *Journal of biomaterials science*. 2012, 23, 2119.

Conception d'un dispositif contrôlé thermiquement et détection in-situ de la réticulation des Silicones Liquides

Ali HARKOUS^{1,a}, Gaël COLOMINES^{1,b}, Pierre MOUSSEAU^{1,c}, Rémi DETERRE^{1,d}

¹*IUT de Nantes, Laboratoire GEPEA, équipe OPERP
2 Avenue du professeur Jean ROUXEL, 44475 CARQUEFOU CEDEX, France*

Mots clés : Liquid Silicone Rubber (LSR), caractérisation, réticulation, conception, synchrone.

Résumé

Dans la famille des élastomères, les « Liquid Silicone Rubber » (LSR) ont une place particulière liée à des propriétés spécifiques qu'ils confèrent aux pièces moulées (résistance thermique, compatibilité médical ...). La réticulation des LSR dépend fortement des conditions thermiques lors de la mise en œuvre par injection.

Afin d'optimiser la réticulation dans les conditions de la mise en œuvre dans des conditions industrielles, un dispositif expérimental est mis en place. Ce dispositif doit permettre de contrôler finement les conditions thermiques lors du moulage pour pouvoir étudier l'influence de leurs variations. Une détection in-situ de la réticulation est également nécessaire pour suivre l'évolution de la matière dans le moule et optimiser le procédé.

Dans un premier temps, sera présentée la caractérisation thermo-rhéo-cinétique de la matière (silicone bi-composant). Les propriétés et les lois de comportement obtenues ont été utilisées dans la modélisation du dispositif expérimental. En testant la sensibilité de plusieurs paramètres (géométrie, dimensionnement, matière...) la conception finale a été validée par une simulation du couplage thermo-cinétique.

Parallèlement, une méthode de détection a été mise au point afin de suivre la réticulation lors du moulage. En effet, une mesure in-situ classique par thermocouple n'est pas capable de mesurer la réticulation vu la faible énergie de cette réaction. La solution testée est basée sur une mesure différentielle de température, équipée par un système synchrone permettant de filtrer les bruits et d'obtenir un signal propre et amplifié représentant le phénomène thermique dû à la réticulation.

Enfin, nous présentons quelques mesures thermiques expérimentales qui montrent la sensibilité, le contrôle précis et la reproductibilité des conditions thermiques du moulage. Le dispositif sera alors utilisé pour optimiser la mise en œuvre des LSR et ainsi améliorer la fiabilité du procédé.

^aali.harkous@univ-nantes.fr, ^bgael.colomines@univ-nantes.fr, ^cpierre.mousseau@univ-nantes.fr,
^dremi.deterre@univ-nantes.fr

Impact de l'incorporation de nanocharges sur la sorption de films PHA

Raphaël Crétois^a, Nadège Follain^a, Laurent Lebrun^a, Stéphane Marais^a

^aLaboratoire PBS, UMR 6270 CNRS – Université de Rouen, Bâtiment Dulong F-76821 Mont Saint Aignan, France

Afin de répondre aux préoccupations environnementales actuelles et à la raréfaction des ressources pétrolières, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des alternatives aux matériaux polymères issus de ressources non renouvelables et non dégradables. Parmi les polyesters, les polyhydroxyalcanoates (PHA), obtenus par fermentation bactérienne, sont considérés comme des matériaux prometteurs, en particulier pour des applications biomédicales et les produits à courte durée de vie tels que les emballages alimentaires. Malgré leurs propriétés physiques proches des polyoléfin¹, ces biopolyesters ont des propriétés barrière insuffisantes pour envisager des applications industrielles. Une des voies pour améliorer les propriétés barrière est de limiter la diffusion des petites molécules en créant de la tortuosité dans une matrice polymère. La tortuosité peut être induite par ajout de nanocharges inorganiques lamellaires². Les propriétés barrière sont également dépendantes du phénomène de sorption, qu'il est important d'appréhender dans l'étude des nanocomposites.

Dans ce travail, deux séries de nanocomposites ont été réalisées par voie fondue, l'une à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et l'autre à base poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3HB4HB). Le PHBV possède un taux de cristallinité d'environ 60% et de bonnes propriétés barrière à l'eau par rapport à d'autres biopolyesters mais plus faibles que celles des polyoléfin³. Le P3HB4HB possède un taux de cristallinité d'environ 30% et des propriétés barrière à l'eau intermédiaires entre celles du PHBV et de biopolyesters tels que le PLA. La nanocharge incorporée dans les matrices est une montmorillonite (Cloisite[®] 30B) organomodifiée par inclusion d'un agent de surface afin d'améliorer l'affinité matrice/nanocharge. Les expériences de sorption à la vapeur d'eau ont été réalisées en suivant dans le temps le gain de masse d'un échantillon à différentes activités en eau imposées. A partir des cinétiques de sorption, les isothermes de sorption ont été tracées puis simulées à l'aide du modèle de Park.

Les isothermes de sorption montrent que l'incorporation de Cloisite[®] 30B entraîne une augmentation de la quantité d'eau sorbée, et cela en raison de son caractère hydrophile. Cependant, cette augmentation diffère suivant la matrice utilisée : les nanocomposites à base de PHBV présentent des écarts de gain de masse plus importants comparés à ceux obtenus avec les nanocomposites à base de P3HB4HB. Ce résultat s'explique par le fait qu'à plus fort taux de cristallinité, les molécules d'eau sont contraintes à diffuser dans une phase amorphe enrichie en nanocharges. La simulation des données de sorption révèle qu'aux faibles activités en eau, les nanocharges favorisent la sorption des molécules d'eau dans l'échantillon alors qu'aux fortes activités, des agrégats d'eau se forment au niveau des interfaces matrice/nanocharge limitant par conséquent le phénomène de diffusion.

Références:

¹ P. A. Holmes, D.C. Bassett Ed., Elsevier, London, 1988, 1-65.

² R. K. Bharadwaj, *Macromolecules* 2001, 34, 9189.

³ Y-M. Corre, S. Bruzaud, J-L. Audic, Y. Grohens, *Polym. Test.* 2012, 31, 226.

Polysaccharides à propriété thermosensible : synthèse et étude rhéologique

Z. W. HUANG, D. LE CERF, L. PICTON, V. DULONG, Z. SOUGUIR

^aLaboratoire Polymères, Biopolymères et Surfaces, UFR 6270, Equipe Systèmes Colloïdaux Complexes, Bâtiment Pierre-Louis DULONG Bd Maurice de Broglie F-76821 Mont Saint Aignan Cedex.

Dans le domaine biomédical, l'utilisation de polysaccharides est de plus en plus importante grâce à leurs diverses propriétés environnementales et physicochimiques¹. Les polymères thermosensibles ayant une propriété LCST (Lower Critical Solution Temperature), sont caractérisée par une transition hydrophile/lipophile, passant d'un état hydraté ($T < LCST$) à un état déshydraté ($T > LCST$). L'association de ces macromolécules avec des polysaccharides permet l'obtention de dérivés polysaccharidiques caractérisés par des propriétés physicochimiques "température stimuli" avantageuses pour plusieurs applications². Si la LCST du polysaccharide modifié se situe à la température corporelle (37 °C), il peut se transformer *in situ* sous forme d'hydrogel due à la diminution d'affinité avec l'eau lorsque sa solution aqueuse est injectée chez l'homme ou incubée avec les cellules permettant de nombreuses applications dans le domaine biomédical.

L'objectif de ce travail est d'obtenir des polysaccharides artificiels avec des propriétés thermo-répondantes par greffage chimique de copolymères LCST et de caractériser leurs propriétés physico-chimiques. L'acide hyaluronique (HA), un polysaccharide physiologique indispensablement utilisé pour le traitement de l'arthrose et certaines chirurgies ophtalmiques³, est choisi pour ce travail comme le polymère de départ. Un copolymère thermosensible, CH₃-(EO)₆-(PO)₂₉-NH₂(Jeffamine® M2005), est sélectionné pour effectuer le greffage par couplage peptidique utilisant le couple EDC/NHS. Nous comparons l'accessibilité du HA natif au greffage chimique avec un autre polysaccharide, le carboxyméthylpullulane (CMP), et avec un HA dégradé par voie enzymatique. Les comportements thermosensibles des dérivés obtenus sont caractérisés par des mesures rhéologiques.

Références:

¹ T. A. Hoare, D. S. Kohane, *Polymer.*, **2008**, *49*, 1993.

² V. Dulong, G. Mocanu, L. Picton, D. Le Cerf, *Carbohydr. Polym.*, **2012**, *87*, 1522.

³ G. Kogan, L. Šoltés, R. Stern, P. Gemeiner, *Biotechnol. Lett.*, **2007**, *29*, 17.

Ce projet est soutenu par le programme européen de coopération transfrontalière INTERREG IV A France (Manche) – Angleterre, cofinancé par le FEDER

MISE EN RELATION DU COMPORTEMENT EN TRACTION AVEC LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES DE LIN

A. Lefeuvre^{a,b,c}, A. Bourmaud^b, C. Morvan^a, C. Baley^b

^a PBS, UMR 6270 CNRS, Université de Rouen, Bd Maurice de Broglie, 76 821, Mont Saint Aignan Cedex

^b LIMATB, Université de Bretagne Sud, rue de saint Maudé, BP 92 116, 56 321 Lorient Cedex

^c S.C.A Teillage du plateau du Neubourg, Route de Louviers, BP 19, 27 110 Le Neubourg

Depuis les années 2000, de nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des fibres végétales pour des applications composites. Parmi les fibres végétales, les fibres de lin sont apparues comme étant une bonne alternative aux fibres de verre¹⁻⁴. La structure d'une fibre de lin est assimilable à un composite composé de plusieurs couches. Cela implique que lors d'une sollicitation, la réponse en traction est complexe de par la présence de multiples interfaces entre les différentes couches au sein même de la fibre. De plus, la couche principale est renforcée par des microfibrilles de cellulose orientées selon un angle de 10° par rapport l'axe principal de la fibre.

Lors de cette étude, 4 lots de fibres de lins (variété Marilyn) ayant été cultivés dans la même zone géographique (plateau du Neubourg, Eure, France) en 2009 et 2010 ont été choisis pour leurs propriétés mécaniques soit modérées (45-55 GPa $\approx E$, $\sigma \approx 800-1000$ MPa) soit élevées ($E > 55$ GPa, $\sigma > 1000$ MPa). Trois types de courbe de déformation ont été observés et sont nommés type 1 (TI : linéaire), type 2 (TII : deux parties linaires distinctes) et type 3 (TIII : non-linaire).

Après analyse, il s'est avéré que les lots aux propriétés mécaniques les plus élevées (MI_2009 et MI_2010) correspondent aux lots possédant la proportion en comportement T3 la plus importante. Puis, lorsque seul le comportement TIII est pris en compte, il a été observé que plus la première partie non-linéaire est courte, plus les propriétés mécaniques à rupture sont élevées avec un facteur de corrélation (R) égal à 0,79 pour la contrainte à rupture et à 0,99 pour le module d'Young à rupture. Enfin, la mise en relation avec la composition des parois a permis de mettre en avant que les polysaccharides structurants, ayant des liens avec les microfibrilles de cellulose, seraient plus liés à la première partie non-linéaire de la courbe de déformation. Alors que, les polysaccharides assimilés à la matrice, dans laquelle les microfibrilles de cellulose sont incorporées, influeraient plus sur la deuxième partie de la courbe de déformation dans laquelle le module tangent augmente⁵.

Références:

¹ C. Baley, *Compos Part Appl. Sci. Manuf.* **2002**, 33, 939-948.

² A. Lefeuvre, A. Bourmaud, L. Lebrun, C. Claudine, C. Baley, *Ind. Crops Prod.* **2013**, 50, 400-407.

³ A. Bourmaud, C. Morvan, C. Baley, *Ind. Crops Prod.* **2010**, 32, 662-667.

⁴ K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, JP Jernot, M. Gomina, J. Bréard, *Compos Part Appl. Sci. Manuf.* **2007**, 38, 1912-1921.

⁵ A. Lefeuvre, A. Bourmaud, C. Morvan, C. Baley, *Ind. Crops Prod.* **2014**, 52, 762-769.

Original strategies towards Non-Isocyanate PolyUrethanes (NIPUs)

Xiaolu MICHEL^a, Elise VANBIERVLIE^a, Dr L. Annunziata^a, Dr A.K.Diallo^a, Dr S. Fouquay^b, Dr G. Michaud^c, Dr F. Simon^c, Dr J.-M. Brusson^d, Pr J.-F. Carpentier*^a, Dr S. Guillaume*^a

^a Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Organometallics, Materials and Catalysis, UMR 6226 CNRS- Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex, France

^b BOSTIK S.A. 16-32, rue H. Regnault, 92902 Paris La Défense (France)

^c BOSTIK CRD, Route de Bailly, 60771 Ribécourt Cedex (France)

^d TOTAL. S. A. 24, cours Michelet - La Défense 10, F-92069 Paris La Défense (France)

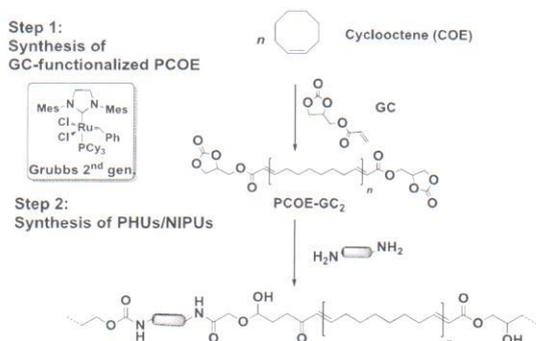
Conventional polyurethanes (PUs) involve the use of isocyanates, which are considerably toxic and require phosgene for their manufacture. To tackle environmental issues and be eco-friendly, it is necessary to elaborate different routes to PUs. In this context, two isocyanate-free strategies towards the preparation of PolyHydroxyUrethanes (PHUs), i.e. non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) are being developed.

The first approach involves the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using Grubbs' 2nd generation ruthenium catalyst in the presence of cyclooctene using glycerol carbonate (GC) derivatives as chain-transfer agents. Di-GC telechelic polyolefins are thus synthesized. Reaction of the end-capping GC moieties with a diamine by ring-opening polyaddition ultimately affords the corresponding PHU (Scheme 1a).^{1,2}

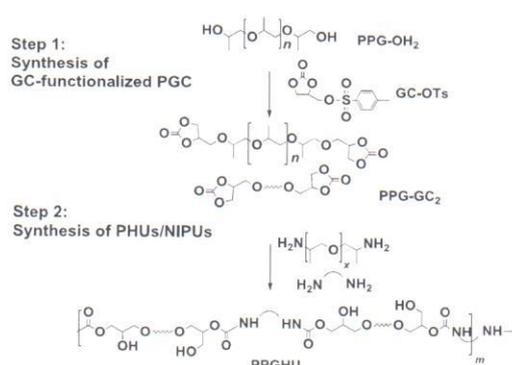
The second way involves the synthesis of α,ω -di(glycerol carbonate) telechelic poly(propylene glycol) (PPG), poly(ethylene glycol) (PEG), poly(ester ether) (PEE), and poly(butadiene) (PBD), upon chemical modification of the corresponding α,ω -dihydroxy telechelic polymers (PPG-OH₂, PEG-OH₂, PEE-OH₂ and PBD-OH₂, respectively) through tosylation. Using PPG-GC₂ to demonstrate the concept, the corresponding PHUs/NIPUs have been subsequently prepared following a non-isocyanate method, upon ring-opening catalyst-free polyaddition of the PPG-GC₂ with JEFFAMINE (Scheme 1b).³

The first results obtained, in our studies initiated by Dr L. Annunziata,^a Dr A. K. Diallo,^a in collaboration with our partners at Bostik & Total, Dr S. Fouquay,^b Dr G. Michaud,^c Dr F. Simon,^c Dr J.-M. Brusson,^d according to these two distinct routes, will be presented. Bostik and Total SA are gratefully acknowledged for financial support of this work.

ROMP of cyclooctene with glycerol carbonate as CTA



Synthesis of PPGHU from PPG-OH₂ via PPG-GC₂



¹ L. Annunziata, S. Fouquay, G. Michaud, F. Simon, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 1313-1316

² A.K.Diallo; L. Annunziata, S. Fouquay, G. Michaud, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier *Green Chemistry*, **2014**, in press, DOI:10.1039/C3GC41821A

³ M. Helou, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 266-271

Synthèse de copolymère triblocs ABA thermo et pH sensible

Pottier, C.^{a,b,d}, Dulong, V.^{a,b,d}, Morandi G.^{a,c,d}, Picton, L.^{a,b,d}; Le Cerf, D.^{a,b,d}

^aNormandie Université, France

^bUniversité de Rouen, Lab. Polymères Biopolymères Surfaces, 76821 Mont St Aignan

^cINSA de Rouen, Lab. Polymères Biopolymères Surfaces, 76821 St Etienne du Rouvray

^dCNRS UMR 6270 & FR3038, F-76821 Mont Saint Aignan, France

Les systèmes amphiphiles sont largement employés dans l'industrie en particulier pour leurs propriétés tensioactives. Cette propriété permet notamment la formation de micelles utilisées dans la vectorisation de principes actifs.¹ Le contrôle de l'amphiphilie sous l'impulsion d'un stimulus adapté, en particulier la température, constitue un enjeu actuel important. Un polymère thermo répondant de type LCST (Low Critical Solubility Temperature) comme le poly(oxyde de propylène) (PPO) présente une déshydratation au-delà d'une température critique conduisant à une association de type hydrophobe.²⁻⁴ Notre travail vise à élaborer des systèmes triblocs d'amphiphilie variable à base de Jeffamine® thermosensible et de polyacrylate de *tert*-butyle (PtBA) facilement acidolysable en poly(acide acrylique) (PAA) (Figure 1), puis d'en étudier les propriétés en solutions aqueuses.

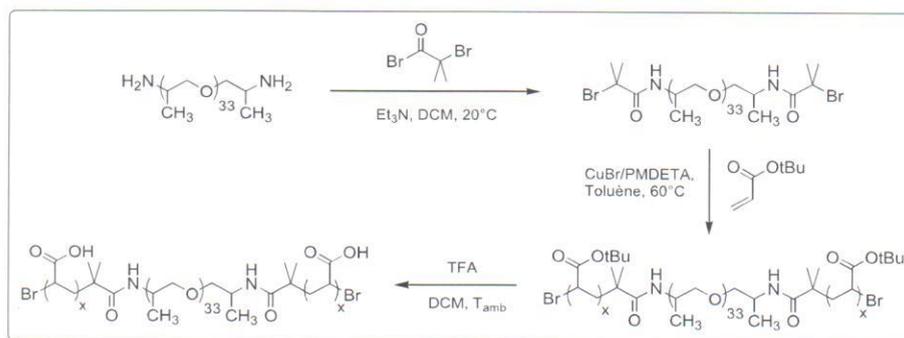


Figure 1 : Elaboration de copolymères triblocs PAA-PPO-PAA par ATRP

Notre choix de synthèse s'est porté sur l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) de manière à contrôler la taille du bloc PtBA et ainsi pouvoir modifier la balance hydrophile/lipophile du système.⁵ La première étape consiste à modifier, par amidation, les deux extrémités amine du PPO afin d'introduire deux sites amorceurs d'ATRP. La cinétique de polymérisation montre que l'évolution des masses molaires suivie en SEC (Size Exclusion Chromatography) est en accord avec la conversion en monomère. Le PtBA est ensuite hydrolysé totalement ou partiellement afin d'obtenir un système PAA-*b*-PPO-*b*-PAA ou P(AA-*stat*-*t*BA)-*b*-PPO-*b*-P(AA-*stat*-*t*BA) d'hydrophobie plus élevée.⁶ Les propriétés physico-chimiques avec notamment l'influence du pH et de la température seront ensuite discutées selon la taille et la nature du copolymère.

Références:

¹ Y. Tian, L. Bromberg, S. N. Lin, T. A. Hatton, K. C. Tam, *J Control Release* **2007**, 121, 137.

² T. Inoue, K. Yamashita, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 300, 774.

³ S. Belbekhouche, G. Ali, V. Dulong, L. Picton, D. Le Cerf, *Carbohydrate Polymers* **2011**, 86, 304.

⁴ S. Belbekhouche, J. Desbrières, T. Hamaide, D. Le Cerf, L. Picton, *Carbohydrate Polymers* **2013**, 95, 41.

⁵ L. Hespel, E. Kaifas, L. Lecamp, L. Picton, G. Morandi, F. Burel, *Polymer* **2012**, 53, 4344.

⁶ T. Ren, Q. Liu, H. Lu, H. Liu, X. Zhang, J. Du, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12329.



ICARRE 95

Substitution de matière vierge par des matières recyclées issues de VHU



S. Rabeau^a, T. Falher^a, D. Jouannet^a, T. Gallone^b, M-A Jevardat de Fombelle^b L. Cauret^a

a - Institut Supérieur de Plasturgie d'Alençon - Pôle Universitaire de Montfoulon BP 823 - 61041 Alençon Cedex

b - Renault environnement technocentre – 1 avenue du golf 78288 Guyancourt

A l'horizon 2015, la législation va imposer un taux de valorisation des véhicules hors d'usage (VHU) de 95% et un taux de recyclage de 85%. Avec la contribution de l'instrument financier LIFE de l'Union européenne, le projet ICARRE 95 se propose d'étudier les solutions techniques en adéquation avec ces exigences. En effet, les matières plastiques, le verre, les mousses et les textiles représentent environ 20 % du poids d'un VHU et constituent donc la cible des matériaux à privilégier pour atteindre cet objectif. L'étude porte plus particulièrement sur le recyclage de matières plastiques permettant la valorisation des VHU et l'augmentation la part de matières recyclées issues de VHU dans nos voitures neuves (ECO2, économie circulaire,...).

Un des objectifs de cette étude est la substitution d'une partie des matières vierges par des matières recyclées issues de VHU en vue de leur utilisation pour des applications automobiles et en respectant les spécifications matières existantes. Cette étude s'est subdivisée en deux parties principales.

Dans un premier temps, la source de matière plastique recyclée à utiliser a dû être sélectionnée et caractérisée. La bibliographie montre l'importance de l'échantillonnage dans la caractérisation d'un lot de matière morcelée¹. Par définition, tout lot est hétérogène. L'homogénéité est un cas idéal de l'hétérogénéité. Il existe ainsi deux types d'hétérogénéité (l'hétérogénéité de constitution et l'hétérogénéité de distribution). Une méthode d'échantillonnage a été mise au point² pour s'assurer de la qualité des matières reçues et évaluer l'hétérogénéité des lots. Les propriétés physico-chimique et mécanique des lots ont été mesurés afin d'orienter le choix de la source d'approvisionnement et d'établir la source la plus adéquate pour la seconde phase de l'étude.

La seconde étape a consisté à déterminer les formulations adéquates à partir de cette source d'approvisionnement pour atteindre la spécification produit initiale. Des mélanges avec des matières plastiques recyclées ont été réalisés dans différentes conditions de process afin de cibler les caractéristiques critiques nécessitant l'ajout d'additifs pour les améliorer. Il a été mis en évidence le gain que devrait apporter l'ajout des additifs. Une étude bibliographique a permis de définir trois additifs pertinents pour atteindre la spécification matière, d'où la réalisation d'un plan d'expérience factoriel complet pour définir l'impact de chaque additif sur les propriétés du mélange. L'étude a aussi porté sur l'optimisation des conditions process lors de l'injection afin d'améliorer la fluidité du mélange.

Cette étude a permis de mettre au point une méthode globale associant méthodologie de prélèvement, optimisation de formulation et de process pour la substitution de matières vierges par des matières plastiques recyclées issues de VHU.

Référence :

- 1-Prélèvement et échantillonnage de granulats, Aliapur
- 2- Norme XP-T47-755

LISTE DES PARTICIPANTS

Nom	Prénom	MAIL
AZOULAY	Thierry	tazoulay@wyatt.com
BA	Ousmane Moussa	ousmanemoussa.ba@univ-rouen.fr
BAROUTI	Ghislaine	ghislaine.barouti@univ-rennes1.fr
BEN ALI	Sedki	sedki.benali@gmail.com
Bréham	Julia	julia.breham@etu.univ-rouen.fr
CHAPPEY	Corinne	corinne.chappey@univ-rouen.fr
CHARLON	Sébastien	sebastien.charlon1@univ-rouen.fr
chassenieux	christophe	christophe.chassenieux@univ-lemans.fr
Chetouani	Asma	asmachetouani@gmail.com
Colomines	Gaël	gael.colomines@univ-nantes.fr
Crétois	Raphaël	raphael.cretois@univ-rouen.fr
dargent	eric	eric.dargent@univ-rouen.fr
Dausseins	Julie	julie.dausseins@gmail.com
DEROINE	Morgan	morgan.deroine@univ-ubs.fr
Deterre	rémi	remi.deterre@univ-nantes.fr
DITTA	Alexis	alexis.ditta@gmail.com
Dubuisson	Pauline	pauline.dubuisson@univ-lehavre.fr
DULONG	VIRGINIE	virginie.dulong@univ-rouen.fr
Fatyeyeva	Kateryna	kateryna.fatyeyeva@univ-rouen.fr
Gheffar	Chahrazed	chahrazed.gheffar@etu.univ-rouen.fr
GUILLAUME	Sophie	sophie.guillaume@univ-rennes1.fr
HUANG	Zhiwei	zhiwei.huang@univ-rouen.fr
JOUENNE	Thierry	thierry.jouenne@univ-rouen.fr
Klymenko	Anna	Anna.Klymenko.Etu@univ-lemans.fr
Lebrun	Laurent	laurent.lebrun@univ-rouen.fr
Lefeuvre	Anaële	anaele.lefeuvre@gmail.com
LOUARN	Guy	guy.louarn@cnrs-imn.fr
Marquis	Mélanie	Melanie.Marquis@nantes.inra.fr
Médéric	Pascal	pascal.mederic@univ-brest.fr
MICHEL	Xiaolu	xiaolu.michel@univ-rennes1.fr
MONTEMBAULT	Véronique	veronique.montembault@univ-lemans.fr
Mouawia	Ali	ali.mouawia@ensicaen.fr
N'guyen	Duc Anh	Duc_Anh.Nguyen.etu@univ-lemans.fr
NOURY	Arnaud	arnaud.noury.etu@univ-lemans.fr
ORVOEN	Jean Bernard	jbo56@sfr.fr
Parein	Thibault	thibault.parein@ensicaen.fr
Pasetto	Pamela	pamela.pasetto@univ-lemans.fr
Petit	Isabelle	isabelle.petit@univ-nantes.fr
Petukhov	Igor	petukhovigvl@gmail.com
PHAM	Thi Nhàn	nhan.pham@ensicaen.fr
picton	luc	luc.picton@univ-rouen.fr
Pottier	Christophe	christophe.pottier1@univ-rouen.fr
Rabeau Epsztein	Sophie	sophierabeau@ispa.asso.fr
Ratieuville	Vincent	vincent.ratieuville1@univ-rouen.fr
renou	frédéric	frederic.renou@univ-lehavre.fr
rihouey	christophe	christophe.rihouey@univ-rouen.fr
Rijal	Bidur	rijal_bidur@yahoo.com
Rowenczyk	Laura	laura.rowenczyk@univ-lehavre.fr
ROY	Audrey	audrey.roy@univ-lehavre.fr
saiter	allisson	allison.saiter@univ-rouen.fr
SAVARY	Catherine	catherine.savary@arkema.com
SOTO PUENTE	Jorge Arturo	jorge.soto-puente@univ-rouen.fr
Thebault	Pascal	pascal.thebault@univ-rouen.fr
Vanbiervliet	Elise	elise.vanbiervliet@univ-rennes1.fr
VENTURA	Aude	aude.ventura@yahoo.fr
Youssef	Boulos	boulos.youssef@insa-rouen.fr
Zhao	Yuhui	yuhui.zhao@insa-rouen.fr
Zmamou	Hafida	hzmamou@esitpa.fr