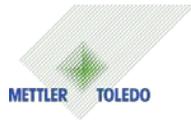




# Programme

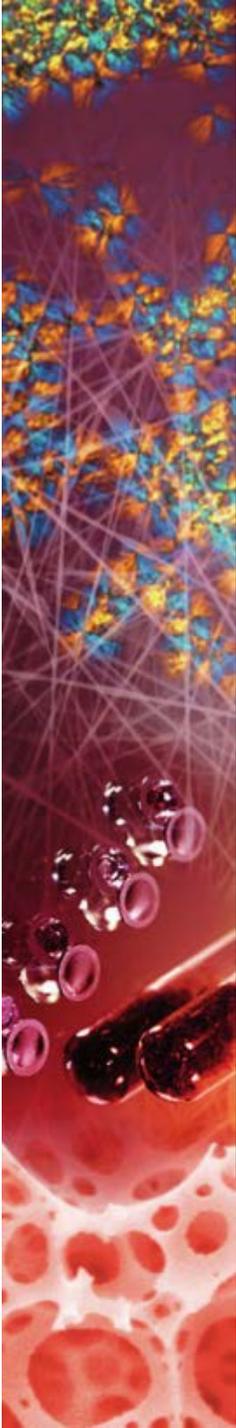
47<sup>e</sup>  
COLLOQUE  
NATIONAL  
DU gfp

TOULOUSE - du 26 au 29 nov. 2018



# Programme

Lundi 26 novembre 2018		Mardi 27 novembre 2018		Mercredi 28 novembre 2018		Jeudi 29 novembre 2018	
		8h30	D. Taton	8h30	J. Coudane	8h30	L. Heux
		9h00	Communications orales : 10 à 13	9h00	Communications orales : 22 à 24	9h00	Communications orales : 34 à 37
		10h20	Pause café	10h10	Pause café	10h20	Pause café
		10h50	Flash comm 1	10h40	Communications orales : 25 à 30	10h50	Communications orales : 38 à 42
12h00	Accueil des participants	11h10	Communications orales : 14 à 16				
		12h20	Déjeuner	12h40	Déjeuner	12h30	Clôture du colloque
13h30	Ouverture du colloque					13h00	Fin
14h00	J.-M. Berthier/G. Masse	14h00	D. Quémener	14h10	L. Charles		
14h30	Communications orales : 1 à 5	14h30	Communications orales : 17 et 18	14h40	Communications orales 31 à 33		
		15h10	Flash comm 2				
		15h30	Communications orales : 19 à 21	15h40	Keynote A. ter Halle		
16h20	Pause café	16h30	Pause café	16h10	Pause café		
16h50	R. Nicolaÿ	17h00	Session poster	16h40	Assemblée Générale GFP		
17h20	Communications orales : 6 à 9	18h30	Dégustation "Wine & cheese"	18h40	Fin		
18h40	Fin	19h30		Fin	20h00	Dîner de gala à la salle des colonnes de l'Hôtel-Dieu	
				23h00	Fin		



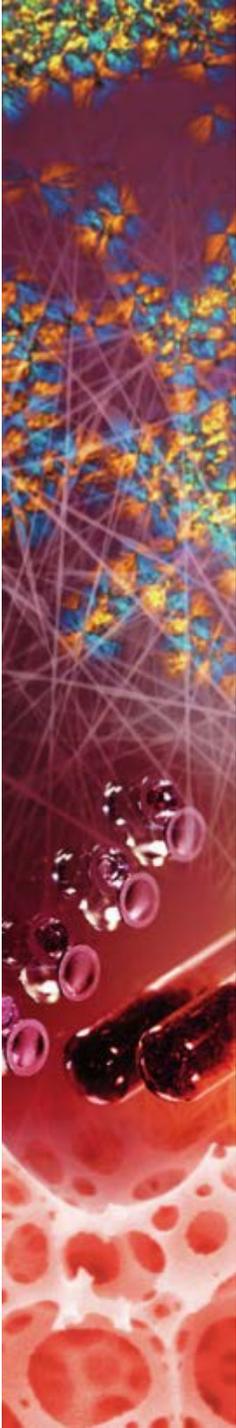
Lundi 26 novembre 2018	
12h00	Accueil des participants
13h30	Ouverture du colloque
14h00	<b>INV 1 J.-M. Berthier / G. Masse</b> Material 4.0: Artificial intelligence applied to the Fiber Reinforced Polymer (Flame Resistance behavior)
14h30	<b>O1 G. Mounic</b> In thickness electrical conductivity improvement for high performance thermoplastic composites for aeronautic structures
14h50	<b>O2 P.-H. Auber</b> Contrôle thermique adaptatif de Satellites par des Revêtements de Polymères Electroactifs
15h10	<b>O3 J.-C. Rémy</b> Modification de surface par photo polymérisation pour l'élaboration de membranes polymères catalytiques
15h30	<b>Malvern</b>
15h35	<b>O4 S. Maria</b> Superior Electrochemical Performance of Thermoplastic Elastomer Thin-Film coated-SnSb as Anode for Li-ion Batteries
15h55	<b>Thermofisher</b>
16h00	<b>O5 Y. Boulos</b> Novel high temperature resitant bisphthalonitrile/Novolac epoxy resin copolymer networks and their nanocomposites
16h20	Pause café
16h50	<b>INV 2 R. Nicolaÿ</b> Vitrimeres hautes performances à partir de polymères de commodité
17h20	<b>O6 Y. Davila</b> Caractérisation de la variabilité des structures composites à matrice polymère et fibres longues
17h40	<b>O7 P. Banet</b> Vieillissement thermique et mécanique de matériaux silicones
18h00	<b>O8 M. Guerre</b> Fluorinated vitrimer elastomers with a dual temperature response
18h20	<b>O9 L. Quiroga</b> Passive Damping concept for composites structures based on thermoplastic nanocomposites
18h40	Fin

Mardi 27 novembre 2018

8h30	<b>INV 3 D. Taton</b> Nouvelles avancées en organocatalyse de polymérisation: Question de sélectivité
9h00	<b>O10 N. Illy</b> Polymérisation anionique par ouverture de cycle amorcée par des dipeptides cycliques
9h20	<b>O11 C. Branger</b> Polymères à empreintes moléculaires incorporant des sondes rédox ou fluorescentes pour la détection du Bisphénol A et du plomb(II)
9h40	<b>O12 A. Brûlet</b> Modification of the bulk chain conformation in ultra-thin polymer films observed by small angle neutron scattering
10h00	<b>O13 S. Mazières</b> Apport de la RMN hétéronucléaire au suivi de la polymérisation raft
10h20	<b>Pause café</b>
10h50	<b>Flash comm 1</b>
11h10	<b>O14 B. Grassl</b> Diffusion de la lumière et fractionnement par couplage flux force pour l'analyse de particule submicronique : application aux nanoplastiques
11h30	<b>Gearing Sci.</b>
11h35	<b>O15 E. Grau</b> Synthèse de Carbonates cycliques bio-sourcés pour l'obtention de Polyuréthanes et Polycarbonates sans isocyanate
11h55	<b>Wyatt Technology</b>
12h00	<b>O16 H. van den Berghe</b> Nano-systèmes polymères biodégradables pour l'internalisation cellulaire d'agents anti-cancéreux
12h20	<b>Déjeuner</b>
14h00	<b>INV 4 D. Quémener</b> Assemblages dynamiques de copolymères à blocs dans les technologies membranaires de filtration
14h30	<b>O17 F. Bonnet</b> Synthèse de composites à matrice polylactide par procédé RTM (Resin Transfer Molding)
14h50	<b>O18 A. Graillot</b> Conception de polymères et matériaux fonctionnels. Vers validation de preuve de concept
15h10	<b>Flash comm 2</b>
15h30	<b>O19 M. Save</b> Synthesis of photoactive polymer colloids by emulsion polymerization to produce singlet oxygen
15h50	<b>O20 M. Bravo Anaya</b> Fonctionnalisation chimiosélective de polypeptides de type élastine par des monosaccharides et étude de leur interaction avec des récepteurs biologiques
16h10	<b>O21 J.-F. Stumbé</b> Evaluation des stratégies de synthèse de polymères dendronisés du polyglycérol
16h30	<b>Pause café</b>
17h00	<b>Session poster</b>
18h30	<b>Dégustation "Wine &amp; cheese"</b>
19h30	<b>Fin</b>

Mercredi 28 novembre 2018

8h30	<b>INV 5 J. Coudane</b> Polymères biodégradables pour les sciences du vivant
9h00	<b>O22 F. Azemar</b> Développement de peintures antifouling plus « écoresponsables »
9h20	<b>Mettler Toledo</b>
9h25	<b>O23 S. Reynaud</b> Nanoplastiques : de leurs modèles à l'effet cheval de Troie
9h45	<b>Anton-Paar</b>
9h50	<b>O24 Y. Guillauneuf</b> Degradable materials by the radical polymerization of cyclic ketene acetals
10h10	<b>Pause café</b>
10h40	<b>O25 V. Dulong</b> Polysaccharides fonctionnalisés : propriétés associatives, antibactériennes et antioxydantes
11h00	<b>O26 J. Pinaud</b> Carbènes N-hétérocycliques photolatents pour la polymérisation par ouverture de cycle sous irradiation UV (365 nm)
11h20	<b>O27 C. Lefay</b> Matériaux polymères solides antimicrobiens
11h40	<b>O28 V. Bennevault</b> Synthèse de nouveaux poly(ester amide)s bio-sourcés
12h00	<b>O29 V. Roucoules</b> Smart polymer coatings with thermoreversible properties: towards controlled reversible adhesion
12h20	<b>O30 P. Woisel</b> «Colored » multi-stimuli responsive hydrogels
12h40	<b>Déjeuner</b>
14h10	<b>INV 6 L. Charles</b> Spectrométrie de Masse des Polymères Numériques
14h40	<b>O31 C. Bressy</b> Copolymères poly(ester)-poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle) : synthèse et cinétique de dégradation hydrolytique
15h00	<b>O32 O. Sandre</b> Microgels magnétiques thermosensibles: étude structurale par diffusion des neutrons
15h20	<b>O33 K. Ferji</b> La magie du procédé PISA sur la formulation des glyco-nanostructures à morphologies avancées
15h40	<b>K1 A. Ter Halle</b> Un regard microscopique sur le septième continent (Keynote)
16h10	<b>Pause café</b>
16h40	<b>Assemblée Générale du GFP</b>
18h40	<b>Fin</b>
20h00	<b>Dîner de gala à la salle des colonnes de l'Hôtel-Dieu</b>
23h00	



**Jeudi 29 novembre 2018**

8h30	<b>INV 7 L. Heux</b> Nanocellulose et design de matériaux fonctionnels et biomimétiques
9h	<b>O34 E. Marie</b> Mixed ad layers of poly(lysine)-based copolymers to dynamically control cell adhesion/migration.
9h20	<b>O35 Prix de thèse du GFP</b>
9h40	<b>O36 C. Falentin-Daudre</b> Greffage de polymères bioactifs à architectures variées pour préparer des surfaces antibactériennes et biocompatibles
10h	<b>O37 A.-L. Wirotius</b> Anion-reactive imidazolium-based pils and related self-assembled block copolymers as precursors of poly nhcs for a use in catalysis
10h20	<b>Pause café</b>
10h50	<b>O38 G. Fleury</b> Micellar-Mediated Block Copolymer Assembly Dynamics Revealed by In-Situ GISAXS during Spin Coating
11h10	<b>O39 T. Gambino</b> Étude combinée de spectroscopie diélectrique et diffusion de neutrons appliquée à un mélange de polymères comme modèle d'un système industriel
11h30	<b>O40 J. Fitremann</b> Gels moléculaires d'alkyl-galactonamides pour la croissance en 3d de cellules neuronales
11h50	<b>O41 M. Raynal</b> Real-time control of the selectivity displayed by a supramolecular polymer catalyst
12h10	<b>O42 A. Roggero</b> Apport de l'activation thermique des mesures d'impédance électrochimique à l'analyse des revêtements polymères en immersion
12h30	<b>Clôture du colloque</b>
13h	<b>Fin</b>

**Thème 1. Aéronautique et espace**

**T1-P1.** Impact de l'interdiffusion sur les caractéristiques physicochimiques du PTFE lors du vieillissement thermique à l'état fondu

Victor Henri, Eric Dantras, Colette Lacabanne, Flavien Koliatene, Anca Dieudonne

**T1-P2.** Résines phénoliques biosourcées sans formaldéhyde à hautes performances pour l'industrie aérospatiale

Romain Tavernier, Lérys Granado, Ségolène Henry, Gabriel Foyer, Ghislain David, Sylvain Caillol

**T1-P3.** Influence of surface quality on tensile behavior of abrasive waterjet milled carbon/epoxy composites repaired using epoxy film adhesive

Akshay Hejjaji, Laurent Crouzeix, Francis Collombet, Redouane Zitoune

**T1-P4.** Vieillissement par irradiation électronique d'un polymère thermoplastique haute performance pour des applications en environnement spatial

Guilhem Rival, Thierry Paulmier, Eric Dantras

**T1-P5.** Prédiction et suivi des déformations induites lors du co-collage en autoclave de pièces composites à matrice époxy

Laure Moretti, Bruno Castanié, Philippe Olivier

**T1-P6.** Dépôts de films minces métalliques sur PET : influence des conditions expérimentales sur l'adhérence

Justine Guillot, Loïc Vidal, Ludovic Josien, Isabelle Ferreira, Jacques Maguin, Vincent Roucoules, Laurent Vonna, Florence Bally-le-Gall

**Thème 2. Polymères pour les sciences du vivant**

**T2-P1.** Using the ROP reaction for the synthesis of novel polypeptoids with antibacterial potential

Salas Pedro, Bruno Dupuy, Verhaeghe Pierre, Bonduelle Colin

**T2-P2.** Tailored iron modified montmorillonite as oxygen scavenger for active nanocomposite

Erland Modeste Kombaya Touckia Linina, Anitha V.Ca, Sébastien Gaucela, Moulay T.

Sougratib, Khadijeh Khederloua, Lorenzo Stievanob, Nathalie Gontarda, Valérie Guillard

**T2-P3.** Kinetic investigations of grafting sodium 4-styrene sulfonate onto ozonized poly( $\epsilon$ -caprolactone) by thermal grafting

Tuan Nguyen, Véronique Migonney

**T2-P4.** Polymérisation photo-initiée dans la région NIR

Guillaume Noirbent, Aude-Héloïse Bonardi, Frédéric Dumur, Fabrice Morlet-Savary,

Didier Gignes, Jacques Lalevée

**T2-P5.** Système particulaire injectable thermo-gélifiant comme support cellulaire actif pour l'ingénierie tissulaire du cartilage

Guillaume Conzatti, Clémence Nadal, Jade Berthelot, Audrey Tourrette-Diallo, Emmanuel Belamie



**T2-P6.** Understanding the effectiveness of polymer-based nanocarriers for photodynamic therapy

M. Demazeau, D. Berti, B. Lonetti, A.-F. Mingotaud, C. Montis, V. Pimienta, C. Roux, U. Till, P. Vicendo

**T2-P7.** Matériaux hybrides nanostructurés à base de nanoparticules de platine et de polymères peptidiques

Ghada Manai, Hend Houimel, Bruno Chaudret, Simon Tricard, Colin Bonduelle

**T2-P8.** Formation, structure et propriétés de vésicules hybrides polymère/lipide à base de copolymères amphiphiles poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(ethylene oxide)

M. Fauquignon , E. Ibarboure, M. Schmutz, A. Brulet, J.-F. Le Meins

**T2-P9.** Principaux polymères intervenant dans la pharmacopée européenne : caractérisation et action

Moulay-Hassane Guermouche, Radia Ouarezki

**T2-P10.** Les silyl glyoxylates : une nouvelle famille de photoamorceurs haute performance dans le domaine du visible

Julie Kirschner, Mariem Bouzrati-Zerelli, Christoph P. Fick, Maximilian Maier, Céline Dietlin, Fabrice Morlet-Savary, Jean Pierre Fouassier, Jean-Michel Becht, Joachim E. Klee, Jacques Lalevée

**T2-P11.** Caractérisation de polypeptides à base de motifs élastine par chromatographie d'exclusion stérique

A. Vax, L.M. Bravo Anaya, J. Rosselgong, S. Kota, Y. Xiaoa, B. Garbaya, E. Garanger, C. Schatz, S. Lecommandoux

**T2-P12.** Assemblages hybrides nanoparticules d'or – ions gadolinium - polymères

Claire Pibourret, Quentin Toulomet, Ugo Till, Frédéric Violleau, Barbara Lonetti, Anne- Françoise Mingotaud, Jean-Daniel Marty, Diana Ciuculescu-Pradines

**T2-P13.** Développement d'un adhésif photopolymérisable pour application en chirurgie humaine et vétérinaire

Ariane Aubin, Jean-Philippe Schwebelen, Pauline Châlons, Bertrand Perrin, Jacques Lalevée

**T2-P14.** Nanoparticules hybrides organiques/inorganiques pour l'imagerie multimodale

Jean-Daniel Marty, Christophe Mingotaud, Stéphane Gineste, Claire Billotey, Daniel R. Talham

**T2-P15.** Electrostatic complexation of chitosan oligosaccharides (COS) with small interfering RNA (siRNA)

Tim Delas, Olivier Sandre, Christophe Schatz, Maxime Mock-Joubert, Stéphane Trombotto, Thierry Delair, Agnes Crepet, François Dole

### **Thème 3. Polymères et environnement**

**T3-P1.** Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à matrice biopolymère chargée particules lignocellulosiques

Khadija Mnif, Mohamed Jaziri, Christian Carrot

**T3-P2.** Etude micro mécanique de la sensibilité à l'humidité de polymères biosourcés

Raphaëlle Kulis, Etienne Barthel, Alessandro Benedetto, Pierre Salomon

**T3-P3.** Theoretical Design of New Small Molecules Thiophene and Oxathiazole based D- $\pi$ -A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs)

T. Abram, R. Kacimi, L. Bejjit, M. Bouachrine



**T3-P4.** Enhanced Stabilization of Water-scCO<sub>2</sub> Interface by Block-like Spontaneous Gradient Copolymers

Mingxi Wang, Xuan Liu, Simon Harrisson, Antoine Debuigne, Jean-Daniel Marty, Mathias Destarac

**T3-P5.** Limites de la méthodologie d'Arrhénius pour la prévision du vieillissement thermique de matériaux polymères utilisés en câblerie

Camille Blivet, Jean-François Larché, Yaël Israëli, Pierre-Olivier Bussière

**T3-P6.** Etude d'additifs hydrophiles non relargable pour l'élaboration de surfaces amphiphiles anti-adhesives

Guillaume Gillet, Fabrice Azémar, Fabienne Faÿ, Karine Réhel, Isabelle Linossier

**T3-P7.** Caractérisation multi-échelles du vieillissement par thermooxydation du Polyamide 6,6 et impact de la dégradation sur les propriétés mécaniques et diélectriques

Margot Pliquet, Michel Rapeaux, Pierre-Olivier Bussiere, Jean-Luc Gardette

**T3-P8.** Amélioration des propriétés barrières de polyesters par le procédé de coextrusion multi-nanocouches

Tiphaine Messin, Alain Guinault, Cyrille Sollogoub, Valérie Gaucher, Nicolas Delpouve,

Nadège Follain, Stéphane Marais

**T3-P9.** Ultra-fast self-assembly of carbohydrate-based block copolymer thin films

Yingjie Liao, Wen-chang Chen, Redouane Borsali

**T3-P10.** Synthèse de polymères à base d'analogues de dérivés de produits naturels par le procédé RAFT

Sofyane Andjouh, Christine Bressy, Yves Blache

**T3-P11.** Caractérisation transversale du vieillissement de débris océaniques en polyéthylène

Laura Roweczyk, Alexandre Dazzi, Ariane Deniset-Besseau, Victoria Beltran, Dominique

Goudouneche, Pascal Wong-Wah-Chung, Olivier Boyron, Anne Françoise Mingotaud et

Alexandra ter Halle

**T3-P12.** Synthesis and study of AA-BA asymmetric copolymers obtained via RAFT using high-throughput system

Barbara Farias-Mancilla, Junliang Zhang, Mathias Destarac, Ulrich S. Schubert, Carlos Guerrero-Sanchez, Simon Harrisson

#### **Thème 4. Ingénierie macromoléculaire et caractérisation**

**T4-P1.** Technopolym : plateforme toulousaine pour la caractérisation de matériaux polymères

Pascale Saint-Aguet, Anne-Françoise Mingotaud, Simon Harrisson, Régis Laurent

**T4-P2.** Plateforme de Fractionnement Flux-Force de Toulouse (TFFFC) : caractérisation d'auto-assemblages de copolymères utilisés comme nanovecteurs en thérapie photodynamique

Ugo Till, Barbara Lonetti, Anne-Françoise Mingotaud, Amélie Brindelle, Maxime Demazeau, M. Gaucher, Estelle N'tsiba, Frédéric Violleau

**T4-P3.** Caractérisation d'assemblages complexes polyioniques: importance d'une approche multi-technique

Stéphane Gineste, Emanuela Di Cola, B. Amouroux, U. Till, Jean-Daniel Marty, Anne-Françoise Mingotaud, C. Mingotaud, F. Violleau, D. Berti, Giacomo Parigi, Michael Sztucki, Barbara Lonetti



**T4-P4.** Synthèse de matériaux polymères par addition d'aza-Michael

Baptiste Clement, Jean-François Stumbe

**T4-P5.** Synthèse de nanofibres par PISA en milieu aqueux dispersé : influence de l'architecture et de la fonctionnalité du macro-agent RAFT

Gaëlle Mellot, Laurent Bouteiller, François Stoffelbach, Jutta Rieger

**T4-P6.** Amidification de la carboxyméthylcellulose : synthèse et relations structure-propriétés

Asja Pettignano, Aurélie Charlot, Etienne Fleury

**T4-P7.** Les limites de la précision du placement de monomères par la polymérisation radicalaire par désactivation réversible

Guillaume Gody, Sébastien Perrier, Per B. Zetterlund, Simon Harrisson

**T4-P8.** A Second-Generation Chameleon N-Heterocyclic Carbene-Borane Co-initiator for the Visible-Light Oxygen-Resistant Photopolymerization of both Organic and Water-Compatible Resins

Bérengère Aubry, Daniel Subervie, Muriel Lansalot, Elodie Bourgeat-Lami, Bernadette Graff, Fabrice Morlet-Savary, Céline Dietlin, Emmanuel Lacôte, Jacques Lalevée

**T4-P9.** Synthèse de copolymères diblocs polaire-apolaire à base d'éthylène par polymérisation RAFT

Cédric Bergerbit, Arne Wolpers, Franck D'Agosto, Vincent Monteil

**T4-P10.** Évaluation de nouveaux complexes de cobalt(II)/(III) en polymérisation radicalaire et détermination de l'activité d'un complexe de cuivre en terminaison radicalaire catalysée

Lucas Thevenin, Thomas G. Ribelli, Christophe Fliedel, Jean-Claude Daran, Rinaldo Poli, Krzysztof Matyjaszewski

**T4-P11.** Reactivity of Highly Active Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization

Marco Fantin, Thomas G. Ribelli, Francesca Lorandi, Rinaldo Poli, Krzysztof Matyjaszewski

**T4-P12.** Well-Defined Alkyl Functional Poly(Styrene-co-Maleic Anhydride) Architectures Synthesized by RAFT

Guillaume Moriceau, Paul O'Hora, Timothy Smith, Sébastien Perrier

**T4-P13.** Complexes de manganèse pentacarbonyle alkyle et fluoroalkyle comme modèles d'espèces dormantes en OMRP

Roberto Morales Cerrada, Jean-Claude Daran, Christophe Fliedel, Florence Gayet, Vincent Ladmiral, Bruno Ameduri, Rinaldo Poli

**T4-P14.** Manganese phosphinocarbodithioate for RAFT polymerization with sunlight-induced chain end post-treatment

I. Kulai, A. Karpus, L. Soroka, D. Valyaev, V. Bourdon, E. Manoury, R. Poli, M. Destarac, S. Mazières

**T4-P15.** Synthèse des polyesters hyper-ramifiés : étude comparative de la voie enzymatique et de la voie conventionnelle

Amadou Tidiane BA, Jean-François Stumbé

**T4-P16.** Innovation en catalyse Ziegler-Natta de polymérisation de l'éthylène : Du Titane au Fer – Apport de l'ajout d'acide de Lewis

Matthieu Humbert, Sébastien Norsic, Jean Raynaud, Vincent Monteil

**T4-P17.** Chemical Engineering : Fine Tuning of the Photoinitiating Ability of Cu Complexes by Control of the Molecular Design

Frédéric Dumur, Mariem Bouzratti-Zerelli, Guillaume Noirbent, Didier Gignes, Jacques Lalevée

## Thème 5. Matériaux à propriétés avancées

**T5-P1.** Synthèse de polyhydroxyuréthane hybride par procédé sol-gel

Mélanie Decostanzi, Yvan Ecochard, Sylvain Caillol

**T5-P2.** Etude expérimentale de la capacité d'arrêt de fissure sous impact de PMMA résistants au choc

Mat Jali Norazrina, Longère Patrice

**T5-P3.** Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux silicone/polyuréthane

Charlotte Colin, Linda Chikh, Philippe Banet, Chantal Larpent, Odile Fichet

**T5-P4.** Composites polymère renforcés fils submicroniques de nickel présentant un effet magnétoélectrique

Baptiste Martin, Éric Dantras, Antoine Lonjon, Colette Lacabanne

**T5-P5.** Caractérisation de nanoparticules de silice constitutives de matériaux composites résistants à l'érosion et au givrage

Imane Barbara, Emilie Molina, Frédéric Lortie, Jocelyne Galy

**T5-P6.** Electrochemical behavior study of a new anticorrosion coating based on a conductive polyaniline/lignine polymer

Naima Boudieb, Moussa Bounoughaz, Fahim Hamidouche, Zahra Ghebache, Lynda Tighilt, Yasmine Naimi

**T5-P7.** Synthèse de thiolactones et application pour la fonctionnalisation de polymères

Marvin Langlais, Olivier Coutelier, Mathias Destarac

**T5-P8.** Structure – property relationships associated with nanoporous thermostable cyanate resins

Alina Vashchuk, Alexander Fainleib, Olga Starostenko, Olga Grigoryeva, Sergiy Rogalsky, Thi-Thanh-Tam Nguyen, Daniel Grande

**T5-P9.** Microstructure and transport properties of polymeric materials with dual porosity

Sarra Mezhoud, Benjamin Le Droumaguet, Vincent Monchiet, Michel Bornert, Daniel Grande

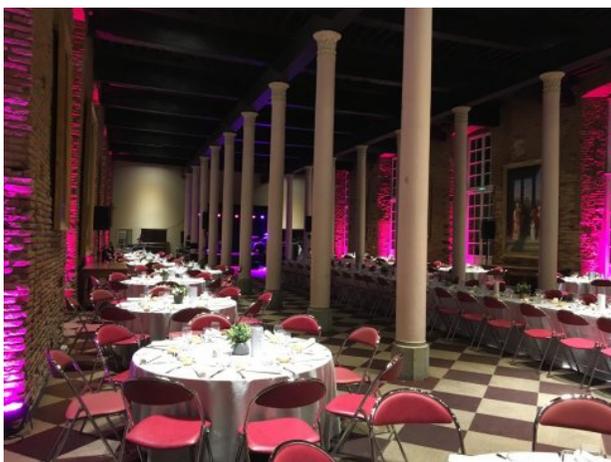
**T5-P10.** Analyses calorimétrique, gravimétrique et électrochimique pour la caractérisation des propriétés barrière d'une peinture anticorrosion

Laura Villareal, Aurélien Roggero, Nicolas Caussé, Audrey Santos, Nadine Pébère



# Informations pratiques : Dîner de gala

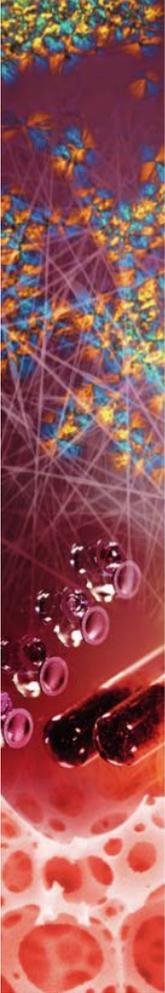
Le dîner de gala se déroulera dans la Salle des Colonnes de l'Hôtel-Dieu Saint-Jacques, patrimoine historique emblématique de Toulouse, situé au cœur de la ville en bord de Garonne, près du célèbre Pont-Neuf



© Divan Production



Rue Charles de Viguerie.  
Métro Ligne A  
Arrêts Esquirol ou Saint-Cyprien République



47<sup>e</sup>  
COLLOQUE  
NATIONAL  
DU gfp

TOULOUSE - du 26 au 29 nov. 2018

# RESUMES DES ORAUX

## Material 4.0: Artificial intelligence applied to the *Fiber Reinforced Polymer (Flame Resistance behavior)*

G. Masse<sup>a</sup>, J.-M. Berthier<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Airbus Helicopters , <sup>b</sup> Airbus group

[guillaume.masse@airbus.com](mailto:guillaume.masse@airbus.com), [jean-marc.berthier@airbus.com](mailto:jean-marc.berthier@airbus.com)

**Mots-clés :** fiber reinforced composites , flame resistance , data analysis , artificial intelligence

### Résumé :

Les matériaux composites ont été introduits massivement dans l'aéronautique ces dernières années, représentant aujourd'hui jusqu'à 50% en masse des matériaux utilisés sur avions.

Les polymères, principalement époxydes, utilisés à ce jour constituent donc une base de données importantes, en terme de retour d'expérience.,

L'introduction de nouvelles technologies composites, faisant appel aux mêmes polymères ou à des polymères en rupture, doit tenir compte de l'ensemble de cette expérience ; de nouveaux outils comme l'intelligence artificielle, notée IA ci-après, permettent d'utiliser des algorithmes adaptés à ces petites bases de données adaptées aux matériaux et procédés. Ces analyses permettent ainsi de tirer la quintessence des résultats obtenus tout en prédisant avec un haut degré de confiance les performances obtenues.

L'IA a été utilisée pour développer et faire progresser de nombreux domaines et industries, y compris la finance, la santé, l'éducation, le transport, et plus encore ;notamment par l'aide à la résolution de problèmes les plus divers.

La présentation a pour objet de montrer comment Airbus Helicopters commence à utiliser l'IA sur des cas matériaux et procédés composites avec l'étude du comportement au feu des composites.

# IN THICKNESS ELECTRICAL CONDUCTIVITY IMPROVEMENT FOR HIGH PERFORMANCE THERMOPLASTIC COMPOSITES FOR AERONAUTIC STRUCTURES

Guillaume Mounic<sup>\*a</sup>, Mathieu Chevalier<sup>a</sup>, Karine Labastie<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> Institut de Recherche Technologique (IRT) Saint Exupéry, 3 rue Tarfaya,  
CS 34436 31405 Toulouse cedex 4 (France).

\* guillaume.mounic@irt-saintexupery.com

**Mots-clés :** Fonctionnalization, electrical conductivity, CFRP

## Résumé :

Unlimited shelf life, faster manufacturing, new design opportunities thanks to weldability and recyclability are the main drivers for the use of thermoplastic composites in aeronautic structures. High performance thermoplastic composites, such as PAEK poly (aryl ether ketone) matrix and high resistance carbon fibers are growing in interest due to their numerous assets. However, as their thermoset counterparts, the electrical conductivity in the thickness of composites is low (0,1 S/m).

The addition of silver nanowires (AgNWs) was investigated to improve the electrical conductivity in the thickness. Quiroga et al. [1] demonstrate that the integration of AgNWs (high aspect ratio) into PAEK matrix lead to a major improvement of the electrical conductivity (up to 200 S/m). More recent research [2] shows that the same level of performance can be achieved in high performance thermoplastic composite (PAEK matrix, AgNWs and carbon fibers).

The objectives of this work is to industrialize the production of high performance thermoplastic prepreg materials with AgNWs. A pre-industrial impregnation line of continuous carbon fibers was used for this purpose. In this work, prepreg materials were manufactured at various AgNWs ratio. Cross-section observations were performed to evaluate the AgNWs repartition into the prepreg. Global distribution of AgNWs is homogenous from the surfaces to the center of the prepreg (fig 1 left).

To characterize the electrical conductivity in the thickness, prepreg materials were lay-up before being consolidated to form composite panels of 2 mm in thickness. Electrical measurements were performed thanks to a 4 probes method. Homogenous dispersion of AgNWs lead to a 25-fold increase of the in thickness electrical conductivity at 2,5%<sub>vol</sub> of AgNWs in the matrix compared to the reference composite (fig 1 right).

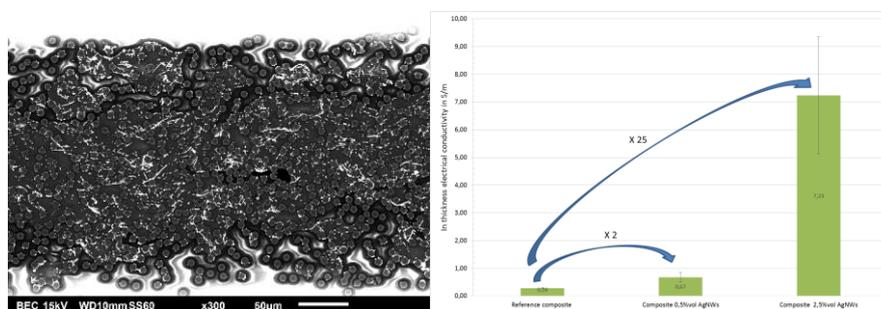


Figure 1 Prepreg material at 2,5%<sub>vol</sub> of AgNWs in the matrix (left) - In thickness electrical conductivity as function of AgNWs ratio and surface treatments (right)

## Références :

[1] :Quiroga Cortes, L., Lonjon, A., Dantras, E. & Lacabanne, C. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties. J. Non. Cryst. Solids 391, 106–111 (2014)

[2] : Quiroga Cortes, L., Manuscrit de these : Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibre de carbone/ fils submicronique d'argent : de l'elaboration aux comportements électrique et mécanique (2016)

# Contrôle thermique adaptatif de Satellites par des Revêtements de Polymères Electroactifs

Gwendoline Petroffe<sup>1</sup>, Jean-Paul Dudon<sup>2</sup>, Sophie Cantin<sup>1</sup>, Layla Beouch<sup>1</sup>, Claude Chevrot<sup>1</sup>, Frédéric Vidal<sup>1</sup> and Pierre-Henri Aubert<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France.

<sup>2</sup> Thales Alenia Space (TAS), 100 Boulevard du Midi, 06150 Cannes, France

\* pierre-henri.aubert@u-cergy.fr

**Mots-clés :** satellite artificiel, contrôle thermique actif, polymère électroactif

## Résumé :

Dans l'espace, l'équilibre thermique d'un satellite vis-à-vis de son environnement est régi par ses échanges radiatifs. Il serait ainsi très intéressant de pouvoir compter sur une émissivité infrarouge variable pour ses surfaces radiatives : forte dans les phases chaudes de la mission, faible dans les phases plus froides. Cela permettrait de réduire le budget de puissance électrique de réchauffage embarquée, de plus en plus contraint avec les nouveaux satellites à propulsion plasmique. En effet, dans l'espace, l'équilibre thermique d'un satellite n'est régi que par des échanges radiatifs. Dans ce contexte, l'étude porte sur le développement de dispositifs électroémissifs comprenant un polymère conducteur électronique, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). L'objectif de cette étude est de concevoir de nouveaux revêtements actifs utilisant ces polymères capables de moduler leur émissivité infrarouge et de les évaluer dans des conditions de vide spatial pour des applications visant la régulation thermique de satellites artificiels.

La première partie de la présentation sera consacrée à l'étude de l'incorporation de la couche active (PEDOT) par polymérisation chimique du monomère EDOT au sein d'une matrice hôte.<sup>1,2</sup> Cette dernière est conçue sur le modèle de réseaux de polymères interpénétrés (RIP) comprenant un élastomère qui est du caoutchouc nitrile (Nitrile Butadiene Rubber, NBR) et un conducteur ionique à base de polymétacrylate à chaînes pendantes d'oligo-oxyde d'éthylène. Après imprégnation dans une solution, le PEDOT se forme dans le RIP suivant une structure tricouche de type PEDOT/NBR|POE/PEDOT. Une fois lavé, gonflé dans un liquide ionique comme le N-Ethyl-N'-méthyl-imidazolium bis-trifluorométhanesulfonyl-imide (EMITFSI) et assemblé entre deux collecteurs de courant (2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>), on obtient le dispositif électro-émissif (Fig. 1). Le comportement électrochimique a été étudié sous vide primaire et les propriétés optiques infrarouges ont été évaluées entre 2µm et 20 µm.

Dans une seconde partie, des RIP PEDOT/NBR|POE/PEDOT (préalablement gonflés dans EMITFSI) ont été assemblés en parallèle sous forme d'une matrice 4x4 sur une plaque d'aluminium préalablement équipée de thermocouples. Un capot supérieur est ensuite fixé afin d'assurer le contact électrique avec les 16 couches actives; l'ensemble des couches actives et les contre-électrodes forment alors un radiateur présentant une surface active d'environ 82cm<sup>2</sup> (Fig. 2). Une fois recouverts de Kapton®, les radiateurs ont été placés dans une chambre à vide et testés dans des conditions thermiques proches de l'environnement spatial (10<sup>-6</sup> mbar, -60°C). Leurs comportements thermiques (sans tenir compte du flux solaire) ont été comparés à ceux de la technologie passive actuellement utilisée sur les satellites artificiels, à savoir les réflecteurs solaires optiques (OSR). Lors de la commutation entre des conditions thermiques variables, les radiateurs électroémissifs se sont avérés plus efficaces que l'OSR pour préserver la chaleur à l'intérieur du satellite lors d'environnements froids alors que dans un environnement «chaud», le rejet thermique était identique à celui de l'OSR prouvant leur intérêt pour la régulation thermique des satellites. De plus, ces systèmes s'avèrent extrêmement intéressants en termes de consommation électrique. Associés à un poids embarqué réduit, ils présentent alors un double intérêt pour l'application envisagée par rapport aux technologies embarquées existantes.

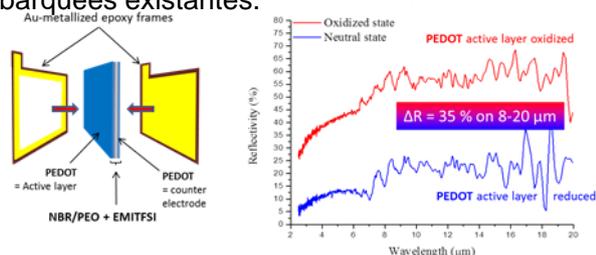


Fig. 1: (left) device assembled. (right) IR dynamic between 2-20µ

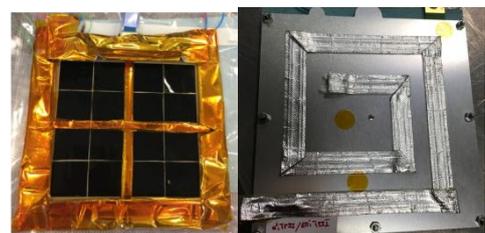


Fig. 2: Electroemissive Radiator front (left) and back (right)

## Références :

- [1] L.J. Goujon, P-H Aubert, L. Sauques, F. Vidal, D. Teyssié, C. Chevrot, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, **127**, 33–42.  
 [2] G. Petroffe, L. Beouch, S. Cantin, P-H Aubert, C. Plesse, J-P Dudon, F. Vidal, C. Chevrot, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2018, **177**, 23–31 8).

## Modification de surface par photo polymérisation pour l'élaboration de membranes polymères catalytiques.

M. Lopez-Viveros<sup>a</sup>, M. Gomez<sup>b</sup>, I. Favier<sup>b</sup>, J.-C. Remigy<sup>a</sup>, J.-F. Lahitte<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

<sup>b</sup> Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, CNRS, UPS, Toulouse, France

\*remigy@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** polymérisation radicalaire photoamorcée, gel, nanoparticule, membrane, catalyse

### Résumé :

Les membranes polymères, utilisées traditionnellement en séparation (dialyse, traitement de l'eau) peuvent servir de support à des réactions catalytiques. L'immobilisation de nanoparticules catalytiques dans une matrice ou membrane polymère permet de maintenir les nanoparticules au sein d'un réacteur tout en conservant leur réactivité. Nous avons montré que le confinement et l'immobilisation de nanoparticules métalliques (taille de l'ordre de 3-4 nm) dans un gel chimique de polymère greffé à la surface de la membrane permet d'accroître les cinétiques de réaction (hydrogénation d'amine aromatique, réaction de Suzuki) d'un facteur 3000, par rapport à celles observées en réacteur agité, avec des taux de conversion proches de 100 % [1,2]. A cet effet, nous avons développé une stratégie de fonctionnalisation de membranes polymères afin de permettre la synthèse et le maintien des nanoparticules sur ce support. Cette fonctionnalisation est réalisée par polymérisation radicalaire photo-amorcée, le choix de la longueur d'onde d'irradiation permettant de créer préférentiellement des radicaux à la surface de la membrane assurant une propagation à partir de celle-ci et greffage covalent des chaînes. Ce procédé nous a permis d'élaborer des membranes (fibres creuses ou membranes planes) possédant des propriétés diverses (perméabilité, porosité, charge, hydrophilie...) selon le monomère, le réticulant et l'énergie d'irradiation employés. La fonctionnalisation a été réalisée avec succès pour des monomères chargés négativement ou positivement ainsi que pour des liquides ioniques polymérisables. Nous avons alors pu incorporer ou synthétiser *in situ* (réduction de sels métalliques par voies humide ou gazeuse) des nanoparticules ~ (Pd, Au) de faible diamètre (4 nm), dispersées de manière homogène, sans agrégation et maintenues dans la membrane lors du procédé de filtration. Le choix des conditions opératoires a permis de faire varier la structure du gel greffé. Il apparaît que la structure du gel, allant du polymère ramifié jusqu'au réseau réticulé influence la quantité de nanoparticules incorporée et l'activité catalytique de celle-ci.

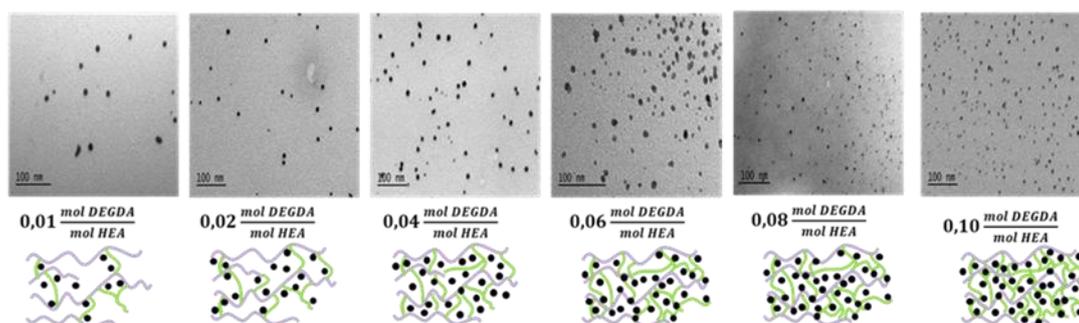


Fig1 : Images TEM de membranes polymères catalytiques : Influence du taux de réticulation sur la charge en nanoparticules de Pd

### Références :

[1] : Y. Gu., I. Favier, C. Pradel, D. Gin, J.-F. Lahitte, R. D. Noble, M. Gómez, J.-C Remigy, *Journal of Membrane Science*, 2015, **492**, 331–339 .

[2] : Y. Gu., P. Bacchin, I. Favier, D. Gin, J.-F. Lahitte, R. D. Noble, M. Gómez, J.-C Remigy, *AIChE Journal*, 2017, **63**, 698–704 .

# Superior Electrochemical Performance of Thermoplastic Elastomer Thin-Film coated-SnSb as Anode for Li-ion Batteries

Sébastien Maria <sup>\*a</sup>, Alexander T. Tesfaye <sup>b</sup>, Yasemin D. Yücel <sup>b</sup>, Frédéric Dumur <sup>a</sup>, Didier Gigmes <sup>a</sup>, Laure Monconduit <sup>c</sup>, Thierry Djenizian <sup>b, d</sup>

<sup>a</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire UMR 7273, 13397 Marseille, France.

<sup>b</sup> Aix-Marseille University, CNRS, MADIREL Laboratory, UMR 7246, 13397 Marseille, France.

<sup>c</sup> Institut Charles Gerhardt - Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie, CNRS UMR 5253, Université de Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

<sup>d</sup> IMT Mines Saint-Etienne, Center of Microelectronics in Provence, Department of Flexible Electronics, F-13541 Gardanne, France.

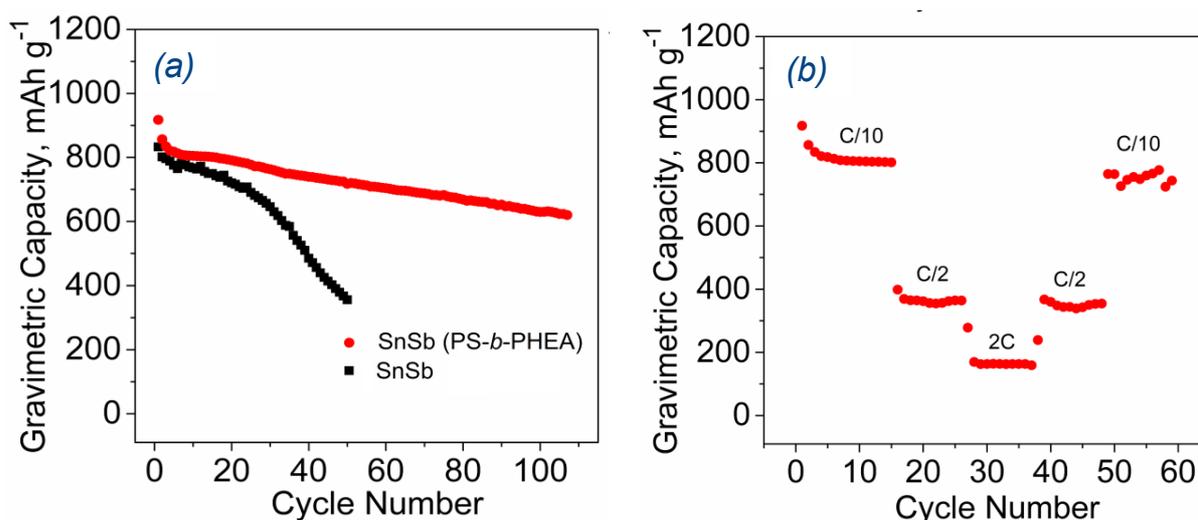
\* sebastien.maria@univ-amu.fr

**Keywords :** Block copolymer, Nitroxide Mediated Polymerization, Anode, Li-ion Battery

## Abstract :

The demand for higher energy and power density for Li-ion batteries (LIBs) motivates the research toward alternative electrode materials with larger specific charge capacities. Among the several materials proposed to replace graphite as an anode material, tin (Sn) and Sn-based anodes, such as SnSb, are very promising because of their superior theoretical capacity. However, these materials suffer from the large volume change during the Li<sup>+</sup> alloying/dealloying mechanism, responsible of mechanical fractures, thus poor battery lifetime.

We have recently shown that block copolymers can be very effective as dry solid-state electrolytes [1]. This time we report the electrochemical performance of micron-sized SnSb electrode [2] coated with a block copolymer film as an anode for LIBs. The thermoplastic elastomer, poly(styrene-*b*-2-hydroxyethyl acrylate) (PS-*b*-PHEA), was synthesized in a controlled manner for the first time by Nitroxide Mediated Polymerization. The elastomer film can accommodate the large volume expansion of SnSb during cycling. Indeed, the electrochemical characterizations at a rate of C/10 reveal a high and stable gravimetric capacity of 620 mAh.g<sup>-1</sup> after 110 cycles (Fig.1a). Moreover, excellent capacity reversibility was achieved when cycled at multiple C-rates (Fig.1b). The excellent cycle life performance and rate capability obtained is attributed to the high failure strain characteristics of the PS-*b*-PHEA. The use of this elastomer copolymer coating could be extended to other high capacity electrode materials that suffer from large volume changes and unstable SEI formation during cycling.



**Figure 1.** (a) Cycle stability for as-formed SnSb and SnSb with PS-*b*-PHEA at rate of C/10 and (b) cycling performance of SnSb with PS-*b*-PHEA at multiple C-rates.

## References :

- [1] : R. Bouchet ; S. Maria ; R. Meziane ; A. Aboulaich ; L. Lienafa ; J.-P. Bonnet ; T. N. T. Phan ; D. Bertin ; D. Gigmes ; D. Devaux ; R. Denoyel ; M. Armand, *Nature Materials*, 2013, **12**, 452-457  
 [2] : A. T. Tesfaye ; Y. D. Yücel ; M. K. S. Barr ; L. Santinacci ; F. Vacandio ; F. Dumur ; S. Maria ; L. Monconduit ; T. Djenizian, *Electrochimica Acta*, 2017, **256**, 155-161

# NOVEL HIGH TEMPERATURE RESISTANT BISPHTHALONITRILE/NOVOLAC EPOXY RESIN COPOLYMER NETWORKS AND THEIR NANOCOMPOSITES

Boulos Youssef<sup>a\*</sup>, Alexander Fainleib<sup>b</sup>, Olga Grigoryeva<sup>b</sup>, Catherine Legrand<sup>a</sup>, Oleksandr Melnychuk<sup>b,c</sup>, Fabrice Burel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Normandie University, INSA Rouen Normandie, UNIV Rouen, PBS, CNRS 6270 & FR 3038, Avenue de l'Université - BP 08, 76801 SAINT-ÉTIENNE-DU-ROUVRAY CEDEX, France

<sup>b</sup> Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv 02160, Ukraine

<sup>c</sup> National University of "Kyiv-Mohyla Academy", 2, H. Skovorody, Kyiv 04655, Ukraine

\*boulos.youssef@insa-rouen.fr

**Keywords:** biphthalonitrile, epoxy resin, curing, epoxy-POSS

## Abstract :

Carbon plastics with polymer matrixes based on biphthalonitriles are used in aerospace systems working at extreme temperatures. The composites possess high glass transition temperature, thermal stability [1], mechanical strength, dimensional stability, low water adsorption. The main drawback of the biphthalonitrile (BPhN) matrixes is very long (days) processing (curing) time and necessity of post-curing at extra high temperatures (325-375 °C, sometimes 425 °C) due to quite low reactivity of nitrile groups to each other [2]. However nitrile groups can react easy with epoxy groups at lower temperatures with formation of polymer networks, containing thermostable heterocycles in network junctions. Thereof, composites can be processed faster and at lower temperatures, i.e. by more economical way.

In this work the copolymer networks of BPhN and novolac epoxy resin as well as their nanocomposites were synthesized and characterized using FTIR, TGA and DSC techniques. The epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (epoxy-POSS, 0.025-2.5 wt.%) was covalently incorporated into the polymer network structure through the reaction of its epoxy groups with nitrile groups of BPhN. It was found that during step by step synthesis at 240-300 °C the following heterocyclic structures are formed in the final copolymer network: triazine, isoindoline, phthalocyanine, that are typical for cured individual BPhN, and oxazoline, the product of interaction of BPhN with epoxy resin. Increasing content of the epoxy resin provides complete conversion of nitrile groups of biphthalonitrile at temperature-time schedule used. All the composites obtained demonstrated high thermal stability in air and in nitrogen ( $T_{d10\%} > 400$  °C) and char residue in nitrogen 60 - 75% (at 700 °C). Introduction of the additional inorganic junctions (POSS) into polymer networks obtained led to increasing values of glass transition temperature of the final product

## Références :

- [1]: Y. Xu; A. Dayo; M. Derradji; J. Wang; W.-b. Liu; S. Song; T. Tang. Copolymerization of biphthalonitrile/benzoxazine blends: Curing behavior, thermomechanical and thermal properties, *Reactive & Functional Polymers* (2018), **123**, 97-105
- [2]: V. Bershtein; A. Fainleib; P. Yakushev; L. Egorova; O. Grigoryeva; V. Ryzhov; O. Starostenko. Thermostable cyanate ester resins and POSS-containing nanocomposites: influence of matrix chemical structure on their properties. *Polym. Adv. Tech.*, (2016) **27(3)**, 339-349.

# VITRIMÈRES HAUTES PERFORMANCES À PARTIR DE POLYMÈRES DE COMMODITÉ

Max Röttger, Trystan Domenech, Rob van der Weegen, Antoine Breuillac, Ludwik Leibler  
Renaud Nicolay\*

*Matière Molle et Chimie, UMR 7167 CNRS-ESPCI Paris, PSL Research University, 10 rue Vauquelin, Paris 75005, France*

\* renaud.nicolay@espci.psl.eu

**Mots-clés :** Polymères de Commodité, Vitrimères, Dioxaborolanes, Recyclables

## Résumé :

Les liaisons covalentes dynamiques sont des liaisons chimiques pouvant conférer des propriétés d'adaptabilité aux formulations de polymères et aux matériaux massiques, ainsi qu'une mise en œuvre grandement améliorée et une aptitude à la réparation dans le cas des réseaux réticulés de polymères. De ce fait, la chimie covalente dynamique est un outil unique pour la conception de matériaux et de formulations aux propriétés jusqu'à présent inaccessibles. En introduisant des liens covalents dynamiques dioxaborolane dans des réseaux de polymères vinyliques et oléfiniques, nous avons pu préparer des vitrimères à partir de polymères de commodité ou techniques [1]. Ces matériaux présentent des propriétés supérieures à leurs homologues thermoplastiques, comme par exemple une meilleure résistance chimique et une plus grande stabilité dimensionnelle. De plus, bien que réticulés de façon permanente, ces polymères peuvent être mis forme en utilisant les mêmes techniques que pour les thermoplastiques, tels l'extrusion ou le moulage par injection. Ces matériaux sont également parfaitement recyclables, sans que leurs propriétés mécaniques et leur intégrité chimique ne soient altérées, et ouvrent de nouvelles possibilités, telles que l'assemblage de polymères incompatibles sans qu'il soit nécessaire de recourir à un adhésif.



*Vitrimer de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) successivement injecté-moulé, testé mécaniquement et recyclé plus de 5 fois*

## Références :

[1] : M. Röttger ; T. Domenech ; R. van der Weegen ; A. Breuillac ; R. Nicolay ; L. Leibler, *Science*, 2017, **356**, 62-65

# Caractérisation de la variabilité des structures composites à matrice polymère et fibres longues

Yves Davila<sup>a</sup>, Francis Collombet<sup>a</sup>, Laurent Crouzeix<sup>a</sup>, Bernard Douchin<sup>a</sup>, Nathalie Rocher<sup>a</sup>, Yves-Henri Grunevald<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse, INSA, UPS, Mines d'Albi, ISAE, ICA (Institut Clément Ader). 3 rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse.

<sup>b</sup> Composites Expertise & Solutions. 131 Traverse de La Penne aux Camoins. 13821 La Penne-Sur-Huveaune.

<sup>a</sup> prenom.nom@iut-tlse3.fr

**Mots-clés :** composites fibres longues, matrice époxy, pièce aéronautique, variabilité, mise en œuvre

## Résumé :

Les matériaux composites polymères renforcés par des fibres longues continues sont utilisés de plus en plus dans l'industrie aéronautique et plus généralement pour le transport terrestre. Cependant, leur emploi et leur réparabilité se heurtent à la difficulté liée à la gestion des variabilités dues à la matrice polymère.

Certes la connaissance de la rhéologie des résines ainsi que les paramètres de polymérisation a bénéficié d'avancées importantes dans les dernières années. Mais quel que soit le niveau de connaissance, le fabricant de pièces composites structurales renforcées de fibres longues ne pourra échapper à la présence des nombreuses variations à toutes les échelles du matériau, de l'échelle micro à l'échelle de la structure (cf. Figure 1.a).

Les structures composites sont mises en forme en plusieurs étapes, soit par l'empilement des matériaux préimprégnés ou par des procédés injection de la résine dans les renforts. Il n'est pas possible de contrôler avec précision l'ensemble des paramètres pendant toute la durée et toutes les étapes de fabrication. Ces étapes concernent la fabrication de la résine, l'imprégnation de fibres pour les préimprégnés, le stockage et le transport des préimprégnés, la mise en forme de la pièce ou de la structure et finalement le procédé de polymérisation. A chaque étape, apparait un nombre infini de variabilités qui dépendent d'un grand nombre de paramètres et leurs couplages.

Si on veut connaître les propriétés finales de la structure (propriétés mécaniques) et ses conditions de réparation, on est obligé d'étudier ces variabilités [1].

Ce papier se propose dans un premier temps de décrire certaines variabilités d'une pièce composite en fibres de carbone et matrice époxy apparaissant avant, durant et après le procédé de fabrication. L'étude des variabilités a pour but de ne pas disposer seulement de plages des valeurs, mais de dégager les tendances de manière à avoir une description détaillée de ces variabilités et de leurs interactions à plusieurs échelles de la structure (cf. Figure 1.a). Dans un deuxième temps, il s'agit d'établir une méthodologie pour la prise en compte de ces variabilités lors d'une analyse structurelle par éléments finis (EF, cf. Figure 1.b) afin d'en connaître leur influence sur le comportement mécanique de la structure composite.

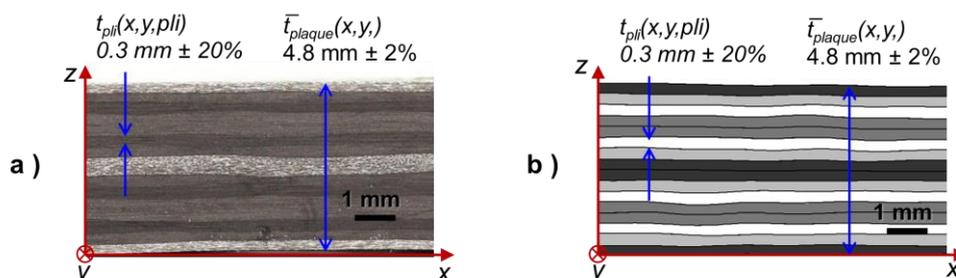


Figure 1. Section transversale d'une plaque composite carbone/époxy (préimprégné d'HexPly® M10.1/38%/UD300/CHS) polymérisée en autoclave de 16 plis avec des variations d'épaisseur de pli  $t_k(x,y)$  de 20 % pour une variation d'environ 2 % de l'épaisseur de la plaque avec a) micrographie de la section transversale et b) plis virtuels générés par meta-modèles nourris par des analyses statistiques pour leur implémentation dans un modèle EF ayant les mêmes ordres de grandeur que les plaques mesurées.

## Référence :

[1] : Yves Davila, « Étude multi-échelle du couplage matériaux-procédés pour l'identification et la modélisation des variabilités au sein d'une structure composite », thèse de l'Université Toulouse III Paul Sabatier (en anglais), soutenue le 27 janvier 2015.

# Vieillessement thermique et mécanique de matériaux silicones

Thomas Fouet, Linda Chikh, [Philippe Banet](#), Odile Fichet\*

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Interfaces, Institut des Matériaux,  
Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, Neuville sur Oise, 95031, France  
odile.fichet@u-cergy.fr

**Mots-clés :** Silicone, vieillissement thermique, durée de vie, dégradation

## Résumé :

Les matériaux silicones sont des polymères inorganiques appréciés pour leur inertie chimique, leur température de transition vitreuse très basse, ainsi que pour leur température de dégradation élevée. Cette dernière caractéristique est particulièrement exploitée dans le domaine de l'aéronautique où certains matériaux polymères doivent supporter des températures extrêmes (>250°C).

Bien que les mécanismes de dégradation thermique de différents matériaux silicones soient relativement bien décrits dans la littérature [1, 2], peu d'études sont consacrées aux modifications de leurs propriétés mécaniques (module d'Young, allongement à la rupture...) au cours de leur vieillissement qu'il soit isotherme ou lors de cycles de variations thermiques importantes. Les modifications structurales générées par ce vieillissement sont donc rédhibitoires pour la durée de vie des matériaux silicone, et il est important de comprendre les paramètres qui régissent ce vieillissement.

Ainsi, cette étude présente le vieillissement de matériaux silicones commerciaux réalisé sous différentes conditions thermiques (isotherme, dynamique et cyclage). Les comportements observés après vieillissement isotherme (augmentation de la rigidité, apparition de fissures...) ont été reliés aux pertes de masses et aux variations de propriétés mécaniques (Figure 1). L'effet de la structure chimique du polysiloxane (nature des groupements latéraux de type phényle ou méthyle) sur ces propriétés a également été étudié. Le vieillissement thermique dynamique réalisé par analyse thermogravimétrique (ATG) a ensuite été modélisé grâce à différents modèles cinétiques (Kissinger [3], Friedman [4], Ozawa-Flynn-Wall [5]) à partir desquels la durée de vie des différents matériaux a pu être estimée en utilisant le modèle de Toop [6]. Enfin, un vieillissement en cyclage par choc thermique a été réalisé afin de simuler les phases successives de fonctionnement et de repos des matériaux silicones, plus proches des conditions réelles (Figure 2).

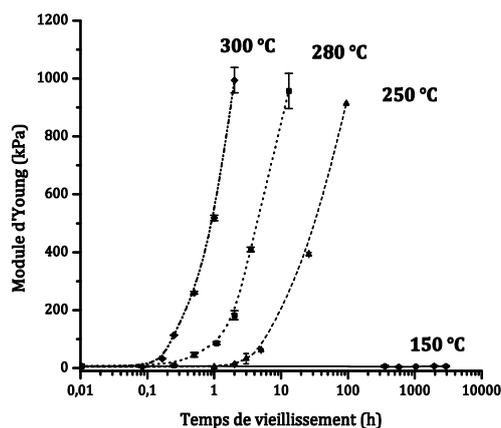


Figure 1 : Evolution du module d'Young d'un matériau silicone en fonction de la durée d'exposition à 150, 250, 280 et 300°C

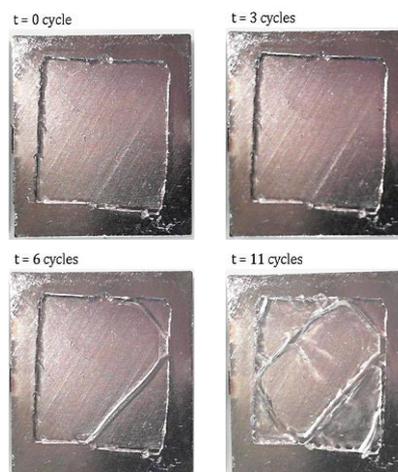


Figure 2 : Matériaux silicone au cours des cyclages (entre 25°C et 280°C)

## Références :

- [1] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari, *Polymer*, 2001, **42**, 2395-2402.
- [2] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lagueard, *Polymer*, 2002, **43**, 2011-2015.
- [3] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 11, 1702-1706.
- [4] H.L. Friedman, *J. Polym. Sci. Part C*, 1965, **6**, 183-195.
- [5] T. Ozawa, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1965, **38**, 1881-1886.
- [6] D.J. Toop, *IEEE Transactions on electrical insulation*, 1971, **6**, 2-14

# Fluorinated vitrimer elastomers with a dual temperature response

Marc Guerre<sup>a\*</sup>, Christian Taplan<sup>a</sup>, Renaud Nicolaÿ<sup>b</sup>, Johan M. Winne<sup>a</sup>, Filip E. Du Prez<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Polymer Chemistry Research Group and Laboratory for Organic Synthesis, Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University Krijgslaan 281 S4-bis, B-9000 Ghent, Belgium.

<sup>b</sup>Matière Molle et Chimie, UMR 7167 CNRS-ESPCI Paris, Paris Sciences et Lettres (PSL) Research University, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

\*marc.guerre@ugent.be

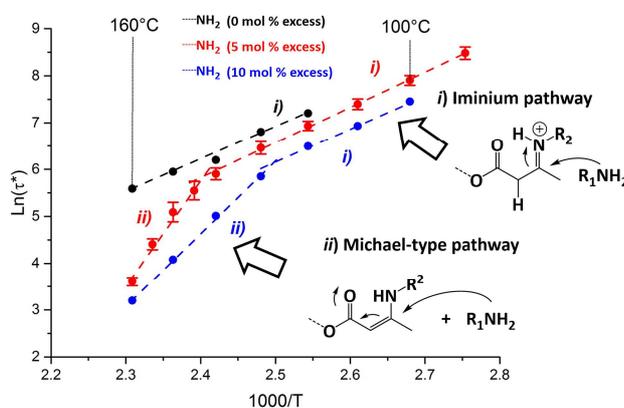
**Mots-clés :** vitrimère, fluor, élastomère, double relaxation

## Résumé :

En 2011, un nouveau type de matériaux combinant à la fois les propriétés thermoplastiques et thermodurcissables a été inventé, les vitrimères, désormais désignés comme le troisième type de plastiques[1] et recevant une attention industrielle et académique mondiale. L'énorme enthousiasme dans les vitrimères provient du fait qu'ils combinent le meilleur des deux classes de polymères. En incorporant des liaisons covalentes échangeables dans un réseau de polymères, des liaisons croisées dynamiques peuvent être formées au-delà d'une certaine température. Ces vitrimères peuvent donc être traités thermiquement, remis en forme et recyclés sans perte d'intégrité du réseau.

En outre, la conception et la synthèse de matériaux polymères de qualité supérieure combinant d'excellentes propriétés chimiques et physiques ont déclenché des recherches sur les polymères fluorés[2], permettant leur acceptation immédiate dans divers produits commerciaux pour lesquels aucun autre matériau polymère ne peut réellement concurrencer: stockage d'énergie (batteries), lithographie et bien d'autres. Bien que les matériaux fluorés soient indispensables pour certaines applications à valeur ajoutée, les utilisations plus larges des matériaux contenant du fluor sont encore entravées par leur coût de production, leur complexité de synthèse, leur toxicité et leur aptitude au traitement.

Ici, les matériaux rapportés sont le premier exemple de matériaux fluorés à faible  $T_g$  fluorés présentant des propriétés vitrimères. Une transamination sans catalyseur de l'uréthane vinylique a été utilisée avec succès comme plateforme de chimie dynamique associative. Une synthèse de réseau simple et sans solvant a été rapportée. Les vitrimères transparents à base de perfluoropolyéther peuvent être recyclés plusieurs fois à 150 °C avec une échelle de temps extrêmement courte (quelques secondes) avec une récupération des propriétés mécaniques d'origine de l'ordre de 95%. Plus surprenant encore, et tout à fait inédit dans le domaine des vitrimères, deux mécanismes d'échange de liaison concurrents et coexistant ont été rapportés, chacun montrant une dépendance vis-à-vis de la température remarquablement différente. Il en résulte d'un profil de viscosité double très inhabituel: une diminution très progressive de la viscosité à basse température, interceptée par une chute de viscosité beaucoup plus prononcée à des températures plus élevées.



Double relaxation induite par un double mécanisme réactionnel

## Références :

- [1] : D. Montarnal; M. Capelot; F. Tournilhac ; L. Leibler, *Science*, 2011, **334**, 965.  
 [2] : C. M. Friesen; B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.*, 2018, **81**, 238.

# PASSIVE DAMPING CONCEPT FOR COMPOSITES STRUCTURES BASED ON THERMOPLASTIC NANOCOMPOSITES

Luis Quiroga<sup>a</sup>, Camille Bessagnet<sup>a</sup>, Mathieu Chevalier<sup>a</sup>, Eric Dantras<sup>b</sup>, Guilhem Michon<sup>c</sup>

*a: IRT Saint Exupéry, 118 route de Narbonne, CS 44248, 31432 Toulouse, cedex 4, France*

*b: Physique des Polymères, Institut Carnot CIRIMAT, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 09, France*

*c: ISAE- Institut Clément Ader, 3 rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse, France\**

*luis.quiroga@irt-saintexupery.com*

**Mots-clés :** nanocomposites, composites hautes performances, amortissement vibratoire passif

## Résumé :

Enhancement of damping characteristics of composites structures is a topic of great interest in aerospace applications in order to improve payload comfort and structures reliability. Organic Matrix Composites (OMC) provides advantageous rigidity/weight and resistance/weight ratios. However, the reduced amount of fasteners in composites structures induce drawbacks such as decrease of damping capacity and increase of vibration levels.

Current counter strategies consist in ensuring structures reliability by active control, design modifications and add-on extrinsic macroscopic elements in order to adapt the dynamic response. However, these solutions increases the overall mass of targeted structures. The introduction of embedded passive damping concept could be a solution with significant weight and cost reductions. The objective is to bring this functionality at material's scale (figure 1) [1, 2] in organic matrix composites without altering mechanical performances [3].

Here, the original concept consists in elaborating three-phase thermoplastic nanocomposites filled with piezoelectric and electrically dissipative particles (figure 1) in order to add local transduction-dissipation to overall damping generally obtained with structural, stick-slip and viscous contributions.

In this work, physical dissipative behavior of materials are followed via dynamical mechanical analysis (DMA) and vibration tests via an electrodynamic shaker. Tests were performed on cantilever sandwich beams including the damping nanocomposite in a constrained layer configuration.

In DMA, the evolution of the hysteresis loops area in the strain-stress representation was followed by shear tests. Results highlighted strong non-linear effects, frequency and amplitude dependency and an increase of the dissipated energy. Vibrations tests were followed for several excitation amplitudes in a sweep of a large frequency range: clear evolution of damping was pointed out (figure 1).

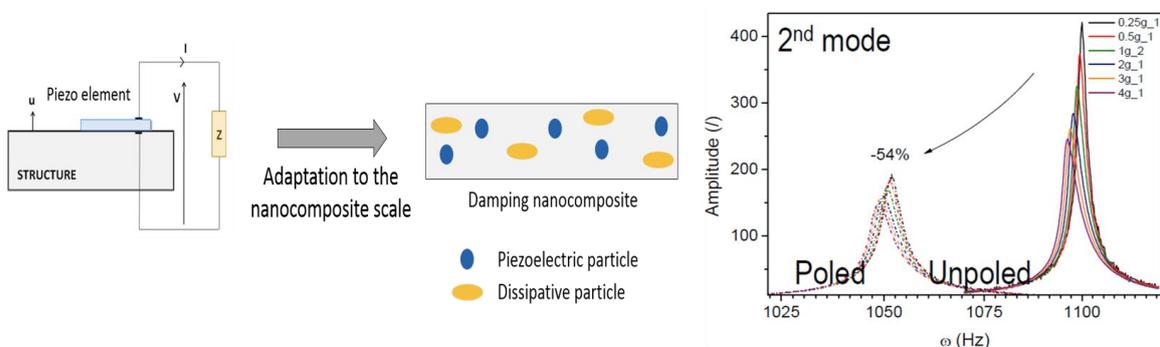


Figure 1. Adaptation of the piezoelectric macroscopic concept to the nanocomposite scale [1, 2] (left) and frequency response function for the second mode of a cantilever beam for un-poled and poled samples (right) [1]

## Références :

[1] C. Bessagnet, Thèse de l'université de Toulouse. 2017

[2] D. Carponcin; Thèse de l'université de Toulouse 2012

[3] C. Bessagnet; E. Dantras; C. Lacabanne; M. Chevalier; G. Michon J. Non. Cryst. Solids 2017, 459,83–87

# NOUVELLES AVANCEES EN ORGANOCATALYSE DE POLYMERISATION : QUESTION DE SELECTIVITE

Daniel Taton

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université de Bordeaux - CNRS UMR 5629 - ENSCPB, 16 Avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex, France

taton@enscpb.fr

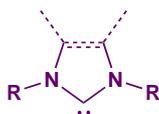
**Mots-clés :** ingénierie macromoléculaire, organocatalyse, sélectivité

## Résumé :

Les concepts de l'organocatalyse ont été appliqués avec succès en synthèse macromoléculaire au cours des 15 dernières années.<sup>[1]</sup> Les catalyseurs organiques offrent un certain nombre d'avantages par rapport aux catalyseurs métalliques : une toxicité et un coût *a priori* réduits, ainsi qu'une plus grande facilité de synthèse et de stockage. La possibilité d'accéder à des polymères dépourvus de métaux et de structure bien définie est particulièrement importante en vue d'applications telles que la microélectronique, la cosmétique, ou le domaine biomédical. Toute une variété de petites molécules organiques, incluant des acides et des bases de Brønsted ou de Lewis, ou bien des composés capables de procurer une double activation (du monomère et de l'amorceur) par interactions hydrogène, ont ainsi été employés en catalyse organique de polymérisation.<sup>[1]</sup>

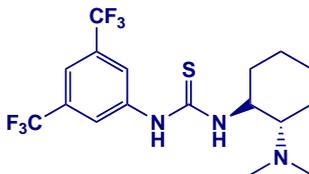
Dans cette présentation, seront discutées nos contributions récentes dans ce domaine, suivant les trois axes principaux illustrés par la Figure ci-dessous et résumés ci-après.

### Polymérisation par les NHCs



- (Méth)acrylates d'alkyle
- Époxydes
- *N*-Tosyl aziridines

### Polymérisation isosélective



- Température ambiante
- PLA semi-cristallin (156°C)
- Elucidation du stéréocontrôle

### (Co)polymérisation L-LA & ε-CL



- L-Lactide & ε-Caprolactone
- En masse, à T > 150 °C
- Recyclage du catalyseur

- La possibilité d'élargir la palette des monomères polymérisables par voie organocatalytique, au delà des esters cycliques, avec l'exemple des carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) pour catalyser l'organopolymérisation de monomères tels que les époxydes, les méthacrylates d'alkyle et les aziridines.<sup>[2]</sup>
- La possibilité d'induire un certain contrôle stéréochimique, à température ambiante, de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide racémique, *i.e.* par résolution cinétique, à l'aide d'amino-thiourées chirales commerciales (« catalyseurs de Takemoto »).<sup>[3]</sup>
- L'utilisation de simples acides carboxyliques, thermostables et facilement recyclables, pour contrôler non seulement les polymérisations du L-lactide et de l'ε-caprolactone en masse, mais aussi la copolymérisation statistique de ces deux monomères, afin de combiner les propriétés des deux polymères (PLA et PCL).<sup>[4]</sup>

## Références :

- [1] : W. Nzahou Ottou ; H. Sardon ; D. Mecerreyes ; J. Vignolle ; D. Taton, *Prog. Polym. Sci.* 2016, **56**, 64.  
 [2] : (a) W. Nzahou Ottou ; D. Bourichon ; J. Vignolle ; A.-L. Wirotius ; F. Robert ; Y. Landais ; J.-M. Sotiropoulos ; K. Miqueu ; D. Taton, *Chem. Eur. J.* 2015, **21**, 9447. (b) C. Bakkali-Hassani ; E. Rieger ; J. Vignolle ; F. R. Wurm ; S. Carlotti ; D. Taton, *Chem. Commun.* 2016, **52**, 9719. (c) C. Bakkali-Hassani ; C. Coutouly ; T. Gleede ; J. Vignolle ; F. R. Wurm ; S. Carlotti ; D. Taton, *Macromolecules* 2018, **51**, 2533.  
 [3] : O. Beste ; M. Tschann ; A.-L. Wirotius ; A. P. Dove ; O. Coulembier ; D. Taton, *ACS Macro Letters*, en revision.  
 [4] : L. Mezzasalma ; J. De Winter ; D. Taton ; O. Coulembier, soumis.

# Polymérisation anionique par ouverture de cycle amorcée par des dipeptides cycliques

Ozgül Tezgel<sup>a</sup>, Valentin Puchelle<sup>a</sup>, Véronique Bennevault<sup>a</sup>, Nicolas Illy<sup>\*a</sup>, Philippe Guégan<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Equipe Chimie des Polymères, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

\* nicolas.illy@sorbonne-universite.fr

**Mots-clés :** polymérisation anionique par ouverture de cycle ; conjugués peptide-polymère ; polyéthers

## Résumé :

Les techniques de polymérisation organo-catalysées fournissent de nouvelles opportunités en termes de synthèse d'architectures contrôlées (par exemple utilisation de site d'amorçage originaux). Les bases phosphazènes ont été utilisées avec de nombreuses fonctions réactives (alcools, thiols, acides carboxyliques, malonates...) générant des anions extrêmement réactifs qui ont été utilisés pour amorcer la polymérisation de différentes familles de monomères.<sup>1</sup> Récemment, nous avons démontré la capacité des bases phosphazène à déprotonner des groupements amide faiblement acides et la possibilité d'utiliser les anions amidates générés comme site d'amorçage pour la polymérisation de l'oxyde de butylène.<sup>2</sup> Les 2,5-diketopiperazines (DKP) sont les plus petits peptides cycliques et font partie des dérivés peptidiques les plus répandus dans la nature. Malgré leur relative simplicité structurelle, ils possèdent de nombreuses propriétés biologiques. Leur rigidité conformationnelle et leur résistance à la protéolyse en fait des structures particulièrement intéressantes pour la chimie médicinale.<sup>3</sup> Les synthèses, les modifications et les potentielles applications thérapeutiques des DKP et de leurs dérivés ont récemment fait l'objet de nombreuses revues.<sup>3-5</sup> Néanmoins à ce jour, très peu de conjugués DKP-polymères ont été reportés dans la littérature.

Dans ce travail, nous avons étendu les résultats obtenus sur des amides modèles à la fonctionnalisation des DKP (Fig. 1). Des réactions de greffages ont été réalisées sur des dipeptides cycliques commerciaux composés d'acides aminés non-protiques, tels que les glycines, prolines, alanines, valines, leucines et phénylalanine.<sup>6</sup> Le greffage des chaînes polymères sur les atomes d'azote des liaisons peptidiques a été vérifié par RMN <sup>1</sup>H, RMN diffusionnelle et spectrométrie MALDI-TOF. Différents monomères époxyde ont été polymérisés permettant le greffage de chaînes hydrophobes (oxyde de butylène) ou de chaînes hydrophiles (monomères ethoxyethyl glycidyl éther ou tert-butyl glycidyl éther). Les propriétés physico-chimiques des conjugués peptide-polymère obtenus ont été caractérisées.

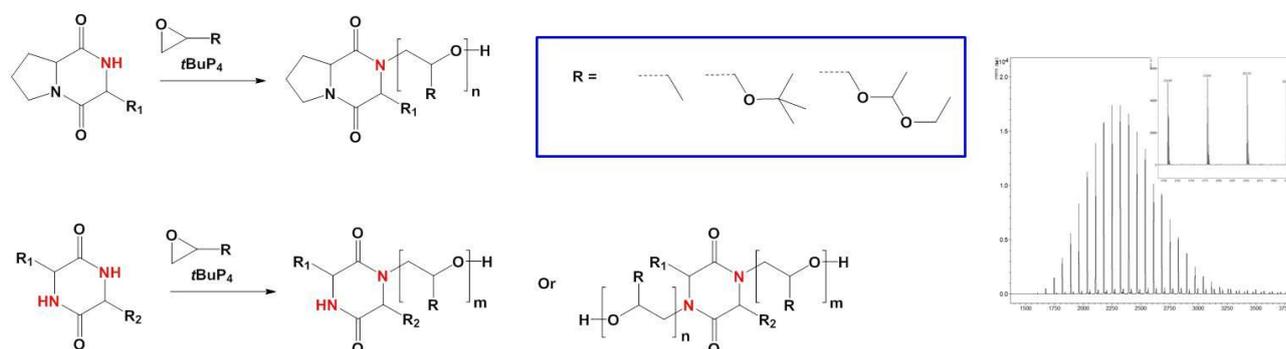


Figure 1. Synthèse de conjugués polyéther-cyclo(dipeptide)

## Références :

- [1] S. Boileau, N. Illy, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1132-1151
- [2] L. Dentzer, C. Bray, S. Noinville, N. Illy, P. Guégan, *Macromolecules* **2015**, 48, 7755-7764
- [3] P. Cherkupally, S. Ramesh, Y. E. Jad, T. Govender, H. G. Kruger, B. G. de la Torre, F. Albericio, in *Privileged Scaffolds in Medicinal Chemistry: Design, Synthesis, Evaluation*, The Royal Society of Chemistry, **2016**, pp. 398-438.
- [4] Gauthier, M. A.; Klok, H.-A. *Chemical Communications* **2008**, 2591-2611.
- [5] Borthwick, A. D. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 3641-3716.
- [6] O. Tezgel, V. Puchelle, N. Illy, P. Guégan, *Submitted*

# Polymères à empreintes moléculaires incorporant des sondes rédox ou fluorescentes pour la détection du Bisphénol A et du plomb(II)

William René <sup>a,b,c</sup>, Vitalys Mba Ekomo <sup>a</sup>, Véronique Lenoble <sup>b</sup>, Madjid Arab <sup>c</sup>, Hugues Brisset <sup>a</sup>, Catherine Branger <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire MAPIEM, SeaTech Ecole d'Ingénieurs, Université de Toulon, CS 60584, 83041 Toulon Cedex 9, France

<sup>b</sup> Laboratoire MIO, Equipe CEM, Université de Toulon, CS 60584, 83041 Toulon Cedex 9, France

<sup>c</sup> Laboratoire IM2NP, Université de Toulon, CS 60584, 83041 Toulon Cedex 9, France

\* branger@univ-tln.fr

**Mots-clés :** polymères à empreintes moléculaires, capteurs, électrochimie, fluorescence

## Résumé :

Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) sont des polymères synthétiques conçus pour mimer des récepteurs biologiques naturels tels que les anticorps [1]. Dans l'approche non covalente classique, la molécule cible interagit avec un monomère fonctionnel et un agent réticulant dans un solvant porogène. Après polymérisation, l'extraction de l'espèce cible génère des cavités empreintes de reconnaissance spécifique à l'intérieur du réseau copolymère tridimensionnel. Les polymères à empreintes ioniques (IIPs) sont préparés de la même façon en choisissant des monomères fonctionnels ayant des propriétés de chélation pour un ion cible [2]. Combinés à divers mécanismes de transduction, les MIPs et IIPs permettent d'élaborer un large panel de capteurs chimiques grâce à leurs propriétés de reconnaissance élevées, leur synthèse facile et leur grande stabilité. Une amélioration significative des performances des capteurs peut être obtenue lorsque le monomère fonctionnel joue également le rôle de sonde. Nous avons exploré cette voie en : (1) incorporant une sonde rédox comme comonomère fonctionnel pendant la synthèse de MIPs et (2) incluant un monomère fluorescent dans au sein d'un IIP.

Dans la première stratégie, la réponse électrochimique de la sonde rédox est impactée par la présence de la cible lorsque celle-ci est reconnue par le MIP, conduisant ainsi à sa détection. Ce concept de MIP électrochimique a été validé pour la quantification du benzo(a)pyrène [3] et a été étendu à celui du bisphénol A (BPA). La copolymérisation par précipitation du méthacrylate de méthylferrocène (FcMMA) en tant que sonde rédox, de la 4-vinylpyridine (4-VP) en tant que comonomère fonctionnel et du diméthacrylate d'éthylèneglycol (EDMA) comme agent réticulant a conduit à des microbilles de MIPs qui ont ensuite été mises en forme dans des électrodes sérigraphiées faciles à manipuler. Une limite de détection du BPA de 13 ng/L en milieu aqueux a ainsi pu être atteinte [4].

En parallèle, nous avons conçu un monomère fluorescent innovant sensible aux ions plomb (II), qui a été incorporé dans des IIPs. La détection de ce métal toxique repose sur la génération d'un signal fluorescent via un mécanisme OFF-ON de transfert d'électrons photoinduit lors de la liaison du plomb par l'IIP.

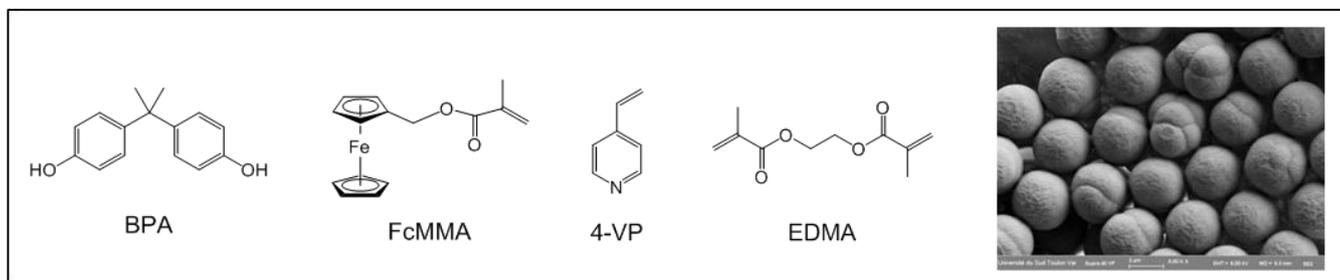


Figure 1. Structures moléculaires des composants des MIPs du BPA et image MEB des microparticules

## Références :

[1] : K. Haupt, K. Mosbach, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 2495–2504

[2] : C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, *React. Funct. Polym.* 2013, **73**, 859–875

[3] : D. Udomsap, C. Branger, G. Culioli, P. Dollet, H. Brisset, *Chem. Commun.* 2014, **50**, 7488–7491

[4] : V.M. Ekomo, C. Branger, R. Bikanga, A.-M. Florea, G. Istamboulie, C. Calas-Blanchard, T. Noguer, A. Sarbu, H. Brisset, *Biosens. Bioelectron.* 2018, **112**, 156–161

# MODIFICATION OF THE BULK CHAIN CONFORMATION IN ULTRA-THIN POLYMER FILMS OBSERVED BY SMALL ANGLE NEUTRON SCATTERING

Annie Brûlet <sup>\*a</sup>, Aurel Radulescu <sup>b</sup>, Fabrice Cousin <sup>a</sup>, Alexis Chennevière <sup>a</sup>, François Boué <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS Université Paris Saclay, Saclay, France

<sup>b</sup> Jülich Centre for Neutron Science, Maier-Leibnitz Zentrum, Garching, Germany

\* annie.brulet@cea.fr

**Mots-clés :** Polymer, conformation, thin film, confinement, glass transition

## Résumé :

The stability of thin polymer films on solid substrates has attracted significant interest to fundamental studies on the molecular processes and the physics that govern the behavior of polymer chains under confinement. In particular, deviations of the glass transition temperature,  $T_g$ , from bulk values observed in ultra-thin films led to numerous works. For polystyrene (PS), the  $T_g$  value decreases for  $h < 50\text{nm}$ .<sup>1</sup> In order to explain this phenomenon, the possible presence of various polymer layers with different mobilities than the one of the bulk, and the reduction of the diffusion coefficient of polymer chains due to chain adsorption on the substrate with opposite effect are still now widely debated. Some questions about conformation and chain entanglement were also raised. Small Angle Neutron Scattering (SANS) is the only technique that allows direct measurement of the chain conformation in bulk by using blends of deuterated and hydrogenated chains. However, such measurements are rare and difficult because of the very small amount of sample volume and of many effects like dewetting, presence of remaining solvent or many other spurious phenomena.

We early addressed this problem and concluded to an increase of the persistence length from  $\sim 2.2\text{nm}$  to  $\sim 4\text{nm}$  for  $100\text{nm}$  and  $10\text{nm}$  PS films respectively<sup>2</sup>, thus much larger than  $0.92\text{nm}$ , the bulk value. However, these measurements were in contradiction with the ones of Jones et al.<sup>3</sup>, who claimed the absence of deviation from the bulk conformation. Recently, we have measured a series of  $15\text{nm}$  films of molecular weight ranging from  $70\text{K}$  to  $1500\text{K}$ , thus - in principle - increasing confinement ratio ( $h/R_{g,\text{bulk}}$ ). At high  $q$ , the scattering curves show significant deviation from bulk's curve but without influence of the confinement ratio  $h/R_{g,\text{bulk}}$ . The modification of the local chain structure is not an effect of whole chain confinement (entropy) but a surface effect of which contribution to the scattering becomes more preponderant in thinner films. Then, with different labelling, we focus either on the phenyl group or on the whole monomer conformation as function of the film thickness. Using the filament cross section  $R$  to describe the local monomer structure, we have determined a characteristic length over which the average  $R_c^2$  appears affected:  $1.7\text{nm}$  for the whole monomer and larger,  $4.4\text{nm}$ , for phenyl group (see Figure). SANS results will be presented and discussed.

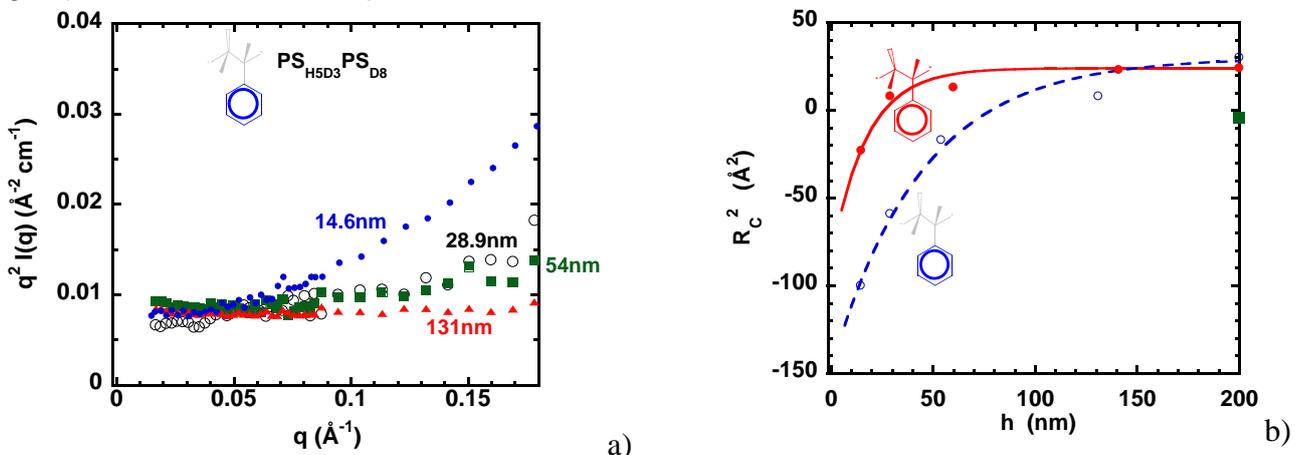


Figure: Variation as function of the film thickness of a) SANS curves of PS with labelled phenyl in Kratky representation, b) Filament cross-section of PS with the whole monomer (●) or the phenyl group (○) or the backbone (■) labelled.

## Références :

[1] : J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory. *Europhysics Letters* 1997, **27** (1), 59.

[2] : A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton *Macromolecules* 2000, **33**, 997.

[3] : R.L. Jones, S.K. Kumar, D.L. Ho, R.M. Briber, T.P. Russel. *Nature* 1999, **400**, 146-149.

# APPORT DE LA RMN HÉTÉRONUCLÉAIRE AU SUIVI DE LA POLYMÉRISATION RAFT.

Ihor Kulai <sup>a,b</sup>, Simon Harrisson <sup>a</sup>, Zoia Voitenko <sup>b</sup>, Mathias Destarac <sup>a</sup>, Stéphane Mazières <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> IMRCP, UMR 5623, Université de Toulouse, 118, route de Narbonne 31062 Toulouse, France.

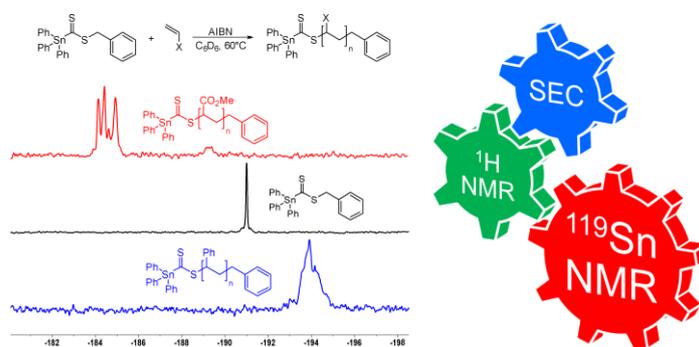
<sup>b</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry, 64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601

\* mazières@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** Polymérisation RAFT, RMN Hétéronucléaire, Phosphore, Etain.

## Résumé :

La polymérisation RAFT est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée impliquant l'utilisation d'agents de transfert de chaîne réversible (CTA) de formule générale R-S(C=S)Z. En général, ces CTA sont classés en fonction de leur groupement Z. Les familles les plus représentées sont les dithioesters, les xanthates, les trithiocarbonates et les dithiocarbamates (respectivement Z = R, OR, SR et NRR'). Récemment, nous avons développé deux nouvelles familles de CTA, la première impliquant des carbodithioates phosphorés (agents P-RAFT) <sup>[1,2]</sup> qui se sont révélés très efficaces pour la polymérisation du styrène (St) et de l'acrylate de butyle (*n*-BA), en conduisant à des  $M_n$  contrôlés et à des dispersités étroites ( $\text{Đ} < 1.3$ ). L'utilisation de la RMN <sup>31</sup>P a permis de mettre en évidence la réactivité élevée de l'agent de transfert, responsable de la formation rapide des chaînes terminées par la fonctionnalité phosphorée, et d'étudier l'intégrité des bouts de chaîne RAFT en cours de polymérisation.



**Figure 1.** Polymérisation du styrène et de l'acrylate de butyle en présence d'un agent de type stannylcarbodithioate (Sn-RAFT).

Nous avons ensuite étudié de nouveaux agents de type stannylcarbodithioates (agents Sn-RAFT, Figure 1) <sup>[3,4]</sup> pour la polymérisation d'acrylamides, d'acrylates et du St. Dans ce cas aussi, la RMN (<sup>119</sup>Sn) a fourni des informations importantes sur la cinétique du transfert de chaîne du CTA, sur l'intégrité des bouts de chaîne ainsi que sur l'observation de réactions secondaires avec, dans certains cas, l'identification des sous-produits formés. Il en résulte que l'incorporation dans le groupe Z d'un noyau doté d'un moment magnétique permet l'utilisation de techniques de RMN hétéronucléaires permettant de contrôler finement la polymérisation et de surmonter les limites de la RMN <sup>1</sup>H habituellement employée.

**Remerciements:** Les auteurs souhaitent remercier le Groupement Franco-Ukrainien en Chimie Moléculaire (GDRI) et l'ambassade de France à Kiev pour le soutien financier de ce travail.

## Références :

- [1] R. Geagea, S. Ladeira, S. Mazières, M. Destarac, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 3718-3725.
- [2] S. Mazières, I. Kulai, R. Geagea, S. Ladeira, M. Destarac, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 1726-1734.
- [3] I. Kulai, O. Brusylovets, Z. Voitenko, S. Harrisson, S. Mazières, M. Destarac, *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 809-813.
- [4] I. Kulai, N. Saffon-Merceron, Z. Voitenko, S. Mazières, M. Destarac, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 16066-16077.

# DIFFUSION DE LA LUMIERE ET FRACTIONNEMENT PAR COUPLAGE FLUX FORCE POUR L'ANALYSE DE PARTICULE SUBMICRONIQUE : APPLICATION AUX NANOPLASTIQUES

Bruno Grassl<sup>b</sup>, Julien Gigault<sup>a</sup>, Hind El Hadri<sup>b-c</sup>, Elise Deniau<sup>b</sup>, Boris Pedrono<sup>c</sup>, Stéphanie Reynaud<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Géosciences Rennes, UMR6118, CNRS – Université de Rennes 1, Av. Général Leclerc, Campus de Beaulieu, 35000 Rennes*

<sup>b</sup> *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, IPREM, UMR 5254, CNRS—Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2 avenue P. Angot, Technopôle Hélioparc, 64000 Pau*

<sup>c</sup> *Cordouan technologie, Cité de la Photonique, 11 Avenue Canteranne, 33600 Pessac.*

\* bruno.grassl@univ-pau.fr

**Mots-clés :** nanoplastique, caractérisation

## Résumé :

Les nanoplastiques sont des particules résultant de la dégradation d'objets plastiques qui présentent un comportement colloïdal, dans la gamme de taille de 1 à 1000 nm. Au cours des 10 dernières années, le fractionnement par couplage flux force asymétrique (AF4) a été l'une des approches les plus prometteuses pour caractériser ces particules colloïdales. Néanmoins, en dépit de ses potentialités, elle est encore considérée comme une technique complexe à mettre en place, et la théorie est difficile à appliquer pour la caractérisation d'échantillons complexes contenant des particules submicroniques et des nanoparticules.

Nous avons développé et proposé une stratégie analytique simple pour déterminer rapidement la présence de plusieurs populations submicroniques dans un échantillon inconnu avec une méthode AF4 programmée. Pour illustrer cette méthode, nous avons analysé des échantillons de latex polystyrène, des agrégats de fullerène et des nanoplastiques couvrant toute la gamme de taille colloïdale. La préparation des échantillons est préalablement optimisée par diffusion de la lumière dynamique (DLS) via une mesure in-situ (Vasco-Flex) en taille et distribution des phases de pré-concentration. Une méthode AF4 globale et rapide permet d'affiner les résultats DLS sur une gamme de taille allant de 1 à 800 nm en précisant la dimension fractale des objets analysés. En examinant le pouvoir de fractionnement  $F_d$ , tel que proposé dans la littérature, une résolution de fractionnement pratique a été obtenue et permet d'identifier le diamètre d'inversion stérique. Sur la base de cette méthode et sans que les composantes du canal ou la composition de la phase mobile ne soit modifiée, quatre méthodes A4F d'analyse de sous-fraction ont été réalisées pour obtenir une séparation plus résolutive en fonction de différentes classes de taille: 10-100 nm, 100 à 200 nm, 200-450 nm et 450-800 nm de diamètre. Toutes les méthodes développées ont été appliquées pour la caractérisation des nanoplastiques modèles préparés par Cordouan Technologies et issus de prélèvement en mer méditerranée.

## Références :

[1] Gigault, J.; El Hadri, H.; Reynaud, S.; Deniau, E.; Grassl, B., Asymmetrical flow field flow fractionation methods to characterize submicron particles: application to carbon-based aggregates and nanoplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2017, 1-9.

[2] J. Gigault, B. Pedrono, B. Maxit, A.T. Halle, Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction, *Environ. Sci.: Nano.* 3 (2016) 346–350

# Synthèse de Carbonates cycliques bio-sourcés pour l'obtention de Polyuréthanes et Polycarbonates sans isocyanate

Pierre-Luc Durand <sup>a</sup>, Océane Lamarzelle <sup>a</sup>, Etienne Grau <sup>\*a</sup>, Henri Cramail <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> LCPO, University of Bordeaux – CNRS – Bordeaux INP - France

\* egrau@enscbp.fr

**Mots-clés :** Chimie Verte, polyuréthanes bio-sourcés, carbonates lipidiques

## Résumé :

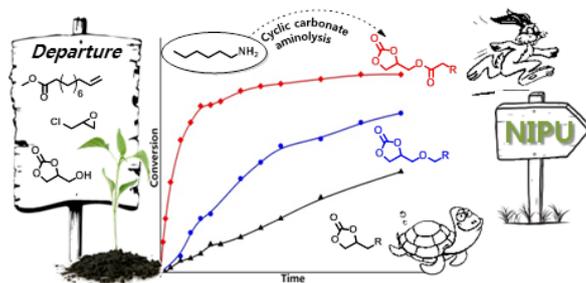
Due to the depletion of fossil resources and to environmental concerns, the synthesis of more sustainable thermoplastic polymers from renewable feedstock became more and more attractive in the past few years. Vegetable oil derivatives appear as a versatile chemical platform for the development of building blocks for polyurethanes.

To follow the green chemistry principles, the conventional alcohol-isocyanate route leading to 'classical' polyurethanes can be replaced by the carbonate-amine pathway, avoiding the use of phosgene and isocyanate[1,2].

For that purpose, a large platform of fatty acid-based cyclic carbonates as poly(hydroxyurethane) precursors has been synthesized [3]. However, such monomers exhibited a slow polymerization rate towards amines, due to the intrinsic structure of the fatty acid based cyclic carbonates obtained by epoxidation/carbonation routes.

Hence, we recently investigated the synthesis of activated lipidic cyclic carbonates using different strategies. Polymerization of these new cyclic carbonates with diamines leads to interesting results in terms of polymerization kinetics.

In this presentation, we will discuss the synthesis of highly active cyclic carbonates thanks to green routes, and their subsequent polymerization with lipidic diamines



Activated carbonates for NIPU synthesis

## Références :

- [1]. L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau and H. Cramail, *Chemical Reviews*, **2015**, 115, 12407-12439.
- [2]. L. Maisonneuve, T. Lebarbe, E. Grau and H. Cramail, *Polymer Chemistry*, **2013**, 4, 5472-5517.
- [3]. O. Lamarzelle, P.-L. Durand, A.-L. Wirotius, G. Chollet, E. Grau and H. Cramail, *Polymer Chemistry*, **2016**, 7(7), 1439-1451.

# NANO-SYSTEMES POLYMERES BIODEGRADABLES POUR L'INTERNALISATION CELLULAIRE D'AGENTS ANTI-CANCEREUX

Victor Delorme <sup>a</sup>, Hélène Van Den Berghe <sup>\*a</sup>, Hana Mahindad <sup>a</sup>, Marie Maynadier <sup>b</sup>,

Ghislain David <sup>c</sup>, Magali Gary-Bobo <sup>a</sup>, Jean Coudane <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM), UMR 5247, CNRS, Université de Montpellier, ENSCM, Montpellier, France

<sup>b</sup> NanoMedSyn, 34093 Montpellier Cedex 05

<sup>c</sup> Institut Charles Gerhardt (ICG), UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, ENSCM, Montpellier, France

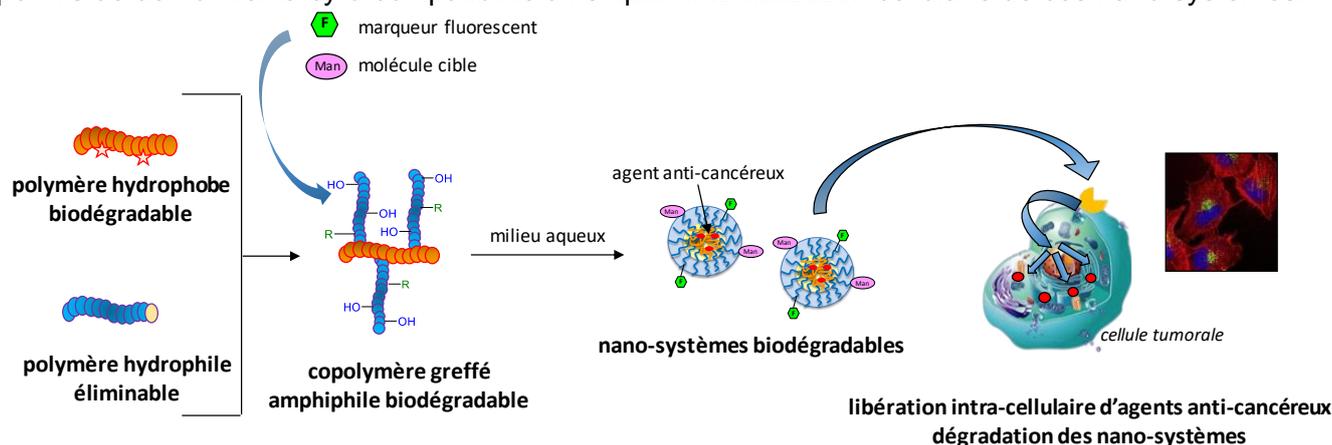
\* helene.van-den-berghe@umontpellier.fr

**Mots-clés :** copolymères polyester-oligosaccharide, nano-objets, libération d'anti-cancéreux

## Résumé :

Ces dernières décennies, de nombreux systèmes de délivrance contrôlée de principes actifs ont été développés, et parmi eux, les systèmes polymères. [1, 2] Dans ce contexte, ce projet vise à synthétiser une nouvelle structure copolymère greffée amphiphile originale, poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*g*-oligosaccharide, et totalement biodégradable. De façon générale, cette nouvelle structure chimique, dont la balance hydrophile-hydrophobe pourra être facilement modulée, servira de plateforme pour concevoir à façon et en fonction des propriétés d'amphiphilie, des hydrogels, des nano-objets ou encore des nano-objets incorporés dans des hydrogels. Les propriétés de biodégradabilité du copolymère permettront d'obtenir des systèmes non toxiques pour l'organisme et de remédier au problème du devenir d'objets nanométriques dans l'organisme. Par ailleurs, les diverses fonctions chimiques présentes dans la structure du copolymère permettent d'optimiser les propriétés de ces systèmes de délivrance en y greffant diverses biomolécules d'intérêt telles que des agents de ciblage ou encore des marqueurs fluorescents. Dans le cadre de la préparation de nano-objets à partir de ce copolymère, des agents anti-cancéreux seront encapsulés afin d'être libérés dans des cellules tumorales du côlon. [3]

La synthèse de ces nouveaux copolymères a été réalisée et optimisée afin d'obtenir différents lots de balance hydrophile-hydrophobe variable. Des nano-objets ont ensuite été préparés et caractérisés dans lesquels différents agents anti-cancéreux ont été incorporés. Enfin, des études biologiques ont permis de démontrer la cyto-compatibilité ainsi que l'internalisation cellulaire de ces nano-systèmes.



*Nouvelle structure copolymère greffée amphiphile biodégradable pour l'internalisation cellulaire d'agents anti-cancéreux*

## Références :

- [1] : A. Guerry ; S. Cottaz ; E. Fleury ; J. Bernard et S. Halila, *Carbohydrate Polymers*, 2014, **112**, 746-752  
 [2] : H. Freichels, D. Alaimo, R. Auzély-Velty et C. Jérôme, *Bioconjugate Chemistry*, 2012, **23**, 1740-1752  
 [3] : M. Gary-Bobo ; Y. Mir ; C. Rouxel ; D. Brevet ; I. Basile ; M. Maynadier ; O. Vaillant ; O. Mongin ; M. Blanchard-Desce ; A. Morère, M. Garcia, J-O. Durand et L. Raehm, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 11425-11429

# Assemblages dynamiques de copolymères à blocs dans les technologies membranaires de filtration

Damien Quémener\*<sup>a</sup>, Sabrina Nehache <sup>a</sup>, Lakshmeesha Upadhyaya <sup>a</sup>, Prashant Tyagi <sup>a</sup>, Mona Semsarilar <sup>a</sup>, André Deratani <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Européen des Membranes, IEM, UMR 5635, Université de Montpellier & Institut Universitaire de France, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

\* damien.quemener@umontpellier.fr

**Mots-clés :** copolymères à blocs; membranes; auto-assemblage; translocation

## Résumé :

Les assemblages micellaires de copolymères à blocs ont été identifiés comme une technologie émergente en science membranaire. Notre groupe a étudié des micelles de copolymères triblocs ABA arrangées en 3D et interconnectées par des ponts copolymères dynamiques [1]. Alors que l'espace interstitiel entre les micelles sphériques permettait aux films poreux de séparer les objets, leur nature compressible et les ponts dynamiques qui les reliaient ont permis d'ajuster la taille des pores et d'avoir une capacité d'auto-guérison. Dans ce travail, le dynamisme du réseau micellaire est utilisé pour promouvoir la formation de pores temporaires afin qu'un objet puisse se déplacer à travers la membrane en créant un passage dynamique le long de son chemin, qui se refermerait ensuite derrière l'objet alors qu'il diffuse plus loin dans la membrane [2] (figure 1). Dans une deuxième partie, des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer ont été introduites parmi les nano-objets polymères pour produire des matériaux magnéto-sensibles [3,4]. L'application du champ magnétique pendant la perméation de l'eau a entraîné une augmentation de 17% des valeurs de flux d'eau pour les membranes. Cette augmentation du flux est associée à l'augmentation de la taille des pores due au mouvement des nanoparticules magnétiques dans la matrice polymère.

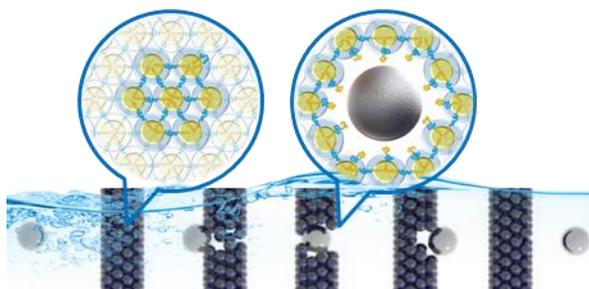


Figure 1 : Assemblage de micelles de copolymères triblocs ABA capable d'imiter un phénomène de translocation biologique grâce à un mécanisme d'auto-guérison

## Références :

- [1] : P. Tyagi; A. Deratani; D. Bouyer; D. Cot; V. Gence; M. Barboiu; T. N. T. Phan; D. Bertin; D. Gigmes; et D. Quemener, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7166–7170.
- [2] : S. Nehache; P. Tyagi; M. Semsarilar; A. Deratani; T. N. T. Phan; D. Gigmes; et D. Quemener, *Soft Matter*, 2017, **13**, 6689-6693.
- [3] : L. Upadhyaya; M. Semsarilar; R. Fernandez-Pacheco; G. Martinez; R. Mallada; I. M. Coelho; C.A.M. Portugal; J.G. Crespo; A. Deratani; et D. Quemener, *Polymer Chemistry*, 2017, **8**, 605-614.
- [4] : L. Upadhyaya; M. Semsarilar; S. Nehache; D. Cot; R. Fernandez-Pacheco; G. Martinez; R. Mallada; A. Deratani; et D. Quemener, *Macromolecules*, 2016, **49**, 7908-7916.

# Synthèse de composites à matrice polylactide par procédé RTM (Resin Transfer Molding)

Elodie LOUISY <sup>a,b</sup>, Fabienne SAMYN <sup>a</sup>, Serge BOURBIGOT <sup>a</sup>, Gaëlle FONTAINE <sup>a</sup>,

Fanny BONNET <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *Unité Matériaux Et Transformation, CNRS, UMR 8207, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Université Lille 1, 59652 Villeneuve d'Ascq.*

<sup>b</sup> *Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, CNRS, UMR 8181, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq.*

\* fanny.bonnet@ensc-lille.fr

**Mots-clés :** composite, polylactide, RTM, polymérisation par ouverture de cycle

## Résumé :

Les matériaux composites présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux traditionnels, que ce soit en termes de légèreté ou de résistance mécanique et chimique. Le développement des composites répond aux exigences des marchés industriels pour des applications dans le domaine des transports, de l'aménagement et de la construction ou encore des sports et loisirs. Dans un contexte de développement durable, un nombre grandissant de travaux portent sur l'élaboration de composites à matrices biosourcées<sup>1</sup> parmi lesquelles on trouve le polylactide (PLA), devenu un acteur majeur du marché qui pourrait à long terme devenir une alternative aux polyoléfinés pétrosourcés.<sup>2</sup>

Parmi les différents procédés d'élaboration des composites, le procédé RTM (Resin Transfer Molding) est un procédé innovant qui repose sur l'injection, dans un moule contenant des fibres, d'un monomère et d'un catalyseur afin de réaliser la polymérisation de la matrice *in situ*.<sup>3</sup> L'avantage majeur par rapport aux procédés classiques en voie fondue est la possibilité d'avoir un fort taux de fibres tout en améliorant leur mouillage par la matrice. Bien qu'un large choix de résines pour matrices thermodurcissables soit disponible sur le marché, on ne recense que quelques résines commerciales pour les matrices thermoplastiques.

Des travaux antérieurs réalisés dans notre équipe avaient permis de réaliser la polymérisation du L-lactide par extrusion réactive, procédé continu en milieu fondu, à l'aide de catalyseurs spécifiques, conduisant à la formation de PLA stéréocomplexé ou macrocyclique.<sup>4</sup> Afin de concevoir des composites à matrice PLA par procédé RTM, les catalyseurs utilisés précédemment ont été adaptés afin de répondre aux contraintes spécifiques de ce procédé. Des composites PLA - fibres de verre (tissées ou non) avec différents taux de renfort ont ainsi pu être obtenus et caractérisés.<sup>5</sup> L'objectif est la mise au point de procédés d'élaboration de composites à cadence rapide pour l'élaboration de panneaux et pièces utilisables par l'industrie automobile et ferroviaire, en vue d'alléger les structures.

## Références :

[1] "Green Composites: Polymer Composites and the Environment" Editor C. Baillie, CRC Press, 2004.

[2] M. Jamshidian ; E. A. Tehrany ; M. Imran ; M. Jacquot ; S. Desobry, *Compr. Rev. Food. Sci. F.*, 2010, **9**, 552-571.

[3] K. Van Rijswijk, H.E.N. Bersee. *Compos. Part A Appl. S.*, 2007, **38**, 666-681.

[4] (a) A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot. *Macromol. Mater. Eng.*, 2013, **298**, 1016-1023 ; (b) S. Bourbigot, G. Fontaine, A. Gallos, S. Bellayer. *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, 30-37; (c) F. Bonnet, F. Stoffelbach, G. Fontaine, S. Bourbigot. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 31303-31310.

[5] E. Louisy, F. Samyn, S. Bourbigot, G. Fontaine, F. Bonnet, en rédaction.

# Conception de polymères et matériaux fonctionnels. Vers la validation de preuve de concept.

Alain Graillot<sup>a,\*</sup>, Cédric Loubat<sup>a</sup>

<sup>a</sup> SPECIFIC POLYMERS, 150 Avenue des cocardières, ZAC Via Domitia, 34160 Castries, FRANCE

\* alain.graillot@specificpolymers.fr

**Mots-clés :** Synthèse à façon, matériaux polymères fonctionnels, validation de preuve de concept.

## Résumé :

Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux de recherche universitaires ont été réalisés dans le domaine de la chimie des polymères afin de développer les matériaux de demain. Ces recherches ont porté sur de nouvelles techniques de polymérisation, des réactions de réticulation innovantes, le développement de matériaux hybrides ou encore de matériaux biosourcés. Si la plupart des études réalisées au niveau universitaire mettent en évidence les idées les plus brillantes et révèlent des résultats exceptionnels, le développement de ces idées à plus grande échelle est parfois bloqué ou ralenti par des difficultés à produire ces polymères ou matériaux innovants dans des quantités suffisantes pour pouvoir valider des preuves de concept dans certaines applications.

SPECIFIC POLYMERS mène des activités de R&D portant sur les polymères et matériaux innovants. La société travaille en étroite collaboration avec différents acteurs académiques, en France et à l'étranger, pour concevoir, développer et évaluer l'intérêt de nouveaux polymères et matériaux dans différents secteurs d'activité. Ces différentes collaborations permettent à SPECIFIC POLYMERS de rester à la pointe de l'innovation dans un grand nombre de domaines impliquant les matériaux polymères. Différents exemples de travaux scientifiques communs entre SPECIFIC POLYMERS et différents centres de recherche universitaires sont proposés ci-dessous et mettent en évidence la diversité des applications dans lesquelles la société intervient d'une part et la pertinence de telles collaborations d'autre part.

- **Polymères pour la science du vivant :** Copolymères pour l'encapsulation d'oxydes métallique et la synthèse d'agent de contraste dans l'imagerie médicale.  
*Université Paris-Diderot (J. F. Berret) / Université Paris Descartes (N. Mignet)*
- **Polymères et environnement :** Précurseurs époxy biosourcés pour la substitution du Diglycidyléther du Bisphenol-A dans les résines époxy-amines.  
*Université Nice-Sophia Antipolis (A. Mija) / Université Toulouse III Paul Sabatier – CIRIMAT (C. Lacabanne)*
- **Polymères et environnement :** Polymères thermosensibles pour le traitement d'effluents aqueux chargés en métaux.  
*Université de Montpellier – ICGM (S. Monge)*
- **Matériaux à propriétés avancées :** Membranes hybrides – silice greffée PSSNa pour pile à combustible.  
*CEA le Ripault (J. Bigarré)*
- **Matériaux à propriétés avancées :** Composés alcoxysilanes et revêtements sol-gel fonctionnels  
*Université Aix-Marseille – IM2NP (D. Grosso)*

Comparable à un bureau d'étude spécialisé dans ce domaine sur bien des aspects, la force de SPECIFIC POLYMERS réside dans (i) la maîtrise des différentes étapes intervenant dans la conception de matériaux innovants (synthèse à façon de précurseurs (macro)moléculaires ou d'additifs, formulations, mises en œuvre) et (ii) la faculté de pouvoir fournir à ces clients des quantités de matière suffisantes pour que ces derniers puissent valider leurs preuves de concepts dans les applications concernées (TRL1 à TRL4).

# SYNTHESIS OF PHOTOACTIVE POLYMER COLLOIDS BY EMULSION POLYMERIZATION TO PRODUCE SINGLET OXYGEN

Charlène Boussiron, Luca Petrizza, Mickaël Le Behec, Sylvie Lacombe, Maud Save

CNRS/ Univ Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR5254, 64000, Pau, France.

maud.save@univ-pau.fr

**Mots-clés :** Emulsion polymerization, RAFT polymerization, photoactive colloids, Singlet oxygen

## Résumé :

The design of photoactive polymer substrates producing singlet oxygen under visible light irradiation has great technological potential. Production of singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ), a selective reactive oxygen species (ROS) produced by irradiation under visible light of organic photosensitizers, has attracted increasing interest in the fields of fine chemistry,[1] photo-decontamination of air/water,[2] antimicrobial materials,[3] or Photodynamic Therapy (PDT).[4] Immobilization of photosensitizers on solid substrates improves their handling, recyclability, stability and facilitates purification steps to remove photocatalyst from reactants in fine chemistry.

In that context, functional waterborne latex synthesized by the scalable emulsion polymerization process, are versatile to prepare photosensitizer-supported materials either as stable colloidal particles or as polymer film. We will present two strategies to design photosensitizer-grafted polymer colloids. First, film forming latex particle with a decorated shell will be synthesized by polymerization-induced self-assembly (PISA).[5] Secondly, crosslinked particles will be synthesized by miniemulsion copolymerization to produce core-functionalized particles. The organic photosensitizer chosen to synthesize the functional monomer is the Rose Bengal molecule.



Figure – Scheme of the two strategies implemented to design shell or core-functionalized polymer colloids grafted by the organic photosensitizer

## Références :

- [1] S. Triemer, K. Gilmore, G. T. Vu, P. H. Seeberger, A. Seidel-Morgenstern, *Angewandte Chemie* **2018**, DOI 10.1002/ange.201801424.
- [2] M. L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat, M. A. Miranda, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1710.
- [3] F. Vatansever, W. C. M. A. de Melo, P. Avci, D. Vecchio, M. Sadasivam, A. Gupta, R. Chandran, M. Karimi, N. A. Parizotto, R. Yin, G. P. Tegos, M. R. Hamblin, *Fems Microbiology Reviews* **2013**, 37, 955.
- [4] Z. Zhou, J. Song, L. Nie, X. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 6597.
- [5] C. Boussiron, M. Le Behec, L. Petrizza, J. Sabalot, S. Lacombe, M. Save, *Macromol. Rapid Com.* **2018**, doi.org/10.1002/marc.201800329

# FONCTIONNALISATION CHIMIOSELECTIVE DE POLYPEPTIDES DE TYPE ELASTINE PAR DES MONOSACCHARIDES ET ETUDE DE LEUR INTERACTION AVEC DES RECEPTEURS BIOLOGIQUES

L.M. Bravo Anaya<sup>a,b,\*</sup>, R. Petitdemange<sup>a,b</sup>, G. Goudounet<sup>a,b</sup>, E. Ibarboure<sup>a,b</sup>, B. Garbay<sup>a,b</sup>, E. Garanger<sup>a,b</sup>, T.J. Deming<sup>c</sup>, S. Lecommandoux<sup>a,b,\*\*</sup>

\* Monica.Bravoanaya@enscb.fr, \*\*Sebastien.Lecommandoux@enscb.fr

<sup>a</sup> University of Bordeaux, LCPO, UMR 5629, F-33600, Pessac, France

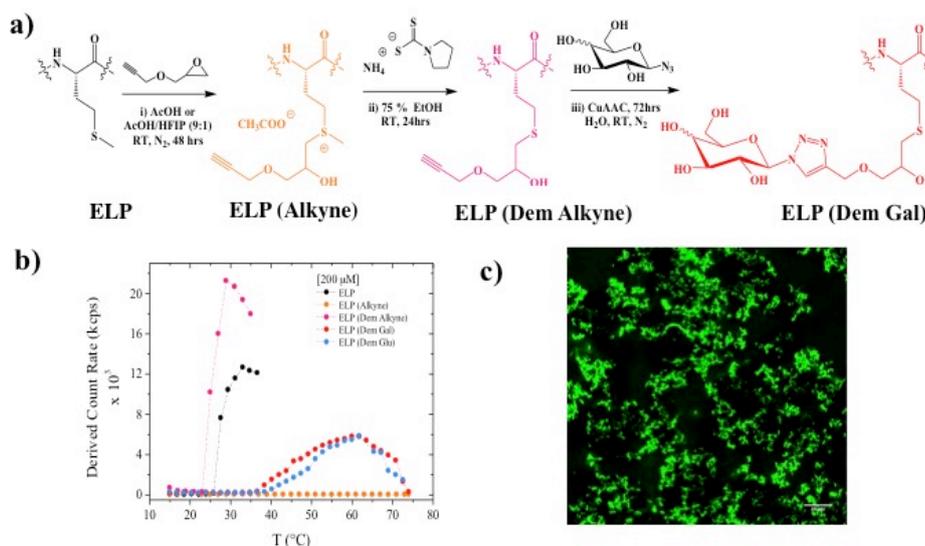
<sup>b</sup> CNRS, LCPO, UMR 5629, F-33600, Pessac, France

<sup>c</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, and Department of Bioengineering, University of California, Los Angeles, California 90095, United States.

**Mots-clés :** Polypeptides de type élastine (ELPs), monosaccharides, alkylation, chimie click, lectines.

## Résumé :

Les glycoprotéines constituent une classe importante de biomolécules impliquées dans des processus biologiques fondamentaux tels que le développement neuronal et les réponses inflammatoires [1]. Parmi les glycopolymères, les glycopolypeptides sont des candidats particulièrement intéressants en tant qu'analogues de glycoprotéines car leur structure leur confère des propriétés similaires. Les polypeptides de type élastine (ELPs) sont constitués de séquences pentapeptidiques répétées de [-Val-Pro-Gly-Xaa-Gly-], le résidu Xaa étant n'importe quel acide aminé à l'exception de la proline. Une propriété intéressante des ELPs vient de leur caractère thermosensibles : au-dessus d'une température critique nommée  $T_t$  ils deviennent insolubles [2]. Cette température peut être ajustée avec précision en modifiant la structure primaire et/ou la longueur de l'ELP. Nous avons en particulier développé une méthode permettant des post-modifications chimiques par alkylation/oxidation d'une méthionine sélectivement introduite, permettant une modulation de la  $T_t$  et l'introduction de groupements fonctionnels [3]. Dans ce projet, des ELPs ont été modifiés chimiosélectivement pour que leur  $T_t$  soit proche de la température corporelle (37°C). Des groupements glucose et galactose ont été conjugués aux ELPs par une réaction de cycloaddition de Huisgen (click alcyne-azide). L'effet de ces modifications chimiques sur les  $T_t$  a été déterminé par diffusion de la lumière. Les interactions de ces bioconjugués ELP-saccharides avec des lectines ont été mesurées par des expériences de diffusion de lumière et de microscopie confocale.



a) Modifications chimiosélectives de l'ELP-M-40, b) Mesure des  $T_t$ s des ELPs modifiés chimiquement et c) image en microscopie confocale d'un agrégat d'ELP (Dem Gal)-Lectine RCA<sub>120</sub>.

## Références :

- [1] C.R., Bertozzi, L.L. Kiessling, *Science*, 2001, **291** (5512), 2357–2364.  
 [2] C.H. Luan, R.D. Harris, K.U. Prasad, D.W. Urry, *Biopolymers* 1990, **29** (14), 1699–1706.  
 [3] a) R. Petitdemange, E. Garanger, L. Bataille, K. Bathany, B. Garbay, T. J. Deming, S. Lecommandoux, *Bioconjugate Chem.* 2017, **28**, 1403–1412, b) R. Petitdemange, E. Garanger, L. Bataille, W. Dieryck, K. Bathany, B. Garbay, T.J. Deming and S. Lecommandoux, *Biomacromolecules* 2017, **18** (2), 544–550.

# EVALUATION DES STRATEGIES DE SYNTHÈSE DE POLYMERES DENDRONISES DU POLYGLYCEROL

Dhahabia Abdallah Boina<sup>a</sup>, Fanny Coumes<sup>a</sup>, Jean-François Stumbé<sup>\*a</sup>

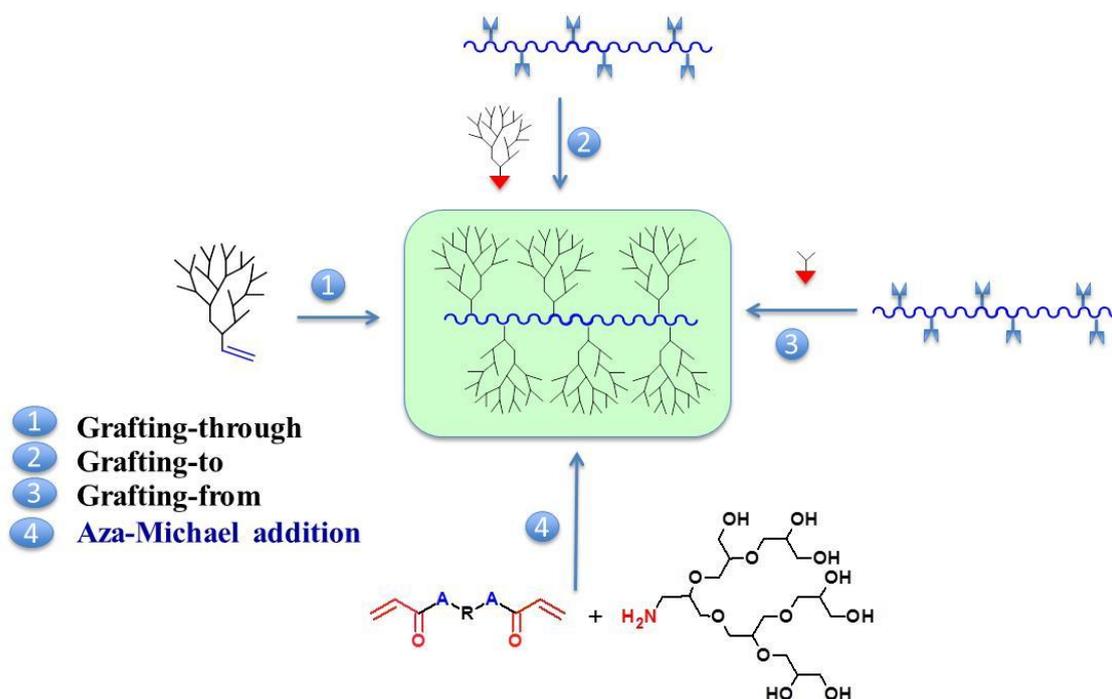
<sup>a</sup> Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires / Université de Haute Alsace, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse cedex

\* jean-francois.stumbe@uha.fr

**Mots-clés :** polymère dendronisé, polyglycérol, polymère hyperramifié

## Résumé :

Le polyglycérol hyperramifié est un polymère hydrophile et biocompatible présentant de nombreuses fonctions alcools et une structure hautement ramifiée (degré de ramification typiquement supérieur à 50%). Du fait de ces caractéristiques, il trouve de nombreuses applications dans le domaine biomédical<sup>1</sup>. Cependant, son procédé de synthèse bien qu'optimisé par Sunder et al. ne permet d'atteindre des masses molaires supérieures à 6000-10000 g/mol que très difficilement<sup>2</sup>. Afin de préparer des objets macromoléculaires à base de polyglycérol présentant des masses molaires élevées et par conséquent des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres, nous avons exploré plusieurs voie de synthèse de polymères dendronisés en partant de précurseurs fonctionnalisés du polyglycérol. Ainsi, les stratégies de « grafting through », de « grafting from » et de « grafting to » ont été successivement explorées, ainsi qu'une voie plus originale mettant en œuvre une série d'addition aza de Michael d'un précurseur polyglycérol à unité focale amine et de diacrylates commerciaux.



*Différentes voies de synthèse de polymères dendronisés*

## Références :

[1] : H. Frey; R. Haag; Reviews in Molecular Biotechnology, **2002**, 90, 257-267.

[2] : A. Sunder; R. Hanselmann; H. Frey; R. Mülhaupt; Macromolecules, **1999**, 32, 4240-4246.

# POLYMERES BIODEGRADABLES POUR LES SCIENCES DU VIVANT

Jean Coudane\*, Benjamin Nottelet, Hélène van den Berghe, Vincent Darcos, Xavier Garric

IBMM, UMR 5247, Université. Montpellier, CNRS, ENSCM

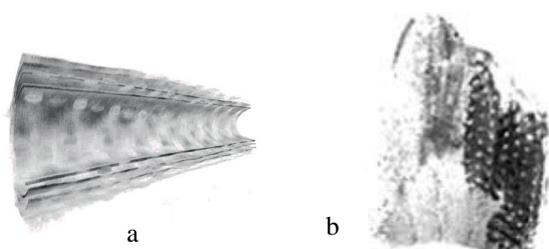
\* jean.coudane@umontpellier.fr

**Mots-clés :** polyesters aliphatiques, modification chimique, santé, diagnostic, biodégradabilité

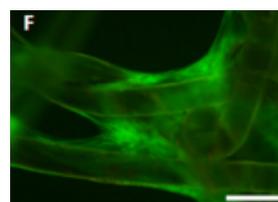
## Résumé :

Les systèmes polymères dégradables pour applications en Santé concernent tout particulièrement les dispositifs médicaux implantables (DMIs) et les vecteurs de principes actifs. L'accent est mis sur les (co)polyesters aliphatiques et notamment les dérivés issus du poly acide lactique (PLA) et de la poly  $\epsilon$ -caprolactone (PCL) connus pour leur biocompatibilité. Afin de modifier aisément les propriétés de ces polymères une méthode générale de modification chimique des polyesters en milieu anionique est présentée [1]. La fonctionnalisation des chaînes, et notamment celle de la PCL, permet d'obtenir un grand nombre de dérivés aux propriétés variables, dont les principales applications dans le domaine biomédical sont présentées (hydrophilie, amphiphilie, visualisation des DMIs par radiographie [2], fluorescence ou IRM [3], activité antibactérienne [4], vitesse de dégradation etc...). Elle permet aussi d'obtenir des copolymères greffés amphiphiles dont les avantages par rapport aux copolymères blocs sont présentés.

Cette méthode s'applique aussi à la vectorisation de principes actifs, notamment sur les systèmes de vectorisation par des micelles macromoléculaires biodégradables fonctionnalisées, à base de nouveaux copolymères amphiphiles greffés [5] ou en étoile [6].



Visualisation de DMIs par radiographie (a) et IRM (b).



Test de biocompatibilité "live and dead"

## Références :

- [1] S. Ponsart, J. Coudane, and M. Vert, *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 275-281
- [2] R. Samuel, E Girard, G Chagnon *et al*, *RSC Advances*, 2015, **5**, 84125–84133
- [3] S. Blanquer, O. Guillaume, V. Letouzey *et al*, *Acta Biomat.*, 2012, **8**, 1339-1347
- [4] S. El Habnoui, B. Nottelet, V. Darcos *et al*, *Biomacromolecules*, 2013, **14**, 3626–3634
- [5] H. Van den Berghe *et al*, *to be published*
- [6] S. Buwalda, A. Al Samad, A.El Jundi *et al*, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2018, **514**, 468-478

## Développement de peintures antifouling plus « écoresponsable »

Fabrice Azemar<sup>a</sup>, Fabienne Faÿ<sup>a</sup>, Karine Réhel<sup>a</sup>, Isabelle Linossier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ Bretagne-Sud, EA 3884, LBCM, IUEM, F-56100 Lorient, France

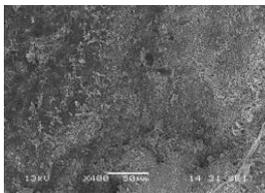
\* fabrice.azemar@univ-ubs.fr

**Mots-clés :** antifouling, environnement, silicone, polyesters

### Résumé :

Les peintures antifouling sont aujourd'hui le mode de protection le plus utilisé pour lutter contre la colonisation par des organismes (bactéries, algues, mollusques) sur des surfaces immergées en milieu marin. Leur mise en œuvre et développement plus simples, ainsi que leur prix plus faible que les autres techniques de protection actuelles expliquent cette hégémonie. De nombreuses recherches ont été effectuées pour augmenter leur durée de vie et leur efficacité contre le biofouling. Malheureusement, la plupart du temps ces évolutions ont été faites au détriment de l'environnement. De nos jours, deux stratégies sont utilisées : un système libérant des molécules actives naturelles ou synthétiques appelées biocides et un autre ne libérant en théorie aucune substance, basé sur des propriétés physico-chimiques pour limiter l'adhésion aux revêtements. Néanmoins, ces deux systèmes ont montré leurs limites : l'utilisation des biocides néfastes pour l'environnement pour le premier et la faible efficacité en milieu statique pour le second.

Dans ce but, nous avons développé des peintures antifouling combinant les deux stratégies. Pour cela du poly(acide lactique) bien connu pour sa dégradation en milieu marin et du poly(diméthylsiloxane) déjà utilisé pour ses propriétés de surface ont été utilisés comme liant. Ces deux polymères sont non toxiques et déjà utilisés dans le milieu de l'antifouling. Les objectifs de cette étude ont été d'évaluer l'efficacité antifouling des peintures hybrides contenant le liant poly(acide lactique)-poly(diméthylsiloxane) et d'observer l'influence de la masse molaire et du ratio molaire de chaque polymère sur les propriétés physico-chimiques. L'utilisation de copolymères blocs doit permettre d'obtenir une peinture combinant des propriétés de dégradation pour libérer une faible quantité de molécules actives et des propriétés de surface pour augmenter l'efficacité antifouling tout en diminuant l'impact sur l'environnement. L'efficacité antifouling des peintures hybrides a été évaluée in situ lors d'immersions au port de Lorient. Les systèmes hybrides ont montré une efficacité équivalente voire supérieure avec une quantité de molécules actives bien inférieure. De plus, les immersions ont été réalisées en milieu statique.



a) MEB of hybrid paint after 24 weeks in seawater. b) Pictures of coatings without paint, with a commercial paint and with the hybrid paint after 18 months in seawater

### Références :

- [1] : C. Bressy ; A. Margaillan ; F. Faÿ ; I. Linossier ; K. Réhel, *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* 2009, Woodshead Publishing, Cambridge, p. 445.
- [2] : C.M. Magin ; S.P. Cooper ; A.B. Brennan, *Mater.Today* 2010, **13**, 36-44.
- [3] : F. Azemar ; F. Faÿ ; K. Réhel ; I. Linossier, *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, **131**, 40431.
- [4] : F. Azemar ; F. Faÿ ; K. Réhel ; I. Linossier, *Prog. in Org. Coat.* 2015, **87**, 10-19.

# NANOPLASTIQUES : DE LEURS MODELES A L'EFFET CHEVAL DE TROIE.

Jesus Maza-Lisa<sup>b</sup>, Fatima Sherry<sup>b</sup>, Julien Gigault<sup>a</sup>, Hind El Hadri<sup>b-c</sup>, Elise Deniau<sup>b</sup>, Bruno Grassl<sup>b</sup>, Stéphanie Reynaud<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Géosciences Rennes, UMR6118, CNRS – Université de Rennes 1, Av. Général Leclerc, Campus de Beaulieu, 35000 Rennes

<sup>b</sup> Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, IPREM, UMR 5254, CNRS—Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2 avenue P. Angot, Technopôle Hélioparc, 64000 Pau

<sup>c</sup> Cordouan technologie, Cité de la Photonique, 11 Avenue Canteranne, 33600 Pessac.

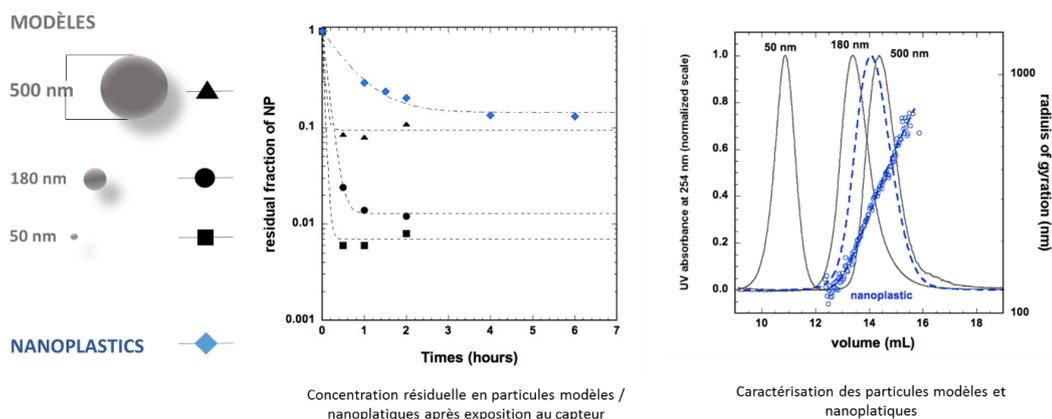
\* bruno.grassl@univ-pau.fr

**Mots-clés :** nanoplastique, capteur passif

## Résumé :

Chaque année ce sont près de 8 millions de tonnes de plastiques qui terminent dans nos océans. Macro-déchets, microdéchets, microplastiques, nanoplastiques... autant de termes pour définir les débris selon leur tailles, pourtant ils sont d'autant plus méconnus que leur taille diminue. Le protocole usuel pour échantillonner les débris ne permet de récolter les tailles inférieures à quelques centaines de micromètres. Pourtant la connaissance des particules plus petites, notamment les nanoplastiques<sup>1</sup>, est une priorité car ils sont potentiellement plus dangereux et présents en quantité beaucoup plus grande que les débris de tailles supérieures. Nous développons plusieurs approches pour une meilleure compréhension des nanoplastiques : modèles, développements analytiques<sup>2</sup> et capteurs/échantillonneurs. Dans ce dernier volet, nous proposons une stratégie innovante basée sur le développement d'un capteur passif de type hydrogel et membranes, obtenu via des procédés respectueux de l'environnement.

Couplant deux types de capteurs ciblant les métaux biodisponibles<sup>3</sup> ou ciblant les nanoplastiques, nous visons la compréhension de l'effet de cheval de Troie. Ce terme a été récemment utilisé pour alerter la communauté sur le fait que les microplastiques et à fortiori les nanoplastiques agissent comme des concentrateurs de polluants présents dans l'environnement. La concentration biodisponible des polluants est potentiellement augmentée et leur libération peut être favorisée au cœur des tissus et cellules des organismes. Cette présentation dressera la stratégie incluant l'élaboration de modèles de nanoplastiques, leur caractérisation par méthodes couplées avant de détailler en particulier l'approche capteurs.



## Références :

[1] Gigault, J.; Ter Halle, A.; Baudrimont, M.; Pascal, P.-Y.; Gauffre, F.; Phi, T.-L.; El Hadri, H.; Grassl, B.; Reynaud, S., Current opinion: What is a nanoplastic? Environ. Pollut. 2018, 235, 1030-1034.

[2] Gigault, J.; El Hadri, H.; Reynaud, S.; Deniau, E.; Grassl, B., Asymmetrical flow field flow fractionation methods to characterize submicron particles: application to carbon-based aggregates and nanoplastics. Anal. Bioanal. Chem. 2017, 409 (29), 6761-6769.

[3] Perez, M.; Reynaud, S.; Lespes, G.; Potin-Gautier, M.; Mignard, E.; Chery, P.; Schaumlöffel, D.; Grassl, B., Development of a new passive sampler based on diffusive milligel beads for copper analysis in water. Anal. Chim. Acta 2015, 890, 117-123.

# DEGRADABLE MATERIALS BY THE RADICAL POLYMERIZATION OF CYCLIC KETENE ACETALS

Yohann Guillaneuf

Aix-Marseille Université, CNRS, UMR 7273, Av. Esc. Normandie-Niemen, 13397  
Marseille Cedex 20

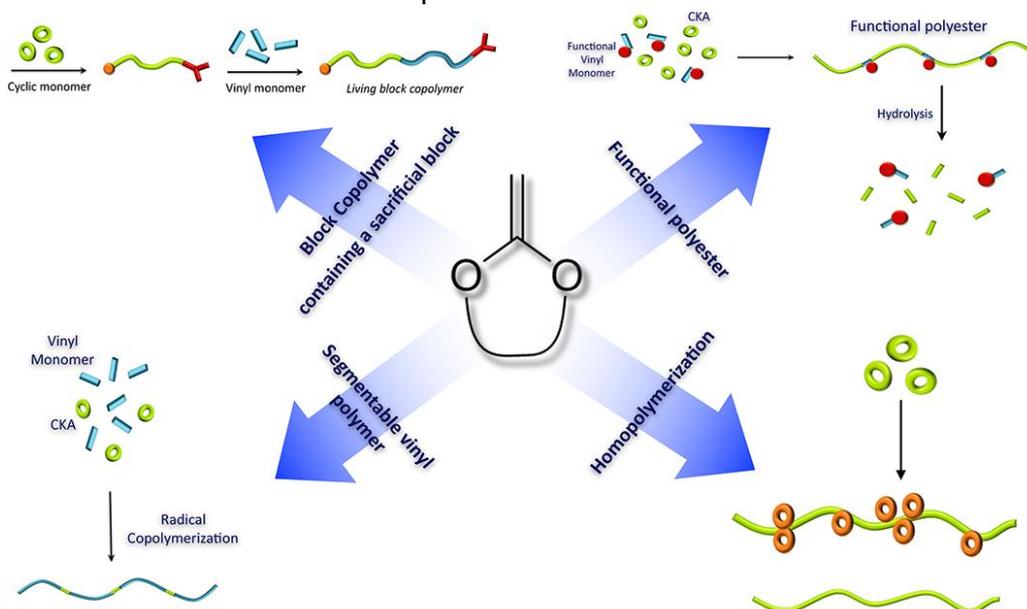
\* yohann.guillaneuf@univ-amu.fr

**Mots-clés :** cyclic ketene acetal, radical ring-opening polymerization, polyester, bioelastomer

## Résumé :

Among the various polymerization methods, ring-opening polymerization (ROP) is fascinating since it enables the incorporation of heteroatoms and also functional groups into the polymer backbone, thus giving access to a broad range of (bio)degradable materials, such as those deriving from the ROP of lactones and lactides. Although polymerization of traditional vinyl monomers proceeds by chain addition with the creation of carbon-carbon bonds, some cyclic monomers bearing vinyl or exomethylene groups can be polymerized by a radical pathway through a ring-opening mechanism. Radical ring-opening polymerization (rROP) thus combines the advantages of both ring-opening polymerization and radical polymerization, that is the production of polymers having heteroatom and/or functional groups in the main chain together with the robustness, the ease of use and the mild polymerization conditions of a radical process. Cyclic ketene acetals (CKA) were reported by Bailey and coworkers in the 80s as suitable monomers for rROP. This monomer family was then extensively studied as a way to produce similar polymers to classic aliphatic polyesters, but through a radical pathway.[1]

This technique has been recently rejuvenated by the possibility to copolymerize CKA with classic vinyl monomers, leading to cleavable functions into the copolymer backbone. This led to a broad range of novel (bio)degradable materials suitable for a large scope of applications, particularly in the biomedical field where degradability and/or bioresorption are often required. It has to be noted that all these recent studies used well-known CKA without newly developed compounds, since it is difficult to rationalize the reactivity of this kind of monomers. The interest towards rROP has also been renewed by the development of controlled/living radical polymerization techniques. These techniques enable the preparation of complex macromolecular architectures that could self-assemble at the nanoscale to create materials with advanced properties. The combination of both RDRP and rROP makes now possible the preparation of block copolymers with different levels of degradability by a unique radical polymerization mechanism. In this talk I will present the recent advances we made in this field.[2]



## Références :

- [1] : A. Tardy; J. Nicolas; D. Gigmes; C. Lefay; Y. Guillaneuf *Chem. Rev.* 2017, **117**, 1319-1406.  
[2] : A. Tardy; J.-C. Honoré; J. Tran; D. Siri; V. Delplace, I. Bataille; D. Letourneur; J. Perrier, C. Nicoletti; M. Maresca; C. Lefay; D. Gigmes; J. Nicolas; Y. Guillaneuf, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **129**, 16742.

# POLYSACCHARIDES FONCTIONNALISES : PROPRIETES ASSOCIATIVES, ANTIBACTERIENNES ET ANTIOXYDANTES

Virginie Dulong<sup>\*a</sup>, Marie-Carole Kouassi<sup>a</sup>, Luc Picton<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, PBS, 76000 Rouen, France

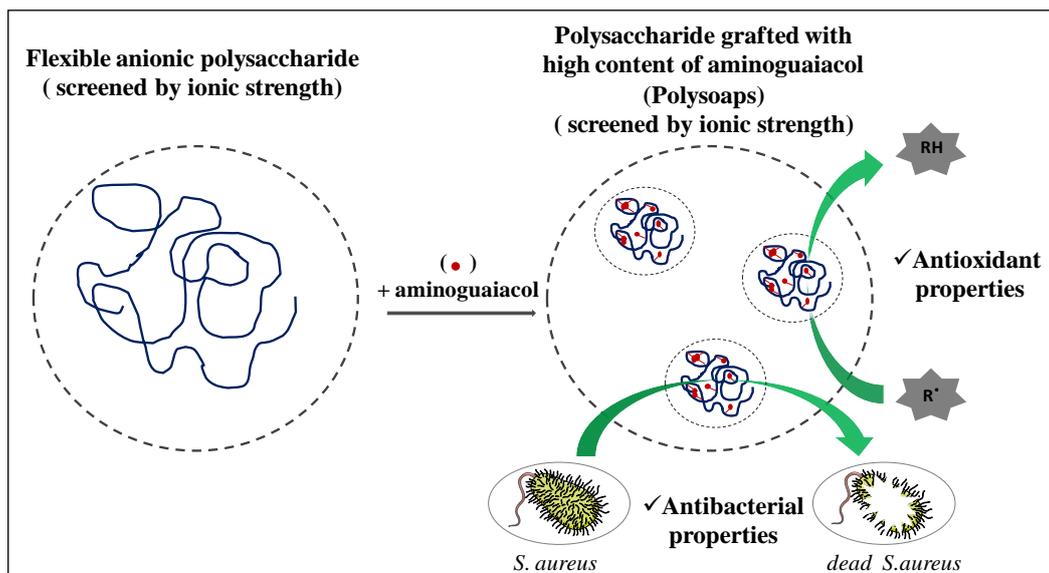
\* virginie.dulong@univ-rouen.fr

**Mots-clés :** pullulane ; amphiphile ; antibactérien ; antioxydant ; gaïacol

## Résumé :

Les conservateurs sont des additifs essentiels dans la composition des formulations aqueuses cosmétiques ou alimentaires : ils assurent leur protection contre les contaminations extérieures (bactériennes ou oxydation) et augmentent leur durée d'utilisation. Pendant de nombreuses années, des molécules synthétiques telles que les parabènes ou le BHT ont été utilisées comme conservateurs. Cependant, de nos jours ils sont suspectés d'être toxiques et dangereux pour la santé. Par conséquent, trouver des alternatives et remplacer ces molécules est devenu un intérêt majeur pour les industriels. L'utilisation de molécules naturelles antimicrobiennes dérivées de plantes (dérivés phénoliques) semble une bonne alternative.

Le but de ce projet était de développer des nouveaux conservateurs pour formulations aqueuses, à base de polysaccharides et d'une molécule issue d'une plante (aminogaïacol). Les polysaccharides peuvent apporter les propriétés viscosifiantes ou émulsifiantes à la formulation et le composé issu d'une plante peut apporter le caractère antibactérien et antioxydant nécessaire au système. Pour élaborer ces systèmes, l'aminogaïacol a été greffé chimiquement sur un polysaccharide (carboxyméthylpullulane ou alginate). Les polysaccharides fonctionnalisés ont ensuite été étudiés par SEC/MALS/DRI/VISCO pour déterminer leurs grandeurs macromoléculaires et évaluer leur caractère associatif. Puis, leurs propriétés physicochimiques ont été étudiées en régime dilué et semi-dilué (fluorescence et rhéologie) montrant leur forte dépendance avec le taux de greffage en aminogaïacol, avec un comportement de type polysavon lorsque le taux de greffage augmente. L'activité antibactérienne a été évaluée contre *Staphylococcus aureus* par la méthode de comptage des bactéries et les propriétés antioxydantes ont été évaluées par la méthode DPPH [1].



Propriétés associatives, antibactériennes et antioxydantes des polysaccharides fonctionnalisés par l'aminogaïacol

## Références :

[1] : M-C. Kouassi, P. Thébault, C. Rihouey, E. Dé, B. Labat, L. Picton, V. Dulong, *Biomacromol*, **2017**, *18*, 3238-3251

# Carbènes N-hétérocycliques photolatents pour la polymérisation par ouverture de cycle sous irradiation UV (365 nm).

Emeline Placet<sup>a</sup>, Thi Kim Hoang Trinh<sup>b</sup>, David Sauvanier<sup>a</sup>, Patrick Lacroix-Desmazes<sup>a</sup>, Jean-Michel Becht<sup>b</sup>, Bassam Tarablsi<sup>b</sup>, Loïc Pichavant<sup>c</sup>, Valérie Héroguez<sup>c</sup>, Abraham Chemtob<sup>b</sup>, Julien Pinaud<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

<sup>b</sup>IS2M, University of Haute-Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

<sup>c</sup>LCPO, ENSCBP, University of Bordeaux, 16 avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex, France

\* julien.pinaud@umontpellier.fr

**Mots-clés :** Catalyse, Photopolymérisation, ouverture de cycle, NHC,

## Résumé :

La photopolymérisation est une technologie bien établie au niveau industriel que ce soit pour la réalisation de films réticulés (revêtements, vernis, encres, etc.) ou la fabrication de prototypes par le procédé de stéréolithographie (3D).[1] A l'heure actuelle, celle-ci se base à plus de 90% sur un mécanisme de polymérisation radicalaire qui peut être fortement inhibé par l'oxygène atmosphérique et qui restreint la gamme de polymères accessibles *via* cette technologie. Il y a donc la nécessité de développer de nouvelles méthodes de photopolymérisations qui ne s'appuient pas sur un mécanisme radicalaire.

A cet égard, les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) ont émergés à la fois comme de très bons ligands de catalyseurs organométalliques (Grubbs 2<sup>ème</sup> gen.) et comme catalyseurs organiques efficaces d'un grand nombre de réactions de polymérisation (ouverture de cycle, anionique, par étapes).[2] Ceux-ci sont généralement synthétisés par déprotonation d'un sel d'azolium au moyen d'une base forte, mais leur génération in-situ et « à la demande » à partir de composés thermolabiles a récemment fait l'objet d'une intense recherche.[3] De manière étonnante, la génération de NHCs par un procédé photochimique n'a jamais été décrite.

Ainsi, dans cette contribution, la synthèse de NHCs photolatents ainsi que l'étude de leurs propriétés photochimiques seront présentées.[4] Nous verrons également que ces NHCs photolatents peuvent être employés pour déclencher sous irradiation UV (365 nm) la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (ROMP) de cyclo-oléfines et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters et carbonates cycliques (Figure 1).

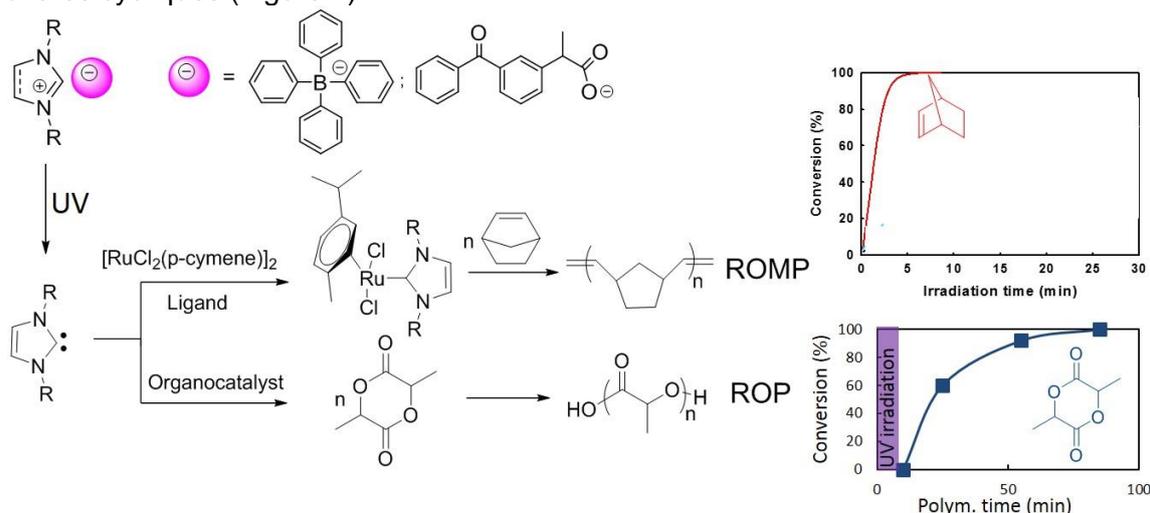


Figure 1. NHCs photolatents pour la ROP du lactide et la ROMP du norbornène déclenchées sous UV.

## Références :

- [1] : J. P. Fouassier, J. Lalevée, J., *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2012  
 [2] : M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2142-2172  
 [3] : S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2466-2479  
 [4] : J. Pinaud, T. K. H. Trinh, D. Sauvanier, E. Placet, S. Songsee, P. Lacroix-Desmazes, J.-M. Becht, B. Tarablsi, J. Lalevée, L. Pichavant, V. Héroguez, A. Chemtob *Chem. A Eur. J.*, 2018, **24** (2), 337-341.

## Matériaux polymériques solides antimicrobiens

Slim Hadiouch <sup>a</sup>, Marc Maresca <sup>b</sup>, Yohann Guillaneuf <sup>a</sup>, Didier Gignes <sup>a</sup>, Catherine Lefay <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, UMR 7273, av. Escadrille Normandie Niemen, case 542, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>b</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, UMR 7313, av. Escadrille Normandie Niemen, case 342, 13397 Marseille Cedex 20, France

\* catherine.lefay@univ-amu.fr

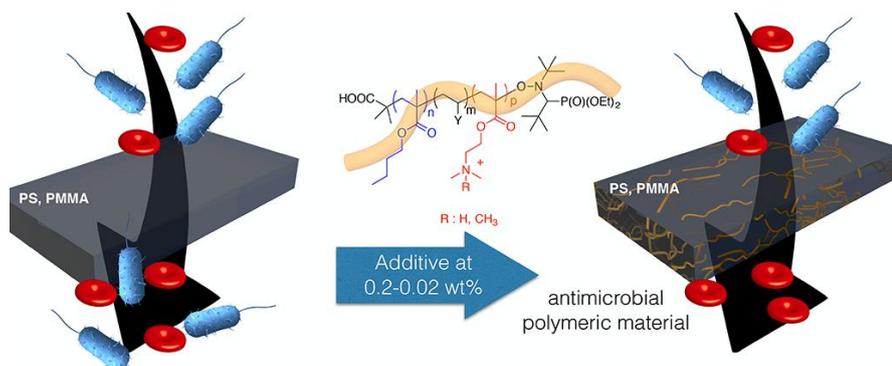
**Mots-clés :** matériaux antimicrobiens ; NMP ; copolymères amphiphiles

### Résumé :

La lutte contre la résistance bactérienne est devenue un enjeu majeur de santé publique. La perte d'efficacité de certains antibiotiques classiques, l'apparition de bactéries multi-résistantes ou encore le développement des maladies nosocomiales dans le milieu hospitalier sont autant de sujets inquiétants qui montrent l'urgence de trouver des matériaux limitant efficacement la prolifération des micro-organismes et ce, sans utiliser d'antibiotiques ou d'agents biocides de faible poids moléculaire (pouvant migrer hors des matériaux).<sup>[1,2]</sup> Les polymères étant utilisés dans de très nombreux domaines de la vie courante, des matériaux polymériques intrinsèquement antimicrobiens pourraient être une solution de choix pour lutter contre les infections.

Dans cet objectif, nous avons préparé par extrusion différents matériaux polymériques solides du type polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle) et polycarbonate rendu antimicrobiens par la dispersion d'une faible quantité de copolymères amphiphiles méthacryliques antimicrobiens préparés au préalable par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP).

Les matériaux ainsi obtenus ont prouvé être actifs contre différentes souches de bactéries et ce malgré le très faible pourcentage en poids de copolymères dispersés dans la matrice.<sup>[3,4]</sup>



*Elaboration de matériaux polymériques solides antimicrobiens par dispersion dans une matrice d'une faible quantité de copolymère amphiphile méthacrylique antimicrobien préparé par NMP*

### Références :

- [1] World health Organization, Ge 408 neva Switzerland, 2014.  
 [2] L. Czaplewski ; R. Bax ; M. Clokie ; M. Dawson ; H. Fairhead ; V. A. Fischetti ; S. Foster ; B. F. Gilmore ; R. E. W. Hancock ; D. Harper ; I. R. Henderson ; K. Hilpert ; B. V. Jones ; A. Kadioglu ; D. Knowles ; S. Olafsdottir ; D. Payne ; S. Projan ; S. Shaunak ; J. Silverman ; C. M. Thomas ; T. J. Trust ; P. Warn ; J. H. Rex, *Lancet Infect. Dis.*, 2016, **16**, 239  
 [3] «Matériau solide organique antibactérien ». D. Gignes ; Y. Guillaneuf ; C. Guillaneuf ; M. Maresca ; C. Ysacco, FR1756390 (2017)  
 [4] B. T. Benkhaled ; S. Hadiouch ; H. Olleik ; J. Perrier ; C. Ysacco ; Y. Guillaneuf ; D. Gignes ; M. Maresca ; C. Lefay, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 3127

# Synthèse de nouveaux poly(ester amide)s bio-sourcés

Nga Nguyen <sup>a</sup>, [Véronique Bennevault](#) <sup>a</sup>, Frédéric Balligand <sup>b</sup>, Philippe Guégan <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UMR-CNRS 8232), Equipe Chimie des polymères, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> Technip France, 89 Avenue de la Grande Armée, 75116 Paris, France

\* philippe.guegan@sorbonne-universite.fr

**Mots-clés :** biomasse, poly(ester amide)s, polycondensation

## Résumé :

Les poly(ester amide)s ont fait l'objet de recherches approfondies ces dernières décennies[1-3]. En effet, ces polymères présentent à la fois l'avantage des polyamides et des polyesters. Les polyesters sont appréciés pour leur faible impact sur l'environnement, grâce à leur biodégradabilité et à la possibilité de les préparer à partir de ressources renouvelables[4-5]. Cependant, leurs propriétés mécaniques ne sont pas toujours suffisantes. Au contraire, les polyamides forment un réseau de liaisons hydrogène entre les fonctions amide leur conférant une densité d'énergie cohésive élevée, ce qui se traduit par des propriétés mécaniques élevées. Toutefois, ils ne sont pas ou peu biodégradables. Les poly(ester amide)s (PEA) sont alors susceptibles de combiner des propriétés de biodégradabilité et des propriétés mécaniques et thermiques élevées.

L'objectif de cette étude a été de synthétiser via un procédé simple et efficace des PEA biosourcés. Les polymères sont obtenus par polycondensation. Les premiers essais ont été réalisés en polycondensant l'acide (Z)-octadéc-9-ènedioïque avec de la 2,2'-bis(2-oxazoline). Les polymères résultants ont présenté des températures de fusion comprises entre 110°C et 120°C. Afin d'augmenter les propriétés thermiques des PEA, un nouveau protocole a été développé. Ce protocole innovant, extrêmement simple et efficace, a consisté à synthétiser des monomères dioldiamides en une seule étape à partir de diacide bio-sourcé contenant de 4 à 18 carbones avec de l'éthanol amine. Bien que l'étude ait été réalisée avec de l'éthanol amine d'origine pétrochimique, de l'éthanol amine bio-sourcé peut être utilisé. Le dioldiamide est ensuite polymérisé avec un diacide. La majorité des polycondensations est réalisée sans solvant et des catalyseurs verts peuvent être utilisés à la place des catalyseurs usuels. Un panel de PEA a ainsi été synthétisé ayant des caractéristiques thermiques variables. La température de fusion élevée obtenue dans le cas du polymère issu de l'acide succinique et de N,N'-bis(2-hydroxyethyl)butanediamide fait que le polycondensat obtenu peut concurrencer des polymères de grande consommation ou des polymères techniques.

## Références :

- [1] : A. Rodriguez-Galan, L. Franco, J. Puiggali, *Polymers* 2011, **3**, 65-99
- [2] : A. C. Fonseca, M. H. Gil, P. N. Simões, *Progress in Polymer Science* 2014, **39**, 1291–1311
- [3] : R. Wang, T. Ren, Y. Bai, Y. Wang, J. Chen, L. Zhang, X. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, **133**, 43446.
- [4] : P-J Roumanet, F. Laflèche, N. Jarroux, Y. Raoul, S. Claude, P. Guégan, *Eur. Polym. J.* 2013, **49**, 813.
- [5] : L. Goujard, P-J Roumanet, B. Barea, Y. Raoul, F. Ziarelli, J. Le Petit, N. Jarroux, E. Ferre, P. Guégan, *J. Polym. Environ.* 2016, **24**, 64.

# SMART POLYMER COATINGS WITH THERMOREVERSIBLE PROPERTIES: TOWARDS CONTROLLED REVERSIBLE ADHESION

Madeline Vauthier<sup>a</sup>, Loic Jierry<sup>b</sup>, Vincent Roucoules<sup>a</sup>, Florence Bally-Le Gall<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR-CNRS/UHA, Mulhouse, France

<sup>b</sup> Institut Charles Sadron, CNRS, Strasbourg, France

\* florence.bally-le-gall@uha.fr

**Mots-clés** : plasma polymerization, functional thin films, smart interfaces, surface functionalization

## Résumé :

Stimuli-responsive materials have properties that depend on the environment in which they are used. In most cases, the material itself is formulated to react to the corresponding stimulus. However, many phenomena occur at the surface of the material.

In this context, our group works on stimuli-responsive surfaces based on plasma polymer thin films whose properties vary according to their environment. More precisely, the aim of this study is the investigation of the reactivity of functional coatings fabricated by plasma polymerization, a solvent-free vapor phase process, and subsequent surface post-modification. The smart polymer films are designed to react via Diels-Alder chemistry, a thermoreversible reaction, which make them responsive to a temperature change. This [4+2] cycloaddition between a diene and a dienophile has been mainly studied in solution or in bulk material.

In this work, the Diels-Alder reaction has been investigated onto plasma polymers, which can be deposited on any material (nature, geometry). Experimentally, poly(maleic anhydride) was first deposited on various types of substrates by plasma polymerization.<sup>1</sup> Then, an aminolysis reaction, performed in vapor phase, enabled the grafting of diene- or dienophile-terminated compounds onto the functional plasma polymer.<sup>2</sup> The chemical and physico-chemical properties of these functional coatings were thoroughly characterized by several surface analysis techniques (PM-IRRAS, XPS, contact angle measurements, AFM). Then, interfacial reactivity regarding Diels-Alder reaction was investigated at different scales, from a microscopic to a macroscopic level. Via an appropriate functionalization of the AFM tip, it was possible to quantify the adhesion force between two surfaces functionalized with diene and dienophile groups. This microscopic quantification could be correlated to macroscopic measurements performed by conventional peeling tests.

Of course, the reversibility of this reaction was also investigated and outstanding results have been obtained without any alteration of the functional polymer coating even after five Diels-Alder / retro-Diels-Alder cycles. The development of such functional polymer coatings with thermoreversible properties is, among others, a promising milestone for innovative, controlled reversible adhesion properties.

## Références :

- [1] F. Siffer,, A. Ponche, P. Fioux, J. Schultz, V. Roucoules, *A chemometric investigation of the effect of the process parameters during maleic anhydride pulsed plasma polymerization*, *Analytica Chimica Acta*, 2005, **539**, 289-299.
- [2] A. Airoudj, G. Schrodj, M-F, Vallat, P. Fioux, V. Roucoules, *Influence of plasma duty cycle during plasma polymerization in adhesive bonding*, *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 2011, **31**(6), 498-506.
- [3] M. Vauthier, L. Jierry, F. Boulmedais, J. C. Oliveira, F.A. Kathryn Clancy,1,2 C. Simet,V. Roucoules,F Bally-Le Gall, *Control of Interfacial Diels-Alder Reactivity by Tuning the Plasma Polymer Properties*, *Langmuir*, 2018, accepted.

## « COLORED » MULTI-STIMULI RESPONSIVE HYDROGELS

Patrice Woisel,<sup>1\*</sup> Khaled Belal,<sup>1</sup> François Stoffelbach,<sup>2</sup> Joel Lyskawa,<sup>1</sup> Lieselot De Smet,<sup>1,3</sup> Richard Hoogenboom,<sup>3</sup> Victor De la Rosa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Univ. Lille, CNRS, INRA, ENSCL, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

<sup>2</sup> Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 4 Place Jussieu, 75252 Paris cedex 5, France

<sup>3</sup> Supramolecular Chemistry Group, Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University, Belgium

\* patrice.woisel@ensc-lille.fr

**Mots-clés :** hydrogels, supramolecular chemistry, programmable swelling, memory function

### Résumé :

Controlled deformation processes are ubiquitous both in biological systems and materials science. For example, muscles may undergo expansion or contraction as a result of an external physiological stimuli. Similarly, synthetic smart polymer gels, capable of swelling or deswelling in response to various physical and/or chemical stimuli, have been developed during the last decades. Complexes fabricated from the electron deficient cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) (CBPQT<sup>4+</sup>) and electron-rich guests have become one of the most important building blocks for the synthesis of colored self-assembled architectures.<sup>1</sup> Here, we report on the successful engineering of new multi-stimuli responsive macromolecular hydrogels featuring CBPQT<sup>4+</sup> based complexes. More particularly, we have exploited these colored CBPQT<sup>4+</sup> based interactions to i) control the swelling/shrinking processes of materials by applying different stimuli (T, V, competitive macromolecules)<sup>2</sup> i) to impart both thermal and temporary memory function to hydrogels<sup>3</sup> and iii) to develop polymeric hydrogel systems capable of swelling *via* a supramolecular transmission. An important practical aspect of these new functional materials is that all relevant phenomena (swelling/shrinking processes, memory function) have an associated visible readout.

### Références :

[1] Odell, B.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J., *Angew. Chem. Int.* **1988**, 27, 1547.

[2] Sambe, L.; de La Rosa, V. R.; Belal, K.; Stoffelbach, F.; Lyskawa, J.; Delattre, F.; Bria, M.; Cooke, G.; Hoogenboom, R.; Woisel, P., *Angew. Chem. Int.* **2014**, 53, 5044 (cover picture)

[3] K. Belal, F. Stoffelbach, J. Lyskawa, M. Fumagalli, D. Hourdet, A. Marcellan, L. D. Smet, L. De Smet, V. R. De la rosa, G. Cooke, R. Hoogenboom, P. Woisel, *Angew. Chem. Int.* **2016**, 55, 13974.

# Spectrométrie de Masse des Polymères Numériques

Laurence Charles

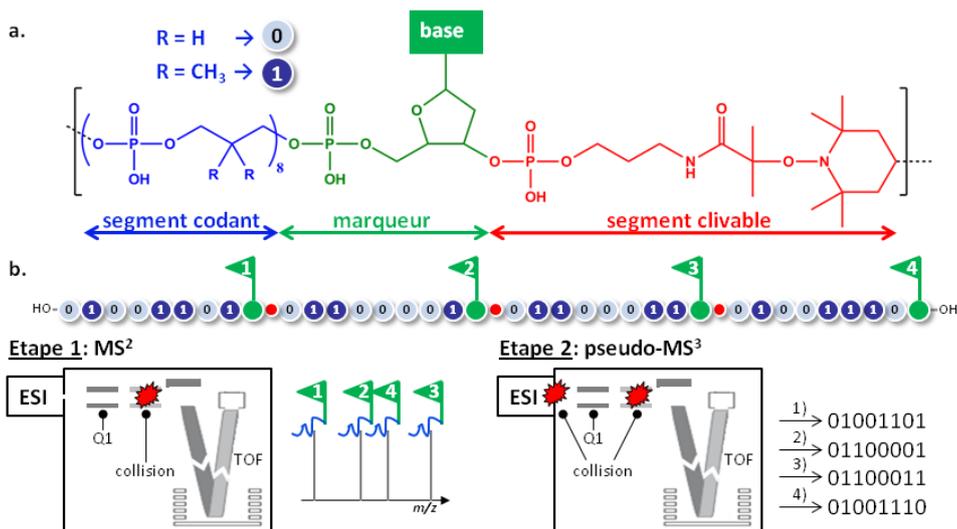
Aix Marseille Université, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, Marseille, France

laurence.charles@univ-amu.fr

**Mots-clés :** Spectrométrie de masse ; Polymères à séquence contrôlée ; Séquençage

## Résumé :

Les polymères encodés sont une nouvelle classe de macromolécules synthétisées par des approches multi-étapes qui permettent de contrôler précisément l'enchaînement des co-monomères dans les chaînes formées.<sup>[1]</sup> Les co-monomères peuvent donc être utilisés comme un alphabet pour écrire un message moléculaire, à l'instar du patrimoine génétique codé dans des brins d'ADN grâce aux bases A, T, G, C. La densité de stockage offerte par ces polymères synthétiques ouvre des perspectives technologiques intéressantes dans des domaines tels que l'archivage de données ou la lutte anti-contrefaçon.<sup>[2]</sup> Cependant, si de nombreux types de polymères peuvent être préparés avec une séquence parfaitement contrôlée,<sup>[3-6]</sup> la lisibilité de l'information qu'ils contiennent reste variable en fonction de la technique choisie. La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) reste à ce jour la méthode la plus efficace pour séquencer des polymères, mais la complexité des spectres obtenus dépend essentiellement des groupements chimiques constituant le squelette polymérique. En effet, le nombre de réactions de dissociation que subit une macromolécule dépend essentiellement de la réactivité de ses liaisons chimiques qui, si elle est trop forte, entraîne la dilution du signal sur un nombre trop élevé de signaux. Dans ce contexte, simplifier le séquençage des polymères encodés revient à optimiser leur structure pour contrôler leur fragmentation. Ce concept de "design assisté par MS/MS" a été mis en œuvre dans des polymères numériques de type poly(phosphodiester) conçus pour se fragmenter en deux temps. Dans ces polymères, les liaisons N-O-C incorporées entre chaque octet (8 monomères codés) d'information se brisent prioritairement en MS<sup>2</sup> et la chaîne se casse en une série d'octets, chacun portant un marqueur spécifique permettant d'identifier sa localisation originale. Chaque octet est ensuite séquencé individuellement par MS<sup>3</sup> et la séquence complète du polymère peut être reconstruite. Ces fragmentations en série permettent une couverture totale de la séquence, c'est-à-dire une lecture fiable de l'intégralité de l'information codée.<sup>[7]</sup>



a) Design structural des poly(phosphodiester)s facilitant leur b) séquençage pseudo-MS<sup>3</sup>

## Références :

- [1] J.-F. Lutz ; M. Ouchi ; D.R. Liu ; M. Sawamoto, *Science*, 2013, **341**, 1238149.
- [2] H. Colquhoun ; J.-F. Lutz, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 455-456.
- [3] A. Al Ouahabi ; L. Charles ; J.-F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 5629-5635.
- [4] R.K. Roy ; A. Meszynska ; C. Laure ; L. Charles ; C. Verchin ; J.-F. Lutz, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7237.
- [5] U.S. Gunay ; B.E. Petit ; D. Karamessini ; A. Al Ouahabi ; J.-A. Amalian ; C. Chendo ; M. Bouquey ; D. Gignes ; L. Charles ; J.-F. Lutz, *Chem*, 2016, **1**, 114-126.
- [6] G. Cavallo ; A. Al Ouahabi, L. Oswald ; L. Charles ; J.-F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9417-9420.
- [7] A. Al Ouahabi ; J.-A. Amalian, L. Charles ; J.-F. Lutz, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 967.

# Copolymères poly(ester)-poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle) : synthèse et cinétique de dégradation hydrolytique

Qingyi Xie <sup>a</sup>, Chunfeng Ma <sup>a</sup>, Guangzhao Zhang <sup>a</sup>, Christine Bressy <sup>\*b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Materials Science and Engineering, SCUT, Guangzhou 510640, P. R. China

<sup>b</sup> Université de Toulon, Laboratoire MAPIEM, EA 4323, 83957 La Garde, France

\* christine.bressy@univ-tln.fr

**Mots-clés :** polyester, hydrolyse, dégradation, méthacrylate de tri-alkylsilyle, revêtement

## Résumé :

Au contact de l'eau de mer, les surfaces immergées sont rapidement colonisées par des organismes vivants. Ce phénomène naturel communément appelé "biofouling" est problématique pour de nombreux secteurs d'activités dont l'industrie navale. Il est notamment responsable de l'augmentation de la traînée hydrodynamique des navires entraînant une surconsommation en carburant [1]. Pendant de nombreuses années, les peintures dites autopolisantes à base de poly(méthacrylate de tri-butylétain) ont connu un fort succès grâce à son efficacité durable (5 ans) et son moindre coût. La matrice de ces peintures était constituée de chaînes polymères hydrolysables permettant une érosion contrôlée du revêtement et la libération constante de tri-butylétain sous forme d'oxydes. Cependant, la présence de ces peintures sur les coques de bateaux a été interdite en 2008 dans le monde entier pour leurs effets néfastes sur les organismes non visés [2]. Parmi les nombreuses alternatives proposées, les copolymères à base de méthacrylate de tri-alkylsilyle sont de bons candidats en tant que polymères hydrolysables en milieu marin. Les vitesses d'hydrolyse et d'érosion de ces copolymères dans l'eau de mer dépendent de la nature des groupes alkyles, de leur architecture (copolymères statistiques, à blocs), et de leur masse molaire [3, 4].

Dans cette étude, une nouvelle approche de revêtement autopolisant est proposée en combinant l'hydrolyse des fonctions esters de tri-alkylsilyle latérales à une dégradation de la chaîne principale de la matrice polymère. Pour atteindre cet objectif, plusieurs copolymères statistiques ont été synthétisés par polymérisation radicalaire par ouverture de cycle (R-ROP) à partir du 2-méthylène-1,3-dioxépane (MDO) et de différents méthacrylates silylés (Figure). Les différents coefficients de réactivité ont été estimés ainsi que l'effet des unités monomères silylées sur la cinétique de dégradation de la chaîne principale dans l'eau de mer [5]. Les résultats mettent en évidence que la vitesse de dégradation des copolymères au cours de l'immersion ainsi que l'hydrophilie des films et leur absorption d'eau dépendent de la nature des groupes alkyles des fonctions esters de tri-alkylsilyle latérales. Les copolymères à base de MATM2 et de TBSiMA présentent une chute significative de leur masse molaire (de l'ordre de 86-90%) après immersion dans de l'eau de mer à température ambiante pendant 7 semaines alors que le copolymère à base de TIPSiMA ne se dégrade pas.

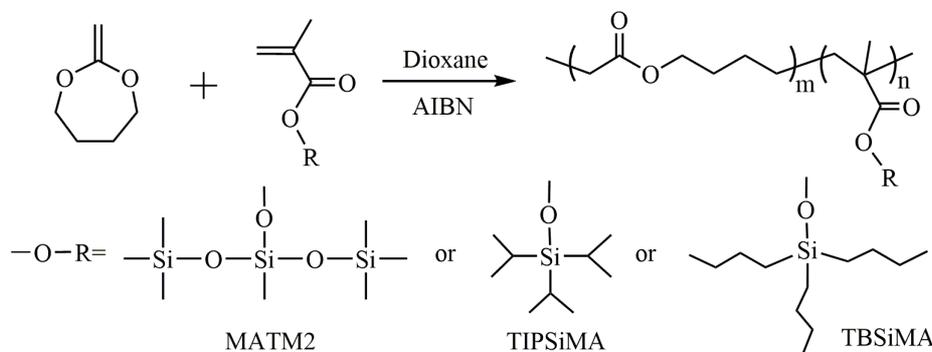


Schéma de synthèse des copolymères statistiques à base de monomères silylés et de 2-méthylène-1,3-dioxépane (MDO)

## Références :

- [1] M. P. Schultz; J. A. Bendick; E. R. Holm; W. M. Hertel, *Biofouling*, 2011, **27**, 87-98.
- [2] M. Lejars; A. Margailan; C. Bressy, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4347-4390.
- [3] M. Lejars, A. Margailan; C. Bressy, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 2109-2117.
- [4] C. Bressy, M. N. Nguyen, B. Tanguy, V. G. Ngo and A. Margailan, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1260-1268.
- [5] Q. Xie; C. Ma; G. Zhang; C. Bressy, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 1448-1454.

## Microgels magnétiques thermosensibles: étude structurale par diffusion des neutrons

Olivier Sandre<sup>a\*</sup>, Gauvin Hemery<sup>a</sup>, Annie Brûlet<sup>b</sup>,  
Garbiñe Aguirre Ugarte<sup>c</sup>, Laurent Billon<sup>c</sup>, Elise Deniau-Lejeune<sup>\*c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, CNRS / Univ. Bordeaux / Bordeaux INP, Pessac, France

<sup>b</sup> Laboratoire Léon Brillouin, CNRS / CEA-Saclay, Saclay, France

<sup>c</sup> IPREM, Equipe de Physique et Chimie des Polymères, CNRS / Université de Pau & Pays Adour, Pau, France

\* olivier.sandre@enscbp.fr, elise.deniau@univ-pau.fr

**Mots-clés :** microgels thermosensibles, nanoparticules magnétiques, diffusion des neutrons

### Résumé :

L'équipe PCCP de l'IPREM a développé des microgels thermosensibles à base d'oligo(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (OEGMA), de di(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MEO<sub>2</sub>MA) et d'acide méthacrylique (MAA) : la modulation des fractions d'OEGMA et MEO<sub>2</sub>MA permet d'ajuster la température de transition, et le MAA introduit à la fois la sensibilité au pH et la capacité de charger ces microgels de P(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA-co-MAA) en nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques (NPM) [1]. La réticulation est réalisée avec l'un des composés suivants: éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), oligo(éthylène glycol) diacrylate (OEGDA) ou N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA). Du fait de leurs différentes réactivité testées en RMN du proton, trois structures des microgels sont prévues [2], selon que la distribution des nœuds de réticulation est homogène (OEGDA), plus dense au cœur (EGDMA) ou plus dense à la périphérie (MBA). L'étude sur le spectromètre de diffusion des neutrons aux petits angles PAXY met en évidence ces différences structurales grâce à un ajustement des courbes à différentes températures par un modèle de microgel cœur-couronne [3]. Par ailleurs en jouant sur le pH, on peut aisément doper ces microgels à différentes taux (de 5% à 25%) par des NPM de ~10 nm de diamètre, présentant de bonnes propriétés d'hyperthermie magnétique [4]. On a ainsi pu suivre *in situ* l'effet de l'application sur ces microgels magnétiques d'un champ magnétique alternatif (10 kA/m à 755 kHz) à la fois par l'évolution de leur rayon hydrodynamique, mesurée par rétrodiffusion laser [5, 6], et par leur rayon de giration, mesuré sur le spectromètre à très petits angles du LLB (TPA).

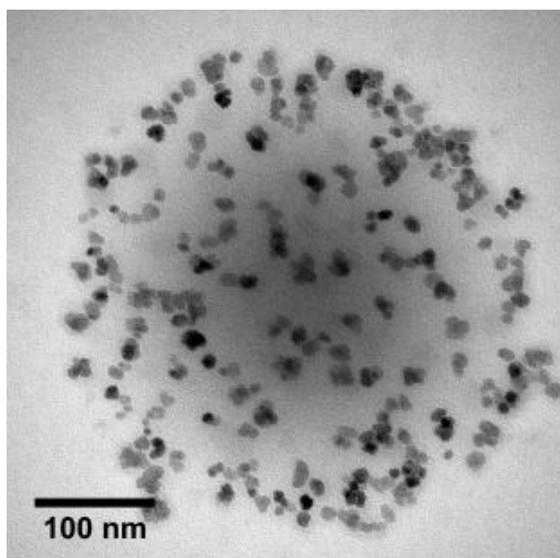


Image par microscopie électronique à transmission d'un microgel dopé en nanoparticules magnétiques (~10 nm)

### Références :

- [1] M Boullaras, E. Gombart, J-F. Tranchant, L. Billon, M. Save, *Macromol. Rapid Commun.* 2015, **36**, 79-83
- [2] M. Boullaras, E. Deniau-Lejeune, V. Alard, J-F. Tranchant, L. Billon, M. Save, *Polym. Chem* 2016 **7**, 350-363
- [3] I. Berndt, J. S. Pedersen, W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.* 2005 **127**, 9372-9373
- [4] G. Hemery, A. C. Keyes Jr., E. Garaio, I. Rodrigo, J. A. Garcia, F. Plazaola, E. Garanger, O. Sandre, *Inorg. Chem.* 2017 **56**, 8232-8243
- [4] G. Hemery, E. Garanger, S. Lecommandoux, A. Wong, E. Gillies, B. Pedrono, T. Bayle, D. Jacob, O. Sandre, *J. Phys. D.* 2015 **48**, 494001
- [5] B. Fan, J. F. Trant, G. Hemery Gauvin, O. Sandre, E. R. Gillies, *Chem. Comm.* 2017 **53**, 12068-12071

# La magie du procédé PISA sur la formulation des glyco-nanostructures à morphologies avancées

Khalid Ferji <sup>a</sup>, Jean-Luc Six <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Lorraine, LCPM, UMR-CNRS 7375, 1 rue Grandville BP20451 54000 NANCY, France

\* khalid.ferji@univ-lorraine.fr

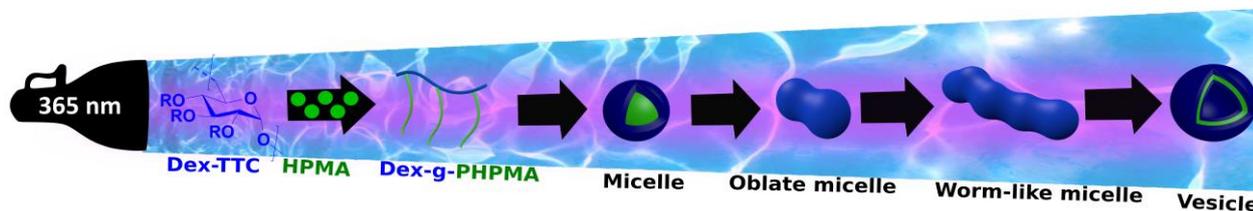
**Mots-clés :** Auto-assemblage, copolymères amphiphiles, polysaccharide, PISA, polymérisation RAFT photo-amorcée.

## Résumé :

Les nanostructures obtenues par auto-assemblage de copolymères amphiphiles (CPA) sont pertinentes pour la nanomédecine puisqu'elles sont utilisées comme système de délivrance de médicaments. Les nanostructures de morphologie vésiculaire sont particulièrement intéressantes étant donné leur morphologie inter-compartmentale qui permet une encapsulation simultanée de médicaments hydrophiles et hydrophobes.

Pendant de nombreuses décennies, les nanostructures recouvertes de poly(oxyde d'éthylène) PEO ont été considérées comme des "supers" nanomatériaux approuvés par la FDA. Cependant, de nombreux rapports décrivent la non-immunogénicité du PEO. Grâce à leur biodégradabilité et leur immunogénicité, les polysaccharides neutres tel que le dextrane constituent, quant à eux, une véritable alternative au PEO. Cependant, contrairement aux CPA à base de PEO qui peuvent facilement s'auto-assembler sous une large gamme de morphologies, seules des micelles sphériques et des nanoparticules solides ont été fréquemment rapportées [1, 2] dans le cas des glycopolymères amphiphiles (GPA). Les GPA associent des polysaccharides hydrophiles et des polymères hydrophobes. Cette limitation est attribuée aux techniques classiques d'auto-assemblage actuellement utilisées qui favorisent la formation d'agrégats cinétiquement gelés.

Afin de combler le manque des GPA en termes d'auto-assemblage, une stratégie émergente en une étape nommée PISA (Polymerisation-Induisant l'auto-assemblage), a été utilisée dans le présent travail pour concevoir facilement des GPA bien définis et étudier leur auto-assemblage de manière reproductible. Pour cela, un système modèle composé de méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HPMA) et d'un agent de transfert de chaîne macromoléculaire photo-sensible dérivé du dextran (Dex-TTC) a été utilisé afin de démontrer la capacité de la méthode PISA à produire de nouvelles nanostructures à base de GPA présentant des morphologies d'ordre supérieur qui n'avaient pas encore été décrites avec les GPA [3]. La caractérisation des nano-objets obtenus par diffusion de la lumière (DLS), microscope électronique à transmission (MET) et par microscope à force atomique (AFM) a permis de mettre en évidence la présence d'une dépendance entre les paramètres structuraux des GPA formés *in situ* et les morphologies observées.



Formulation d'une large gamme de glyco-nanostructures avec des morphologies avancées en utilisant le procédé PISA en milieux aqueux.

## Références :

- [1] : K. Ferji ; C. Nouvel; J. Babin; M.-H. Li; C. Gaillard; E. Nicol; C. Chassenieux; J.-L. Six., ACS Macro Lett. 2015, **4**, 1119.  
 [2] : K. Poltorak; A. Durand; M. Leonard ; J.-L. Six; C. Nouvel, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 2015, **483**, 8.  
 [3] : K. Ferji ; P. Venturini ; F. Cleymand ; C. Chassenieux ; J.-L. Six ; Polymer Chemistry 2018, **9**, 2868.

# Un regard microscopique sur le septième continent

A. ter Halle

Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), UMR CNRS  
5623, Université Toulouse III - Paul Sabatier  
Bâtiment 2R1, 3<sup>ème</sup> étage, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France

\* ter-halle@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** photodégradation, pollution, microplastiques, nanoplastiques

## Résumé :

L'accumulation de débris de plastique dans le milieu marin est devenue une grande préoccupation environnementale. La communauté scientifique constate qu'avec l'état actuel de nos connaissances nous ne sommes pas en mesure d'en évaluer l'impact à venir sur les écosystèmes.

Les expéditions 7<sup>ème</sup> continent ont pour objectif de mobiliser l'opinion publique sur l'étendue de la pollution par les plastiques dans les océans et d'acquérir des données scientifiques. Ces expéditions se concentrent sur la pollution de plastique en milieu hauturier qui est encore très peu étudiée. En 2014 et 2015 le gyre de l'océan Atlantique Nord a été exploré. L'équipage est formé de dix personnes aux compétences variées et complémentaires (4 marins, 1 médecin, 4 scientifiques et 1 caméraman). Le bateau a sillonné près de 2500 kilomètres en haute mer pour des prélèvements et des mesures dans la zone d'accumulation.

Le principe de cette campagne consiste à effectuer des observations et collecter des échantillons qui sont ensuite analysés en laboratoire. Le volet scientifique propose une approche pluridisciplinaire qui rassemble des compétences en océanographie, en biologie et en chimie. La fragmentation des débris de plastique conduit à des particules micrométriques et nanométriques qui sont encore difficiles à caractériser dans le milieu naturel<sup>1-3</sup>.



Filet manta tiré par le Guyavoile dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord Juin 2015

## Références :

1. ter Halle, A.; Ladirat, L.; Gendre, X.; Goudouneche, D.; Pusineri, C.; Routaboul, C.; Tenailleau, C.; Duployer, B.; Perez, E., **2016**. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5668-5675.
2. Ter Halle, A.; Ladirat, L.; Martignac, M.; Mingotaud, A. F.; Boyron, O.; Perez, E., **2017**. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environ. Pollut.* 227, 167-174.
3. Ter Halle, A.; Jeanneau, L.; Martignac, M.; Jarde, E.; Pedrono, B.; Brach, L.; Gigault, J., **2017**. Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13689-13697.

# Nanocellulose et design de matériaux fonctionnels et biomimétiques

Laurent HEUX

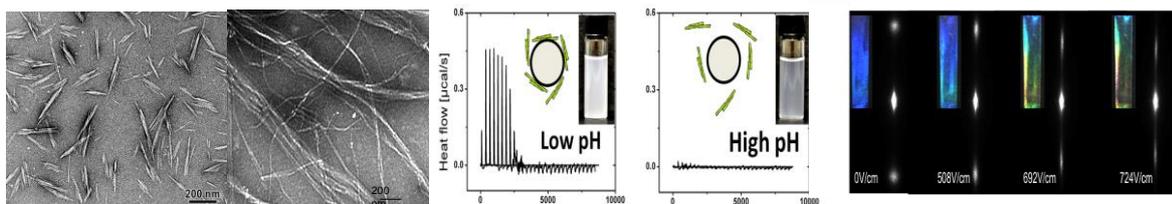
<sup>a</sup> CERMAV-CNRS CS 40700 Grenoble Cedex 9

\* laurent.heux@cermav.cnrs.fr

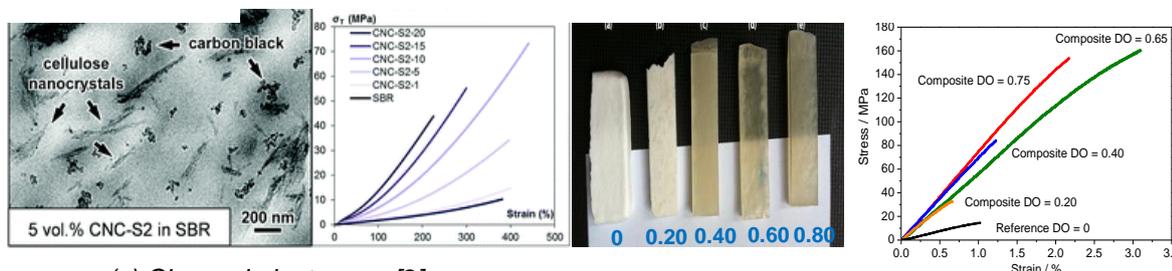
**Mots-clés :** Chimie de surface, Colloïdes, Cristaux liquides, Nanocomposites, Biomimétisme,

## Résumé :

Ce qu'il est convenu d'appeler maintenant les nanocelluloses regroupe des objets nanométriques très anisotropes obtenus à partir de fibres de cellulose (coton, bois, etc....) soit par hydrolyse acide et obtenir ainsi des nanocristaux de cellulose ou CNC (Figure 1a) ou par homogénéisation mécanique conduisant à des objets fins et enchevêtrés appelés Nano ou Microfibrilles de cellulose (MFC/NFC, Figure 1b). Les recherches, mais aussi les applications de ces objets biosourcés se sont considérablement développées, attestées par un nombre de publications et de brevets en très forte croissance. Ces objets naturels présentent des caractéristiques intrinsèques très intéressantes comme une très grande rigidité (module longitudinal > 120 GPa), une très forte anisométrie, une chiralité s'exprimant à l'échelle colloïdale sous forme de cristaux liquides cholestériques. La cellulose est en revanche très hydrophile, non processable et soluble dans un nombre très limité de solvant, ce qui limite ses applications et complexifie la chimie de modification, les réactions étant dans la très grande majorité des cas en phase hétérogène.



(a) Nanocristaux [1] (b) Nanofibrilles [1] (e) Decorated liposomes [4] (f) Cholesteric unwinding [5]



(c) Charged elastomers [2]

(d) All cellulose nanocomposite [3]

Nous avons développé au CERMAV un panel de techniques de caractérisation structurales combinant Microscopie Electronique en Transmission, Diffraction de Rayons X et RMN du solide permettant une description détaillée de la topochimie de ces nanocelluloses [1]. Nous illustrerons l'intérêt de ces modifications dans deux cas où la chimie a été effectuée en milieu sec, pour des applications en élastomères chargés (coll. Michelin) [2], ou en milieu aqueux pour l'élaboration de matériaux nanocomposites entièrement biosourcés (coll. Solvay) [3]. Nous avons également développé au cours de ces dernières années des approches biomimétiques en s'inspirant des structures naturelles dont les propriétés sont liées à un arrangement particulièrement astucieux de briques élémentaires relativement simples. Nous montrerons comment en tirant partie des propriétés d'auto-organisation de ces matériaux il est possible d'obtenir des structurations proches de celles observées dans la nature et présentant des propriétés que l'on peut moduler, mécaniques comme dans le cas de vésicules lipidiques décorées par de la cellulose [4] ou optiques dans l'exemple de cristaux liquides cholestériques de nanobâtonnets de cellulose que l'on peut orienter sous champ électrique [5].

## Références :

- [1] Leguy J., Nishiyama Y., Jean B. & Heux L. . " **ACS Sustainable chemistry** in press (2018)
- [2] Fumagalli, M Berriot, J. Gaudemar, B., Putaux, Boisseau, S. & Heux, L. **Soft matter**, 14, 2638-2648 (2018).
- [3] A. Codou, N. Guigo, L. Heux N. Sbirrazzuoli **Composites Science and Technology** 117 54-61 (2015)
- [4] Navon, Y., Radavidson, H., Putaux, J. L., Jean, B., & Heux, L **Biomacromolecules**, 18(9), 2918-2927. (2017)
- [5] Frka-Petesic, B., Radavidson, H., Jean, B., & Heux, L. **Advanced Materials**, 29(11) (2017).

# MIXED AD LAYERS OF POLY(LYSINE)-BASED COPOLYMERS TO DYNAMICALLY CONTROL CELL ADHESION/MIGRATION.

E. Marie<sup>a</sup>, L. Hespel<sup>a</sup>, F. Dalier<sup>a</sup>, C. Tribet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure, PSL Research University, Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, 75005 Paris, France;

\* emmanuelle.marie@ens.fr

**Mots-clés : brosses de polymères, polymères stimulables, adhésion cellulaire**

## Résumé :

Current challenges in tissue engineering and cell biology often require control over when and where cells can attach, migrate, or proliferate. In addition, it's highly desirable to allow a dynamic control of the cell-substrate interactions; to this aim, surface properties of the substrate should be switchable by localized non toxic stimuli. In this context, stimuli responsive polymer brushes are exiting tools although highly demanding surface chemistry is often required.

We explore here a straightforward method to functionalize anionic surfaces with controlled densities of diverse polymer grafts and applied it to modulate specific and non-specific adhesion/deadhesion patterns of mammalian cells via stimuli-triggered properties. It relies on tight spontaneous adsorption of comb-like polycationic derivatives of poly(Lysine) (PLL). We studied PLL grafted with either polyethylene oxide (PEO) reactive strands [1], or temperature-responsive ones (poly(N-isopropylacrylamide) strands, PNIPAM)[2-5]. Surface properties have been carefully analyzed by AFM, quartz crystal microbalance, and particle capture experiments. Both nonspecific and specific interactions have been considered. Examples of applications on the thermal control of capture of particles [2, 5], dynamic modulation of cell adhesion/migration [3], and kinetics of coagulation [4] will be discussed.

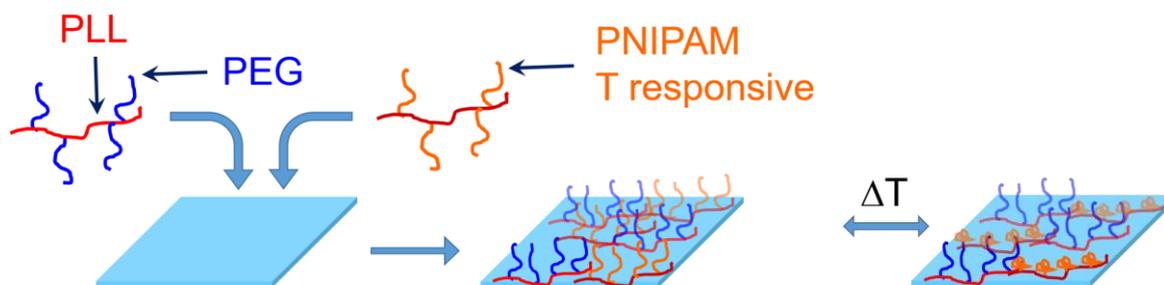


Figure 1: Examples of mixed brush based on PLL-PEG and thermo-responsive PLL-NIPAM

## Références :

- [1]. S. F. M. van Dongen, P. Maiuri, E. Marie, C. Tribet, M. Piel, *Advanced Materials*, 2013, **25(12)**, 1687–16911
- [2]. F. Dalier, F. Eghiaian, S. Scheuring, E. Marie, C. Tribet, *Biomacromolecules*, 2016, **17(5)**, 1727-1736.
- [3]. F. Dalier, G. V. Dubacheva, M. Coniel, D. Zanchi, , A. Galtayries, M. Piel, E. Marie, C. Tribet, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10 (3)**, 2253–2258.
- [4]. J. Malinge, F. Mousseau, D. Zanchi, G. Brun, C. Tribet, E.; Marie, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **461(1)**, 50-55.
- [5]. G. Boniello, C. Tribet, E. Marie, V. Croquette, D. Zanchi *Physical Review E*, 2018, **E 97**, 012609.

# Greffage de polymères bioactifs à architectures variées pour préparer des surfaces antibactériennes et biocompatibles

Céline Falentin-Daudré<sup>\*a</sup>, H. Chouirfa<sup>a</sup>, Véronique Migonney<sup>a</sup>

<sup>a</sup> LBPS/CSPBAT, UMR CNRS 7244, Institut Galilée, Université Paris 13 Sorbonne Paris Cité, 99 avenue JB Clément 93430- Villetaneuse.

falentin-daudre@univ-paris13.fr

**Mots-clés :** Titane, greffage, bioactifs, polymères

## Résumé :

Le titane est largement utilisé dans les implants orthopédiques pour son excellente résistance à la corrosion et sa biocompatibilité.<sup>[1]</sup> Néanmoins, malgré des règles d'hygiène très strictes, 1.5% des prothèses implantées sont encore sujettes à des infections bactériennes. C'est la raison pour laquelle une modification chimique des surfaces de titane pour leur conférer des propriétés fonctionnelles souhaitables est nécessaire. Les polymères bioactifs tels que le poly(styrène sulfonate de sodium) (polyNaSS) ont de bonnes propriétés antibactériennes et peuvent également améliorer les propriétés d'ostéointégration.<sup>[2-8]</sup> Dans ce contexte, nous avons développé le greffage du polyNaSS sur des surfaces de titane (Ti) (**Figure 1**) en utilisant trois méthodes différentes afin d'étudier l'influence de l'architecture du polymère greffé sur la réponse biologique.<sup>[2-8]</sup> Deux d'entre elles sont des techniques directes (Grafting From) qui permettent de greffer le polymère directement sur la surface en utilisant soit une source de chaleur soit des irradiations UV.<sup>[2-5]</sup> La troisième technique est une méthode indirecte (Grafting To) qui nécessite l'utilisation d'une molécule d'ancrage sur laquelle est fixé le polymère bioactif (polyNaSS) préalablement synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer).<sup>[6-8]</sup> L'avantage de cette troisième méthode est la possibilité de greffer des polymères à architecture contrôlée sur des surfaces de titane et de pouvoir étudier l'influence de la longueur des chaînes sur la réponse biologique.<sup>[7-8]</sup> Les résultats de cette étude ont confirmé l'importance des groupements fonctionnels sulfonates sur les réponses biologiques, quelle que soit la méthode de greffage utilisée.<sup>[6-8]</sup> De plus, les résultats ont montré que l'architecture et la distribution des polyNaSS greffés sur les surfaces de titane avaient une influence importante sur la réponse de l'inhibition bactérienne.<sup>[7-8]</sup>

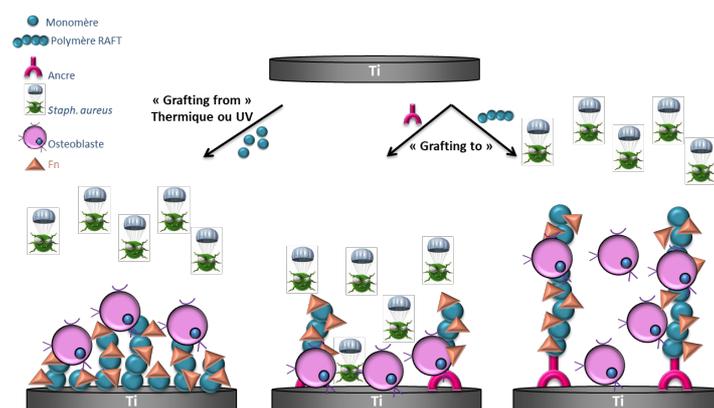


Figure 1 : Différentes techniques de greffage de polymères bioactifs sur des surfaces de titane

## Références :

- [1] : M. Klabunde Windler, Titanium in medicine. Berlin: Springer, 2001, 703.
- [2] : V. Migonney ; G. Helary ; F. Noirclère, Brevet WO/2007/141460, 2006.
- [3] : C. Falentin-Daudré ; V. Migonney ; H. Chouirfa ; JS. Baumann, Brevet WO/2017/025519, 2016.
- [4] : H. Chouirfa ; V. Migonney ; C. Falentin-Daudré C.\*, *RCS Advances*, 2016, **6**, 13766.
- [5] : G. Amokrane ; A. Hocini ; K. Ameyama ; G. Dirras ; V. Migonney ; C. Falentin-Daudré\*, *IRBM*, 2017, **38**, 190.
- [6] : H. Chouirfa ; D. M. Evans ; D.G.C. Castner ; P. Bean ; D. Mercier ; A. Galtayries ; C. Falentin-Daudré ; V. Migonney, *Biointerphases*, 2017, **12**, 02C418.
- [7] : H. Chouirfa ; D. M. Evans ; P. Bean ; A. Saleh-Mghir ; A.-C. Cremieux ; D.G.C. Castner ; C. Falentin-Daudré ; V. Migonney, *ACS Applied Materials & Interface*, 2018, **10** (2), 1480.
- [8] : H. Chouirfa ; H. Bouloussa ; V. Migonney ; C. Falentin-Daudré\*, *Acta Biomaterialia*, 2018, en révision.

# ANION-REACTIVE IMIDAZOLIUM-BASED PILS AND RELATED SELF-ASSEMBLED BLOCK COPOLYMERS AS PRECURSORS OF POLY NHCS FOR A USE IN CATALYSIS

Anne-Laure Wirotius,<sup>a,b</sup> Romain Lambert,<sup>a,b</sup> Joan Vignolle<sup>a,b</sup> and Daniel Taton<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex, France

<sup>b</sup>Université de Bordeaux, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, IPB-ENSCBP, F-33607 Pessac Cedex, France

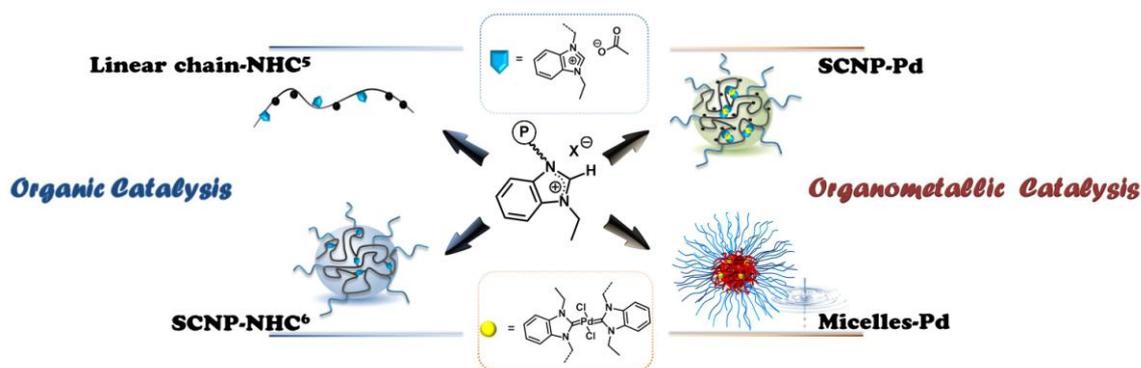
awirotius@enscbp.fr

**Mots-clés :** N-Heterocyclic carbenes, Organometallic catalysis, RAFT, Water, Micelles

## Résumé :

Polymeric versions of molecular ionic liquids (IIs), namely, poly(ionic liquid)s or polymerized ionic liquids, abbreviated as PILs, have attracted a great deal of attention as a new class of polyelectrolytes in the past two decades in particular for their use in catalysis [1-4]. First part of this work consisted in the study of imidazolium acetate based PIL as NHC precursor for organocatalysis. This strategy was implemented on two different architectures, linear [5] –and folded [6]- statistical copolymers used for the organocatalyzed benzoin condensation, cyanosilylation and transesterification reactions.

Based on this success, supported imidazolium based NHC precursors were used as ligand of transition metal through palladium [7]. Two different architectures were designed featuring catalytic performance increase by means of confinement effect. In fact, the most efficient system, based on a cross-linked micellar structure involving PEO-containing block copolymers, leads to high conversion in short time through Suzuki model reaction.



Schematic representation of applications of these catalytically active N-heterocyclic carbenes supported by copolymers.

## Références :

- [1] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1009-1036.
- [2] D. Bourissou; O. Guerret; F. P. Gabbaï; G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100 (1), 39–92.
- [3] M. Fèvre; J. Pinaud; Y. Gnanou; D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (5), 2142–2172.
- [4] P. Coupillaud; J. Vignolle; D. Mecerreyes; D. Taton, *Polymer.* **2014**, 1–11.
- [5] R. Lambert; P. Coupillaud; A.-L. Wirotius; J. Vignolle; D. Taton, *Macromol. Rapid. Commun.* **2016**, 37: 1143-1149.
- [6] R. Lambert; A.-L. Wirotius; D. Taton, *ACS Macro Lett.* **2017**, 6, 5, 489-494.
- [7] R. Lambert, A.-L. Wirotius, S. Garmendia, P. Berto, J. Vignolle, D. Taton, *Polym. Chem.* **2018**, 9(23), 3199-3204

# Micellar-Mediated Block Copolymer Assembly Dynamics Revealed by In-Situ GISAXS during Spin Coating

Guillaume Fleury <sup>\*a</sup>, Daniel Hermida Merino <sup>b</sup>, Karim Aissou <sup>a</sup>, Giuseppe Portale <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), CNRS UMR 5629 - ENSCPB - Université de Bordeaux, 16 Avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex, France

<sup>b</sup> DUBBLE CRG BM26@ESRF, Netherlands Organization for Scientific Research (NWO), 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

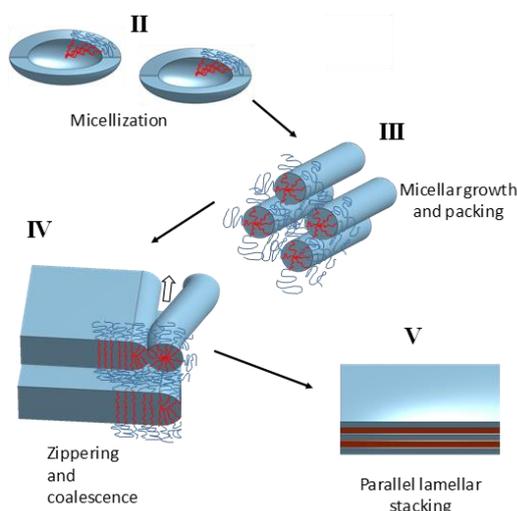
<sup>c</sup> Macromolecular Chemistry & New Polymeric Materials, Zernike Institute for Advanced Materials, Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen, the Netherlands

\*gfleury@enscbp.fr

**Mots-clés :** Block copolymer self-assembly, in-situ GISAXS, nanostructured thin films

## Résumé :

Spin coating is one of the most versatile method to generate nanostructured block copolymer thin films which are highly-desired in an increasingly diverse set of applications such as nanolithography or organic electronics. The self-organization processes that occur concomitantly to other physical phenomena such as phase separation, both in solvent and in bulk, strongly influence the final block copolymer structure obtained after spin coating. As a demonstration, the formation of highly ordered in-plane lamellae is elucidated herein by using in-situ grazing small angle X-ray scattering. A key step in this complex fast organization process is the formation of intermediate micellar phases triggered by solvent affinity towards one of the block. Indeed, directional coalescence of a short-lived intermediate hexagonal structure of cylindrical micelles enables the development of a final highly ordered lamellar structure, predominantly oriented parallel to the substrate surface. These results suggest that the existence of such transient micellar phases is a crucial process in order to produce highly ordered structures with a specific orientation directly after the block copolymer thin film deposition and, should be the focus of further optimization for the directed self-assembly lithography and, more generally, in the bottom-up nanostructure fabrication.



*Proposed scheme for the processes occurring during spin coating. (II) After lateral solvent ejection (stage I), formation of ellipsoidal micelles occurs. (III) Micelles grow to form core-shell worm-like micelles oriented parallel to the substrate and aligned with the flow. The worm-like micelles tend to assemble forming large domains with a low degree of structural order. (IV) The core-shell worm-like micelles start to coalesce in the lateral direction via a zippering mechanism. (V) Lamellae parallel to the substrate are formed.*

## Étude combinée de spectroscopie diélectrique et diffusion de neutrons appliquée à un mélange de polymères comme modèle d'un système industriel simplifié.

Thomas Gambino <sup>a,b\*</sup>, Àngel Alegría <sup>a</sup>, Arantxa Arbe <sup>a</sup>, Juan Colmenero <sup>a</sup>, Nicolas Malicki <sup>b</sup>, Séverin Dronet <sup>b</sup>, Benoît Schnell <sup>b</sup>, W. Lohstroh <sup>c</sup>, and Kirril Nemkovski <sup>d</sup>

*a Centro de Física de Materiales (CSIC, UPV/EHU) and Materials Physics Center MPC, San Sebastián, Spain.*

*b Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN, Clermont-Ferrand, France.*

*c Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Technische Universität München, Garching, Germany.*

*d Jülich Centre for Neutron Science JCNS, Forschungszentrum Jülich GmbH, Garching, Germany.*

\* gthomas001@ikasle.ehu.eus

**Mots-clés :** Caoutchouc, plastification, hétérogénéité dynamique, spectroscopie diélectrique, diffusion de neutrons.

### Résumé :

Dans cette étude nous appliquons les concepts d'hétérogénéité dynamique et de fluctuations de concentrations développés durant ces dernières années, à l'étude de la dynamique segmentaire des mélanges de polymères athermiques et miscibles, <sup>1</sup> sur un mélange de styrène-butadiène (SBR) et un oligomère de polystyrène (PS) comme modèle d'un système industriel simplifié. De cette manière, nous obtenons des informations précises sur la dynamique segmentaire de chaque composant dans le mélange. Pour se faire, une combinaison judicieuse de spectroscopie diélectrique (BDS) et diffusion de neutrons quasi-élastiques (QENS) sur des mélanges partiellement deutérés ont été effectuée. Des difficultés sont survenues dans l'analyse des données des échantillons isotopiquement différents dues aux modifications de la température de transition vitreuse engendrée par la deutération des polymères. Cependant la stratégie de traitement de données développées dans cette étude a permis de déterminer la dynamique segmentaire de chaque composant dans le mélange. Une distribution gaussienne de la température de transition vitreuse effective permet de décrire avec précision les données expérimentales collectées dans le mélange SBR/PS (50/50m%) sur toute la gamme de température accessible par BDS et QENS. Une analyse par mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ainsi que par diffusion de neutron élastique (EFWS) a aussi été effectuée sur la même gamme de température. <sup>2</sup>

### Références :

[1] : J. Colmenero and A. Arbe, *Soft Matter* **3** (2007) 1474-1485

[2] : T. Gambino ; A. Alegría ; A. Arbe ; J. Colmenero ; N. Malicki ; S. Dronet ; B. Schnell ; W. Lohstroh ; K. Nemkovski , *Macromolecules* **51** (2018)

# GELS MOLECULAIRES D'ALKYL-GALACTONAMIDES POUR LA CROISSANCE EN 3D DE CELLULES NEURONALES

Anaïs Chalard<sup>1,2,3</sup>, Laurence Vaysse<sup>2</sup>, Pierre Joseph<sup>3</sup>, Laurent Malaquin<sup>3</sup>, Sandrine Souleille<sup>3</sup>, Barbara Lonetti<sup>1</sup>, Jean-Christophe Sol<sup>2,4</sup>, Isabelle Loubinoux<sup>2</sup>, Juliette Fitremann<sup>\*1</sup>

<sup>a</sup> IMRCP, Université de Toulouse, CNRS, Université Paul Sabatier, France.

<sup>b</sup> TONIC, Toulouse NeuroImaging Center, Université de Toulouse, Inserm, UPS, France.

<sup>c</sup> LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, Toulouse, France

<sup>d</sup> Centre Hospitalier Universitaire de Toulouse; Pôle Neurosciences; CHU Toulouse, France

\* fitremann@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** biomateriau; neurone; carbohydrate; auto-assemblage

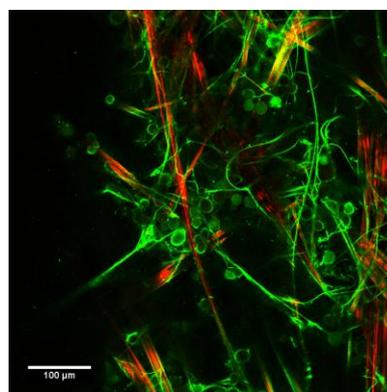
## Résumé :

La plupart des hydrogels utilisés comme biomatériaux sont formés à partir de polymères naturels ou de macromolécules biologiques. Les gels moléculaires constituent une alternative aux gels de polymère en tant que matériaux "mous". Ils sont formés par l'auto-assemblage de petites molécules non polymères de faible poids moléculaire. Quelques exemples de leur utilisation en tant que biomatériaux ont été décrits. De façon intéressante, certains présentent des morphologies à l'échelle microscopique et des caractéristiques mécaniques très différentes par rapport aux gels de polymère. De ce fait, ils pourraient être plus spécifiquement adaptés à la croissance de certaines cellules, en particulier les cellules neuronales.

L'objectif de nos travaux est d'explorer le potentiel d'hydrogels moléculaires très simples à base de N-hexyl, N-heptyl et N-octyl-galactonamides pour la croissance des cellules neuronales. Ces gels sont connus pour être peu stables, mais en contrôlant la formation de l'hydrogel, un réseau de fibres très longues et très droites est formé (Fig 1., en rouge). Elles sont reliées entre elles par des fibres flexibles plus étroites (Fig. 1, en vert). Ce double réseau permet d'obtenir des gels cohésifs mais de très faible rigidité qui conviennent à la croissance des cellules neuronales (Fig. 1, en vert, rondes).

Des cellules neuronales issues d'une lignée Neuro2A et des cellules souches neuronales adultes humaines adultes issues de biopsies (hNSC) ont été cultivées sur ces gels. Bien que les gélifiants ne diffèrent que par un incrément de 1 carbone sur leur chaîne alkyle, des différences significatives ont été observées. Ces différences sont discutées en termes de taille des fibres, de parité de la chaîne, de solubilité du gélifiant et de propriétés mécaniques des gels. Dans le cas des hNSC, la différenciation en un réseau dense de cellules gliales et de neurones a été observée. De façon très intéressante, les neurites ont suivi les deux types de fibres, fournissant un réseau mixte constitué de faisceaux de neurites rectilignes se développant à très longue distance d'une part et de neurites courbes plus courts d'autre part, rappelant l'organisation du cerveau.

*Observation au microscope confocal en réflexion et en fluorescence de cellules Neuro2A-GFP cultivées sur un hydrogel de N-heptyl-galactonamide*



## Références :

[1] : Simple synthetic molecular hydrogels from self-assembling alkylgalactonamides as scaffold for 3D neuronal cell growth, A. Chalard, L. Vaysse, P. Joseph, L. Malaquin, S. Souleille, B. Lonetti, J.-C. Sol, I. Loubinoux, J. Fitremann, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, **10**, 17004-17017.

# REAL-TIME CONTROL OF THE SELECTIVITY DISPLAYED BY A SUPRAMOLECULAR POLYMER CATALYST

Yan Li<sup>a</sup>, Jeremy M. Zimbron<sup>b</sup>, Xavier Caumes<sup>a</sup>, Christophe M. Thomas<sup>b</sup>, Laurent Bouteiller<sup>a</sup>,  
Matthieu Raynal\*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), Equipe Chimie des Polymères, 75005 Paris (France)

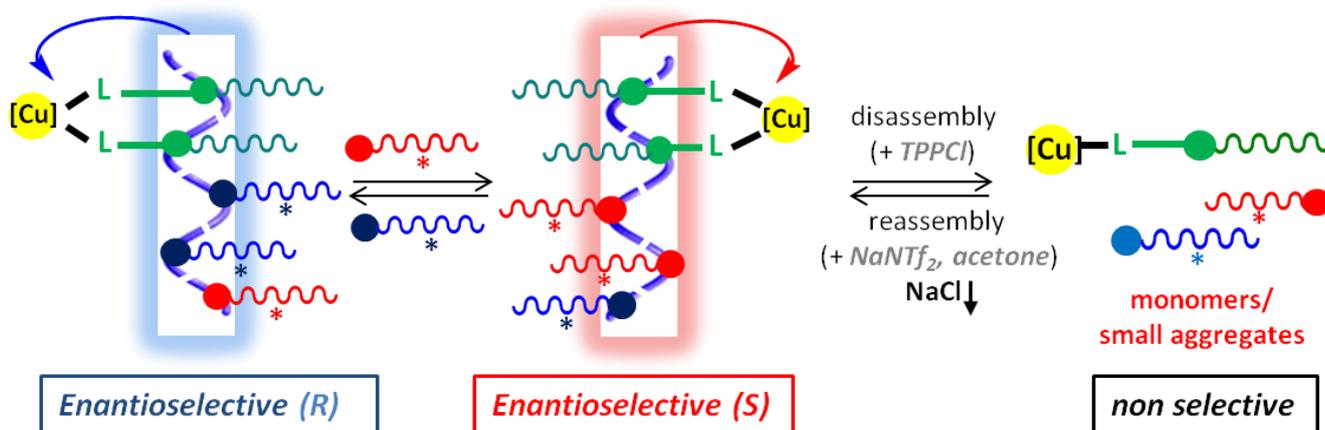
<sup>b</sup> Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris (France)

\* matthieu.raynal@upmc.fr

**Mots-clés :** supramolecular catalysis, helical assemblies, supramolecular chirality, asymmetric catalysis

## Résumé :

Bien que dominée par l'utilisation de complexes métalliques de taille finie,[1] le domaine de la catalyse asymétrique organométallique a aussi bénéficié de la conception d'objets moléculaires ou macromoléculaires dynamiques construits sur des interactions non-covalentes.[2] Un nouveau type de catalyseurs supramoléculaires a été développé récemment qui consiste à supporter des centres catalytiques sur des hélices supramoléculaires formées par association de motif de type 1,3,5-benzène tricarboxamide (BTA).[3] Nous avons notamment montré que la chiralité supramoléculaire de ces assemblages était transférée jusqu'aux centres métalliques (Rh et Cu), intrinsèquement achiraux, situés à leur périphérie. La nature de l'énantiomère majoritaire et le degré d'énantioinduction sont corrélés au sens de rotation et la longueur des hélices supramoléculaires, respectivement. Cette relation entre la structure des hélices et le résultat de la catalyse permet la mise au point d'un catalyseur unique dont la sélectivité peut être modulée en temps réel (Figure).



Représentation schématique du concept développé dans notre équipe pour contrôler la sélectivité d'une réaction catalysée au cuivre. Les complexes de cuivre intrinsèquement achiraux sont supportés sur des hélices supramoléculaires dont le sens de rotation, l'hélicité et la longueur dictent le résultat de la réaction catalytique (énantiomère majoritaire, degré d'énantioinduction).

## Références :

- [1] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 2008
- [2] (a) M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**, 1660; (b) J. Jiang, G. Ouyang, L. Zhang, M. Liu, *Chem. Eur. J.* 2017, **23**, 9439.
- [3] (a) M. Raynal, F. Portier, P. W. N. M. van Leeuwen, L. Bouteiller, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 17687; (b) A. Desmarchelier, X. Caumes, M. Raynal, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, L. Bouteiller, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 4908. (c) J. M. Zimbron, X. Caumes, Y. Li, C. M. Thomas, M. Raynal, L. Bouteiller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 14016. (d) Y. Li, X. Caumes, M. Raynal, L. Bouteiller, *soumis*.

# APPORT DE L'ACTIVATION THERMIQUE DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE A L'ANALYSE DES REVETEMENTS POLYMERES EN IMMERSION

Aurélien Roggero<sup>a</sup>, Nicolas Caussé<sup>a</sup>, Eric Dantras<sup>b</sup>, Laura Villareal<sup>a,c</sup>, Audrey Santos<sup>c</sup>, Nadine Pébère<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse, CIRIMAT-ENSIACET

<sup>b</sup> Université de Toulouse, Physique des Polymères-CIRIMAT

<sup>c</sup> Peintures MAESTRIA, Pamiers

\* nadine.pebere@ensiacet.fr

**Mots-clés :** peinture anticorrosion, polyépoxy, impédance électrochimique, mobilité moléculaire, spectroscopie diélectrique

## Résumé :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est classiquement utilisée pour évaluer la protection contre la corrosion de revêtements organiques (peintures base polymère). Le module de l'impédance à basse fréquence est généralement considéré comme un marqueur de la propriété barrière : plus il est élevé, plus le revêtement est considéré performant. Les valeurs d'impédance aux hautes fréquences permettent de suivre la prise en eau du revêtement au cours de l'immersion, via le calcul de sa permittivité diélectrique [1]. Lorsqu'un revêtement est performant, l'analyse des données de SIE est relativement succincte.

La spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) est un outil répandu d'étude de la mobilité moléculaire dans les polymères. Malgré une grande similarité instrumentale avec la SDD, la SIE n'est pas utilisée pour étudier les revêtements organiques anticorrosion sous l'angle de la mobilité moléculaire.

Dans ce travail, un vernis polyépoxy utilisé pour la protection de l'acier contre la corrosion a été étudié en SIE et en SDD. L'objectif était de déterminer si la réponse associée à la mobilité moléculaire du polymère pouvait être mise en évidence en SIE.

Une cellule de SIE thermostatée a été conçue afin de réaliser des mesures isothermes de SIE dans la gamme [20;70 °C], qui contient la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du vernis, mesurée en analyse calorimétrique à ~50 °C. Ce dispositif expérimental a permis de mettre en évidence l'activation thermique de la constante de temps du film, i.e. la transition d'un comportement capacitif aux hautes fréquences vers résistif aux basses fréquences.

L'emploi de différents formalismes diélectriques et la comparaison avec les résultats de SDD ont permis de mettre en évidence une activation typique de la mobilité moléculaire associée à T<sub>g</sub>. Le polymère semble ainsi gouverner la réponse électrochimique du film immergé qui peut alors être considéré comme un polymère plastifié plutôt qu'un simple vecteur de la solution électrolytique.

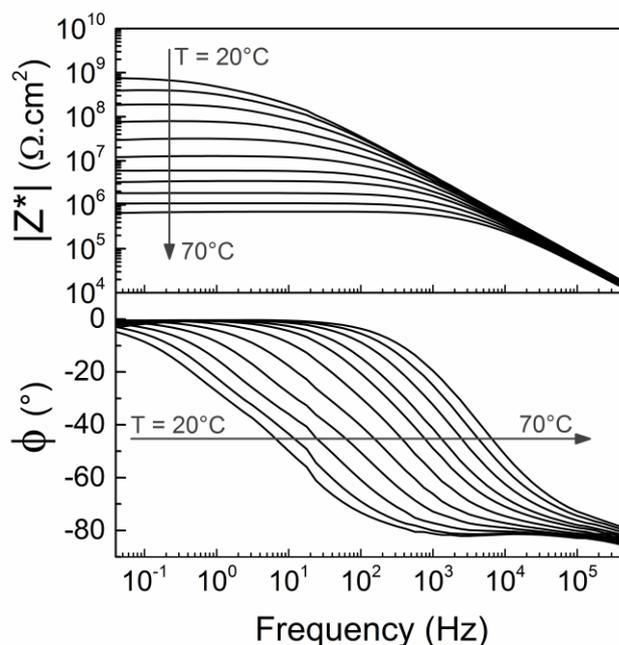
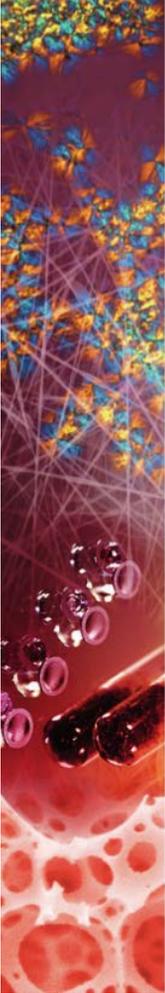


Figure 1 - Diagramme de Bode des mesures isothermes de SIE sur le vernis polyépoxy (2 semaines d'immersion dans NaCl 0.5M).

## Références :

[1] : A.S. Nguyen, N. Caussé, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: comparison between impedance measurements and gravimetry, Prog. Org. Coat., 112 (2017) 93-100.



47<sup>e</sup>  
COLLOQUE  
NATIONAL  
DU gfp

TOULOUSE - du 26 au 29 nov. 2018

# RESUMES DES POSTERS

# IMPACT DE L'INTERDIFFUSION SUR LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DU PTFE LORS DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE A L'ETAT FONDU

Victor HENRI <sup>a,b</sup>, Eric DANTRAS <sup>\*a</sup>, Colette LACABANNE <sup>a</sup>, Flavien KOLIATENE <sup>b</sup>, Anca DIEUDONNE <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Physique des Polymères, CIRIMAT, Université Paul Sabatier / Toulouse 3, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX 9

<sup>b</sup> SAFRAN Electrical & Power, Parc d'activité d'Andromède, 1 rue Louis Blériot, CS80049, 31702 BLAGNAC CEDEX

\* eric.dantras@univ-tlse3.fr

**Mots-clés :** PTFE, ATG, ACD, AMD, Structure physico-chimique, Vieillissement thermique.

## Résumé :

La puissance électrique embarquée à bord des avions a fortement augmenté ces vingt dernières années. Ces nouvelles contraintes électriques liées à l'élévation du niveau des tensions pour le transport de l'énergie, combinées à une augmentation des rendements des moteurs, génèrent une augmentation des températures des environnements pouvant dépasser 316°C. Ces nouvelles contraintes thermiques génèrent dans le système d'isolation électrique des phénomènes mal maîtrisés pouvant entraîner l'apparition de défaillances liées au vieillissement prématuré des matériaux isolants.

Cette étude se focalise sur un des polymères les plus utilisés comme isolant électrique haute performance: le poly(tétrafluoroéthylène) PTFE. Ce choix est motivé par ses excellentes propriétés diélectriques et sa température de fusion élevée (327 °C). Sa stabilité thermique ne lui permet cependant pas de résister plus de quelques heures à des températures avoisinant les 400 °C. L'analyse calorimétrique diatherme effectuée sur les échantillons vieillis au-delà de la température de fusion montre une évolution des caractéristiques physiques du matériau en fonction de la durée de vieillissement. Cette évolution, associée à une modification de la structure chimique par un probable mécanisme de dégradation par dépolymérisation du PTFE [1] peut conduire à une dégradation des propriétés diélectriques et entraîner une rupture de la fonction d'isolation.

De plus le matériau, de par les fortes interactions électrostatiques inhérentes à sa structure, présente la particularité de subir une interdiffusion lors du passage à l'état fondu. Il en résulte une modification significative du comportement mécanique du matériau (**Figure**). Cette étude a pour objectif d'analyser l'évolution, lors du vieillissement sous contrainte thermique, des propriétés thermo-mécaniques du PTFE avant et après interdiffusion.

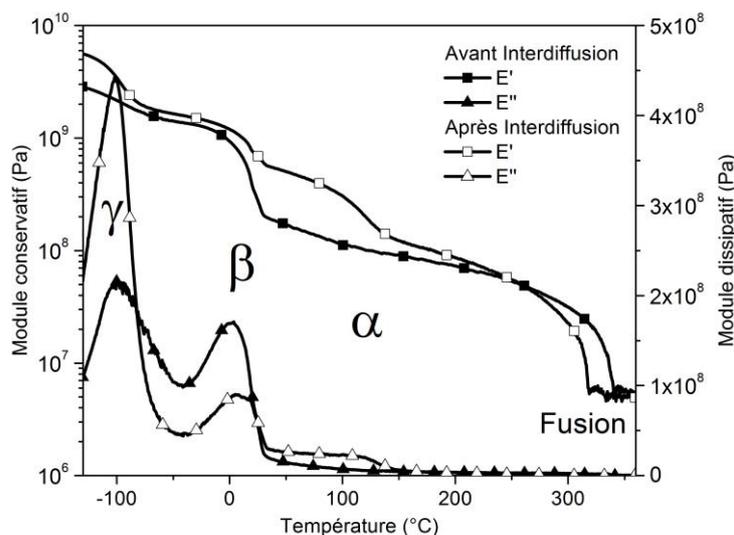


Figure : Analyse mécanique dynamique d'un film de PTFE avant et après interdiffusion

## Références :

[1] : L. Odichian, C. Moldoveanu, G. Carja, *Thermochimica Acta*, 2013, **volume 558**, p. 22-27

# RESINES PHENOLIQUES BIOSOURCEES SANS FORMALDEHYDE A HAUTES PERFORMANCES POUR L'INDUSTRIE AEROSPATIALE

Romain Tavernier<sup>a</sup>, Lérlys Granado<sup>a</sup>, Ségolène Henry<sup>a</sup>, Gabriel Foyer<sup>b</sup>, Ghislain David<sup>a</sup>,  
Sylvain Caillol<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM, Montpellier

<sup>b</sup> Arianegroup, Le Haillan

\* romain.tavernier@enscm.fr

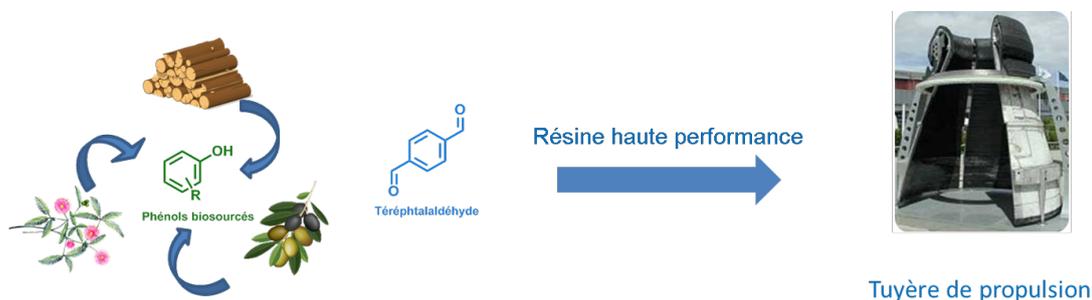
**Mots-clés :** Résine phénolique, Phénol, biosourcé, Résine thermodurcissable, Industrie aérospatiale

## Résumé :

Les résines formo-phénoliques sont les premiers polymères synthétiques à avoir été industrialisés, par Léo Baekeland en 1911. Ces résines thermodurcissables sont encore aujourd'hui utilisées pour de nombreuses applications, grâce à leurs excellentes stabilités thermiques, chimiques ou mécaniques, et leurs propriétés d'isolant électrique. Outre leur utilisation comme support de circuit électronique ou comme adhésif pour la fabrication de panneaux de particules en bois, elles servent également de matrices pour l'élaboration de composites hautes performances pour l'isolation thermique des tuyères de fusées à propulsion solide.

Ces résines sont actuellement synthétisées à partir de phénol et de formaldéhyde, deux composés majoritairement pétrosourcés, et classés Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique par l'Agence Européenne des Produits Chimiques (EChA)<sup>1</sup>. La substitution de ces composés revêt donc une importance particulière, notamment pour limiter l'exposition des ouvriers. Le formaldéhyde a déjà été substitué par des aldéhydes comme le glyoxal<sup>2</sup> ou le furfural<sup>3</sup>, mais ce sont des composés CMR. D'autres résines ont été élaborées à partir de nonanal<sup>4</sup>, mais les propriétés thermomécaniques s'avèrent insuffisantes pour des applications aérospatiales. Nos travaux précédents ont montré qu'il était possible d'utiliser des aldéhydes aromatiques pour substituer le formaldéhyde<sup>5</sup>, et en particulier, nous avons pu montrer que le téréphtalaldéhyde permettait d'obtenir des résines dont les propriétés étaient comparables à celles des résines résoles phénol-formaldéhyde<sup>6</sup>.

Pour cette étude, nous montrons qu'il est possible d'utiliser le téréphtalaldéhyde en association avec des phénols biosourcés provenant de différentes sources de biomasse (lignine, tannins, huiles végétales), non classés CMR, afin d'obtenir des résines résoles ayant de bonnes propriétés thermomécaniques permettant envisager l'utilisation de résines biosourcées comme matrices de composites à hautes performances pour l'industrie aérospatiale.



## Références :

- [1] : Annexe 6 de la classification CLP de l'Agence Européenne des Produits Chimiques (EC) No 1272/2008, 2015.
- [2] : E. Ramires, J. Megiatto, C. Gardrat, A. Castellan, E. Frollini, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 1998-2006
- [3] : G. Rivero, L. Fasce, S. Ceré, L. Manfredi, *Progress In Organic Coatings*, 2014, **77**, 247-256
- [4] : B. Briou, S. Caillol, J.-J. Robin, V. Lapinte, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2018, **120**, 1800175
- [5] : G. Foyer, B.-H. Chanfi, D. Virieux, G. David, S. Caillol, *European Polymer Journal*, 2016, **77**, 65-74
- [6] : L. Granado, R. Tavernier, G. Foyer, G. David, S. Caillol, *Thermochimica Acta*, 2018, **667**, 42-49

# Influence of surface quality on tensile behavior of abrasive waterjet milled carbon/epoxy composites repaired using epoxy film adhesive

Akshay Hejjaji <sup>a</sup>, Laurent Crouzeix <sup>a</sup>, Francis Collombet <sup>a</sup>, Redouane Zitoune <sup>\*a</sup>

*a Institut Clément Ader (ICA), UMR-CNRS 5312, Université de Toulouse, Toulouse, France*

\* redouane.zitoune@iut-tlse3.fr

**Mots-clés :** Carbon/epoxy composites, Abrasive waterjet milling, Surface metrology, Epoxy film adhesive, Tensile strength

## Résumé :

The repair procedure of damaged aerospace carbon/epoxy composite structures by removal of damaged layers/plies by machining is a laborious task due to intricate steps involved. Conventional machining favors creation of damages like delamination, thermal degradation, and distortion of the part. This distortion creates hindrance in controlling the milling depth when conventional machines are used. In addition, conventional milling process produces extensive physical and thermal damage to the machined surface. This damage significantly influences the quality of repair patch adhesion and mechanical behavior of repaired parts. Non-conventional process like abrasive water jet (AWJ) milling is an alternative solution to avoid these defects while maintaining great accuracy in controlling the milling depth. However, studies on AWJ milling of composites have shown that material removal using adverse machining parameters is accompanied with surface modification with defects, which impact the specimen's mechanical behavior [1]. However, no documentation is available on effects of surface texturing due to AWJ machining on repair patch adhesion and mechanical properties of such repaired specimens. In this study, outer plies of carbon/epoxy laminates are milled using AWJ and surfaces generated for different machining parameters are characterized at micro (surface texture) and macro (damage size) scales using 3D profilometry, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray tomography. SEM revealed craters and broken fibers as major damage types (Figure 1). Traditional characterization of surface quality by using parameters like "Ra" has proved to be inappropriate for composite materials. Hence, a new parameter "crater volume (Cv)" (calculated by analyzing surface topologies) which characterizes the surface quality and also machining induce damage is proposed. After surface characterization, cured carbon/epoxy plies are bonded to the milled specimen using epoxy film adhesive. The parameter Cv has been used as criteria to qualify surface texture of machined surface and to see its effect on repair patch bonding/adhesion and behavior of repaired parts under tensile loading. X-Ray tomography results revealed that specimens with high Cv is characterized by excessive voids at bonding zone and hence, exhibit low tensile strength. For instance, when AWJ pressure is varied from 80MPa to 140MPa, Cv increased by 140% which reduced the tensile strength by 11%.

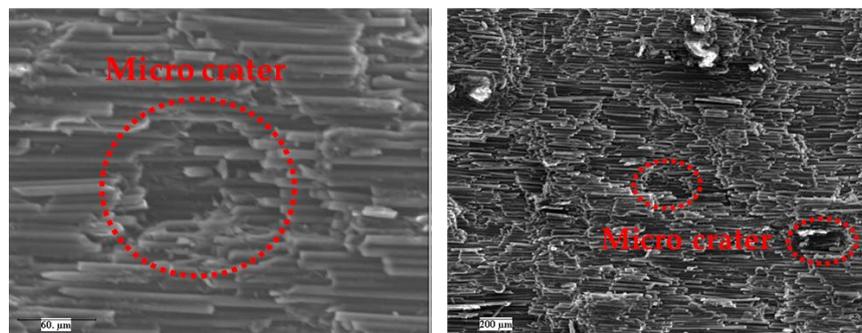


Fig 1: SEM micrographs showing micro craters and broken fibers on milled surface of carbon/epoxy composite

## Références :

[1] : A. Hejjaji, R. Zitoune, L. Crouzeix, S. Le Roux, and F. Collombet, *Surface and machining induced damage characterization of abrasive water jet milled carbon/epoxy composite specimens and their impact on tensile behavior*, *Wear*, 2017, vol. 376–377, pp. 1356–1364.

# Vieillessement par irradiation électronique d'un polymère thermoplastique haute performance pour des applications en environnement spatial

Guilhem Rival<sup>a,b</sup>, Thierry Paulmier<sup>a</sup>, Eric Dantras<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup> ONERA, The French Aerospace Lab, 2 avenue Edouard Belin, 31055 Toulouse CEDEX 4

<sup>b</sup> CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Physique des Polymères, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX 9

\* eric.dantras@univ-tlse3.fr

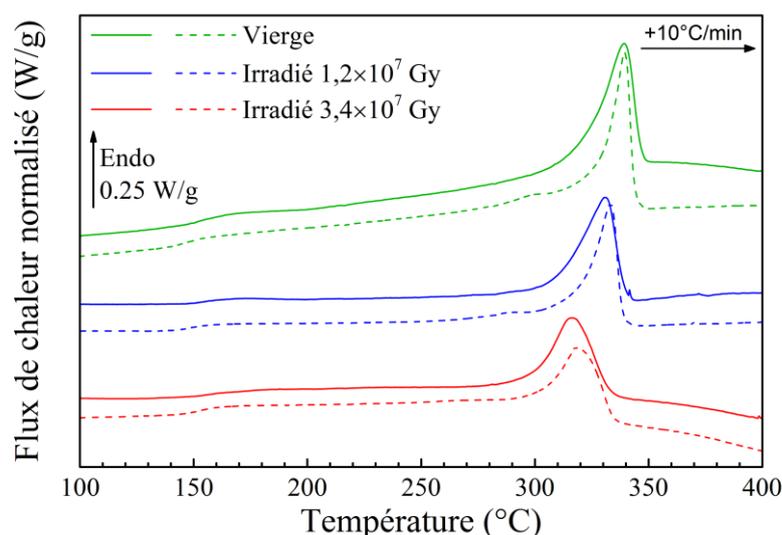
**Mots-clés :** Polymère Haute Performance, Radiations Ionisantes, Relation Structure-Propriétés

## Résumé :

Dans l'industrie du spatial, il est essentiel de connaître le comportement des matériaux constituant un satellite vis-à-vis de leur environnement en orbite. En effet, les nombreuses contraintes environnementales (thermique, mécanique, radiative, ...) vont avoir un effet sur la durée de vie des matériaux et donc sur celle du satellite. Dans le cas des matériaux polymères, les radiations électroniques présentent deux problématiques majeures : la problématique de charge / décharge électrostatique due à l'accumulation des électrons de basse énergie et la problématique de vieillissement associée à l'irradiation par des électrons de haute énergie. De nombreuses études se sont intéressées à ces phénomènes pour de nombreux polymères comme récemment Roggero et al. sur une colle silicone<sup>[1,2]</sup>.

Cette étude se concentre sur le PolyEtherEtherKetone (PEEK), un polymère haute performance présentant un intérêt majeur pour la réalisation de pièce base polymère. Mais son développement récent implique d'étudier son vieillissement par irradiation électronique. Dans cette optique, des échantillons de 100 µm ont été irradiés à température ambiante grâce à l'enceinte SIRENE de l'ONERA. Dans ces conditions, la dose ionisante résultante est homogène dans l'épaisseur du matériau. L'analyse du comportement thermique, thermomécanique et électrique des échantillons a permis de mettre en évidence des modifications de la structure physico-chimique du polymère. L'Analyse Calorimétrique Diatherme (cf Figure) montre notamment une diminution de la température de fusion des échantillons associée à des modifications de la phase cristalline du polymère.

Les différentes techniques d'analyse ont ainsi permis d'établir des hypothèses concernant les mécanismes de vieillissement physico-chimique du PEEK sous irradiation électronique.



**Figure :** Thermogrammes d'Analyse Calorimétrique Diatherme au premier (—) et au second (- - -) balayage d'échantillons de PEEK pour différentes doses ionisantes

## Références :

- [1] A. Roggero, E. Dantras, T. Paulmier, C. Tonon, S. Dagrass, S. Lewandowski, D. Payan, *Polymer Degradation and Stability* 2016, **128**, 126–133.
- [2] A. Roggero, E. Dantras, T. Paulmier, C. Tonon, S. Lewandowski, S. Dagrass, D. Payan, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2016, **49**, 505303.

# PREDICTION ET SUIVI DES DEFORMATIONS INDUITES LORS DU CO-COLLAGE EN AUTOCLAVE DE PIÈCES COMPOSITES A MATRICE EPOXY

Laure Moretti<sup>a</sup>, Bruno Castanié<sup>b</sup>, Philippe Olivier<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS, Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO, Campus Jarlard, 81013 Albi CT Cedex 09, France

<sup>b</sup> Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS, Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO, 3 rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse, France

\* philippe.olivier@iut-tlse3.fr

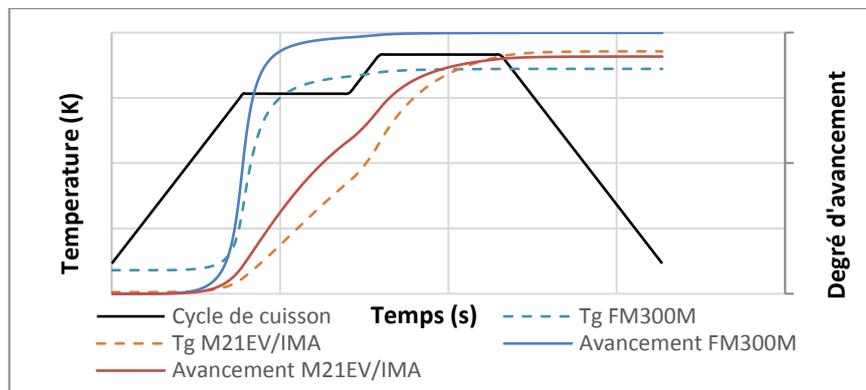
**Mots-clés :** Composite, co-collage, distorsions, simulation, autoclave

## Résumé :

La stabilité géométrique des pièces structurales composites est une problématique importante dans l'aéronautique. Lors de la cuisson autoclave de pièces comme des panneaux auto-raidis de nombreux phénomènes multi-physiques entrent en jeu. Ceux-ci conduisent à l'apparition de contraintes résiduelles et de déformations qui impactent la géométrie de la pièce lors du démoulage. Il est possible de compenser ces déformations de cuisson en modifiant le moule initial. On comprend alors la nécessité de pouvoir simuler et anticiper ces déformations afin de produire directement le moule adapté. La mise en place de cette simulation est d'autant plus délicate dans le cas du co-collage. Le film de colle époxy a un comportement différent de celui du composite et risque d'avoir une influence sur la transmission des déformations entre les deux pièces assemblées.

Le but de cette étude est donc de mesurer et de simuler les distorsions induites durant la cuisson autoclave d'un assemblage de stratifiés M21EV/IMA co-collés à l'aide d'un film adhésif époxy FM300M. La simulation mise en place dans cette étude est constituée de plusieurs modules couplés décrivant le comportement thermocinétique, mécanique et thermochimique des matériaux. La modélisation FEA est implémentée sous Abaqus, elle s'appuie sur des sous-routines FORTRAN pour décrire les lois de comportement matériaux.

Le modèle constitutif mécanique utilisé est un modèle CHILE (Cure Hardening Instantaneous Linear Elastic) [1] modifié [2]. Le modèle cinétique s'inspire du travail de Ch. Paris [3] (voir Figure). Finalement les propriétés thermochimiques telles que la dilatation thermique ou le retrait chimique sont modélisées dépendantes de l'état des résines et de leurs avancements de réaction. Ces modèles reposent sur une caractérisation complète des matériaux et un suivi des déformations par fibres optiques à réseaux de Bragg durant la cuisson.



Simulation de l'évolution du degré d'avancement durant la cuisson

## Références :

- [1] : A. Johnston, R. Vaziri, A. Poursartip, A Plane Strain Model for Process-Induced Deformation of Laminated Composite Structures, *J. Compos. Mater*, 2001, (35)1435–1469  
 [2] : L. Khoun, Process-Induced Stresses and Deformations in Woven Composites Manufactured by Resin Transfer Moulding, McGill University, 2009  
 [3] : C. Paris, Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable, INPT, 2011.

# DEPOTS DE FILMS MINCES METALLIQUES SUR PET : INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR L'ADHERENCE

Justine GUILLOT<sup>a\*</sup>, Loïc VIDAL<sup>a</sup>, Ludovic JOSIEN<sup>a</sup>, Isabelle FERREIRA<sup>b</sup>, Jacques MAGUIN<sup>b</sup>, Vincent ROUCOULES<sup>a</sup>, Laurent VONNA<sup>a</sup>, Florence BALLY-LE-GALL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

<sup>b</sup> Institut Français de Textile et de l'Habillement (IFTH), F-69134 Ecully, France

\* justine.guillot@uha.fr

**Mots-clés :** métal, polymère, fragmentation, cavitation ultrasonore, adhésion métallique

## Résumé :

Le dépôt de films minces métalliques sur substrats polymère est utilisé dans de nombreuses applications industrielles : l'automobile, l'aéronautique, le nucléaire... L'adhérence de ces films conditionne les propriétés finales du matériau et l'étude du comportement de l'interface métal/polymère fait l'objet de nombreuses études dans la littérature<sup>1, 2, 3, 4</sup>.

Dans ce travail, nous proposons de regarder le comportement de films minces de cuivre déposés par PVD (Physical Vapor Deposition) sur substrat de polytéréphtalate d'éthylène (PET). En particulier, nous nous sommes intéressés à comprendre les effets des facteurs expérimentaux des dépôts sur l'adhérence finale.

Une première partie du travail vérifie l'applicabilité du test de fragmentation sur la ténacité de l'interface cuivre/PET pour des épaisseurs variant de 10 à 600 nm. Puis dans une seconde partie, l'applicabilité du test de cavitation ultrasonore à ces types de revêtements métalliques mince est également vérifiée. Ces deux méthodes de caractérisations sont ensuite comparées afin de pouvoir les associer.

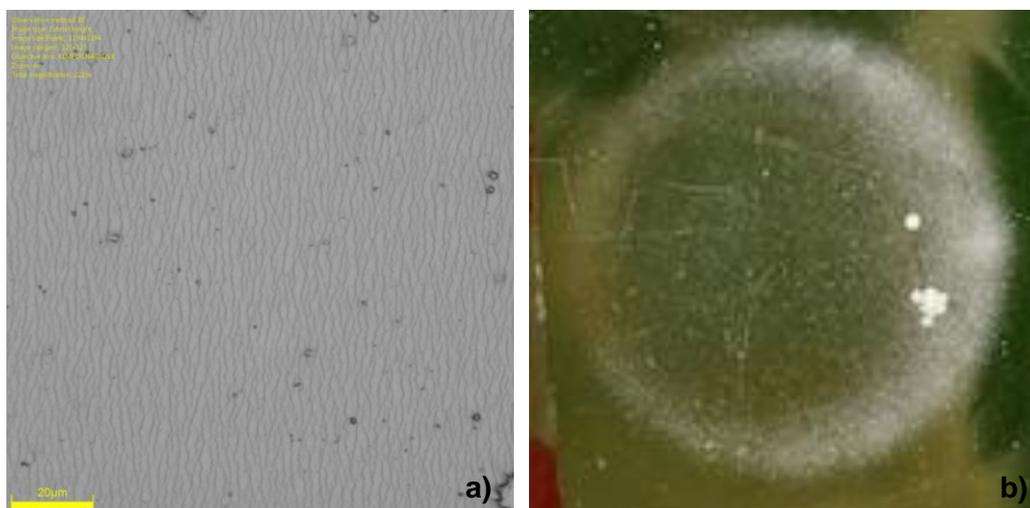


Figure 1 : Caractérisation par fragmentation (a) et cavitation ultrasonore (b) d'un dépôt de cuivre sur du PET

## Références :

- [1] : B-J Kim, H-A-S Shin, S-Y Jung, Y Cho, O Kraft, I-S Choi, Y-C Joo, *Acta Mater*, 2013, **61**, 3473-3481.
- [2] : G-D Sim, Y Hwangbo, H-H Kim, S-B Lee, J J.Vlassak, *Scripta Mater*, 2012, **66**, 915-918.
- [3] : H. Haidara, Y. Papirer, M. F. Vallat, J. Schultz, *J. Mater. Sci*, 1993, **28**, 3243-3246.
- [4] : M. J. Cordill, A. Taylor, J. Schalko, G. Dehm, *Int. J. Mater. Res*, 2011, **102**, 1-6.

## Using the ROP reaction for the synthesis of novel polypeptoids with antibacterial potential

Salas Pedro <sup>\*a</sup>, Bruno Dupuy <sup>b</sup>, Verhaeghe Pierre <sup>a</sup>, Bonduelle Colin <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR CNRS 8241, 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 04, France

<sup>b</sup> Institut Pasteur, Laboratoire de Pathogénèse des bactéries anaérobies, Département de Microbiologie 25-28 rue du docteur Roux 75015 Paris.

\*pedro.salas@lcc-toulouse.fr

**Mots-clés :** antimicrobial peptides (AMP), polypeptoids, *Clostridium difficile*, ring-opening polymerization (ROP), N-carboxyanhydrides (NCA).

### Résumé :

The worldwide extensive use of antibiotics leads to the selection of highly resistant bacteria which are resistant to almost all antibiotics.[1] Among the bacteria responsible for nosocomial infections, *Clostridium difficile* is highly drug-resistant, causing more than 17,000 lethal intestinal infections in USA. [2] A therapeutic option is to develop novel molecules with new mechanisms of action. As simplified analogues of antimicrobial peptides (AMP), synthetic polymers with both hydrophobic and cationic substituents can be developed to mimic “natural cationic surfactants” that disrupt bacterial membranes.[3,4]

Thanks to the ring opening polymerization (ROP) synthesis strategy, a new class of peptoid-based polymers has been designed in a cost effective way (figure 1). In a first step, glycine-based NCAs, bearing either methyl, isopropyl, cyclohexyl and benzyl (hydrophobic NCAs), or Z-protected ethylamine and butylamine (cationic precursor NCAs) substituents on their nitrogen atom has been prepared. In a second step, these N-alkylated NCAs has been reacted to form copolymers. The targeted degree of polymerization (DP) was 10 to 30 and the hydrophobic/cationic ratio has been varied, in a view to design selective original antimicrobial agents against *C. difficile*. The synthesis of the NCAs and their polymerization (homo and copolymerization) will be presented on the poster.

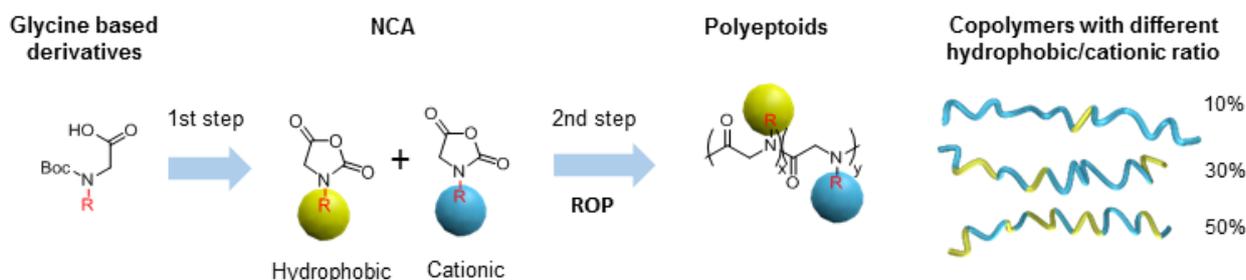


Figure 1. Strategy to synthesize novel polypeptoids with antibacterial potential.

### Références :

- [1] European Centre for Disease Prevention and Control (ECDC). *Clostridium difficile Infections. Report, Surveillance*, 2018, Stockholm.
- [2] Centers for Disease Control and Prevention (CDC). *Annual Report for the Emerging Infections Program for Clostridium difficile Infection*, 2018, Atlanta.
- [3] K. Hu, N. Schmidt, R. Zhu, Y. Jiang, G. Lai, G. Wei, E. Palermo, K. Kuroda, G. Wong and L. Yang, *Macromolecules*, 2013, **46**, 1908–1915.
- [4] S. Lam, N. O'Brien-Simpson, N. Pantarat, A. Sulistio, E. Wong, Y. Chen, J. Lenzo, J. Holden, A. Blencowe, E. Reynolds and G. Qiao, *Nature Microbiology*, 2016, **1**, 1-11.

## Tailored iron modified montmorillonite as oxygen scavenger for active nanocomposite

Erland Modeste Kombaya Touckia Linin<sup>a</sup>, Anitha V.C<sup>a</sup>, Sébastien Gaucel<sup>a</sup>, Moulay T. Sougrati<sup>b</sup>, Khadijeh Khederlou<sup>a</sup>, Lorenzo Stievano<sup>b</sup>, Nathalie Gontard<sup>a</sup>, Valérie Guillard<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Unité Mixte de Recherche « Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes », INRA/Université de Montpellier/Montpellier SupAgro/CIRAD, 2 place Viala, 34060 Montpellier, Cedex 1, France.

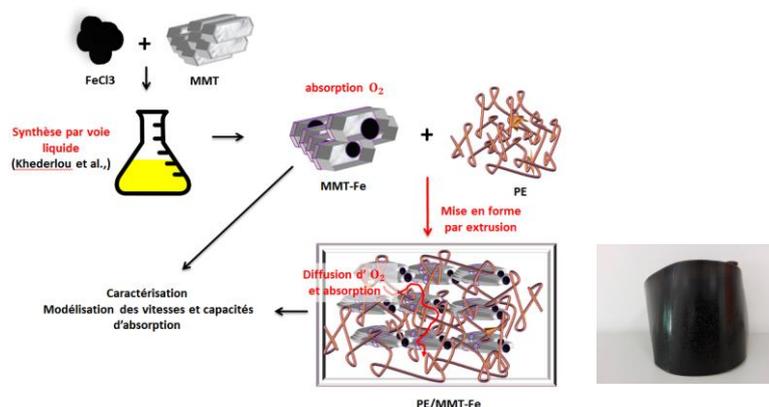
<sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt – AIME (CNRS UMR 5253), Université de Montpellier, CC 1502, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

\*valerie.guillard@umontpellier.fr

**Mots-clés:** Iron nanoparticle; Montmorillonite; O<sub>2</sub> scavenging kinetic; modeling; Mössbauer spectroscopy

### Résumé :

Iron nanoparticles (nanoFe<sup>0</sup>) were synthesized on a Montmorillonite (MMT) support using a protocol based on the reduction by sodium borohydride of iron dissolved in a MMT solution forming a MMT-Fe black powder. Three types of samples were considered in this study: the “as-synthesized” (humid particles), the “dried” (after drying step under argon) and the “stored” (dried powder stored 40 days in anoxia conditions) particles. The Morphological characterization of the three types of samples by Transmission Electron Microscopy (TEM) revealed metallic nanoparticles with average diameter of  $57.38 \pm 17.35$  nm quite well dispersed on MMT nanoclays. According to the XRD analysis, there is no ion intercalation in the MMT, and no crystalized species. Mössbauer spectroscopy evidences the formation of mainly zero valent iron in the form of alloy FeB (iron boride). The O<sub>2</sub> absorption of the synthesized powders was measured and was found to follow a second-order kinetic equation. All three samples (“as-synthesized”, “dried” and “stored”) displayed reaction constant *k*, coefficient of proportionality *n* and O<sub>2</sub> absorption capacities in the same order of magnitude. The “dried” powder was then used as additive in a LLDPE polymer, aiming to improve this polymer O<sub>2</sub> barrier properties. In addition to a passive O<sub>2</sub> barrier promoted by MMT, the nanoFe<sup>0</sup> particles were expected to provide an active barrier to O<sub>2</sub>. A compatibilizer PE-g-MA was previously added to the LLDPE mixture in order to enhance exfoliation of MMT in the polymer matrix during extrusion process. The wide-angle X-ray diffraction (WAXD) showed a decrease in the basal spacing (*d*<sub>001</sub>) with the addition of MMT or MMT-Fe in the LLDPE polymer confirming the exfoliation of MMT in the LLDPE samples. This was also confirmed by the TEM images. The measurement of experimental O<sub>2</sub> absorption on the active film (containing 6.25% MMT-Fe) shows that this latter absorbed less than half than the native MMT-Fe powder. The permeability to oxygen has not been improved when using active nanocomposite film in relation to the control (LLDPE/PE-g-MA/MMT). This is probably due to the small film area used for the permeability measurement and to an advanced oxidation of the nanoFe<sup>0</sup> particles after their introduction in the film. Indeed, Mössbauer analysis has revealed that 60% of the iron introduced in the active film was already oxidized after extrusion process in spite that all precautions were taken to avoid any over-exposition of the active powder to O<sub>2</sub>.



**Démarche et protocole pour la synthèse des nanoparticules**

# KINETIC INVESTIGATIONS OF GRAFTING SODIUM 4-STYRENE SULFONATE ONTO OZONIZED POLY ( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) BY THERMAL GRAFTING

Tuan NGUYEN, Véronique MIGONNEY

Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Chimie, Structures, Propriétés de Biomatériaux et d'Agents Thérapeutiques (CSPBAT), CNRS UMR 7244

\* ngoctuan.nguyen@univ-paris13.fr  
veronique.migonney@univ-paris13.fr

**Mots-clés :** Poly ( $\epsilon$ -caprolactone), sodium 4-styrenesulfonate, ozone-induced, thermal grafting, ligament.

## Résumé :

Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) is a biodegradable PDA approve polyester of great interest for use as the implantable biomaterial. "Grafting from" sodium 4-styrenesulfonate (NaSS) onto PCL films, bundles and prototyping (fibers) is an important step of the LIGA2BIO project dedicated to the elaboration of a bioactive and biodegradable prosthetic ligament for the repair of the ruptured anterior cruciate ligament. Grafting NaSS on PCL was shown to allow the exhibition of bioactive properties especially *in vivo* and *in vitro* controlled cell response [1], [2]. By its physicochemical characteristics, PCL is little heat resistant ( $T_m$  is 57 °C, [3]) and highly susceptible to degradation. Therefore radical grafting conditions on this polymer were limited - the activation energy is 16.5 KJ/mol, lower than grafting on HDPE [4] - and the grafting rate was low. The control of following parameters including temperature, time, conductivity, pH, monomer concentration and/ or additions concentration could lead to increase the grafting rate by ensuring a lower risk for the surface of PCL samples. In fact, this study indicated that the grafting rate was able to climb up to twice the value as much as the previous results (10  $\mu$ mol/g) if grafting polymerization are performed at 55 °C during 1 hour. The presence of Mohr's salt during the polymerization was shown to increase the grafting rate but to highly degrade the polymer (figure 1) and to be cytotoxic temporarily. However, at 0.025 %w/v Mohr's salt, the grafting rate went up 55  $\mu$ mol/g without degradation and toxicity and the effects of Mohr's salt at this concentration is continuing researching. The optimization process will increase the grafting rate without ruin the surface corresponding to high bioactivity and remain of the physicochemical properties of the material.

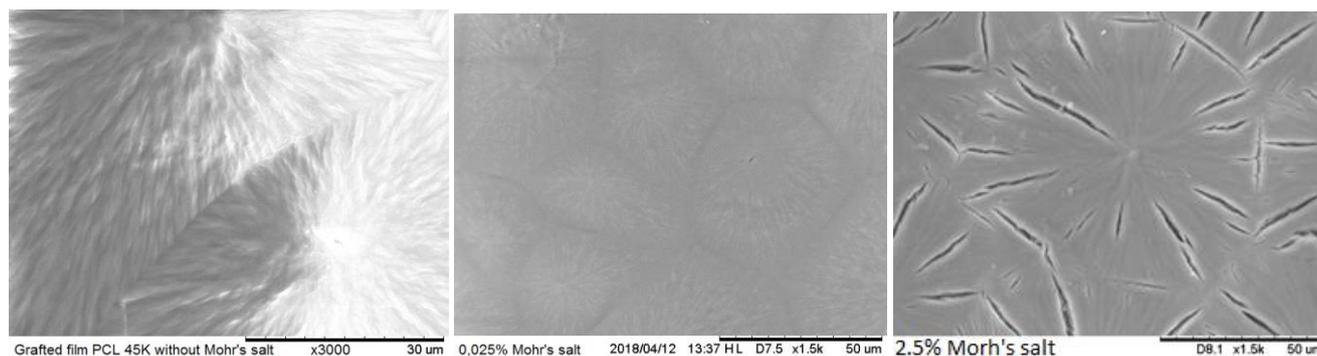


Figure 1. SEM imaging of degradation of grafted PCL film's surface with various Mohr's salt concentrations. Naked film (left), 0.025 %w/v Mohr's salt (middle) and 2.5% w/v Mohr's salt (right). In which, 2.5% w/v Mohr's salt degraded the surface to many cracks along the polymer chains.

## Références :

- [1] : R. Geraldine; H. Stephane; V- B. Maria; R- B. Gabriela; G. C. David; V. Migonney. The grafting of a thin layer of poly (sodium styrene sulfonate) onto poly ( $\epsilon$ -caprolactone) surface can enhance fibroblast behavior, *J Mater Sci Mater Med*, 2015, **26**, 1-22.
- [2] : V. Migonney, B. Brulez, R. Guillard, Ligaments de 4<sup>e</sup>me génération (2014), EPO extension (2016).
- [3] : M. Labet; W. Thielemans. Synthesis of polycaprolactone: a review, *Chemical Society Reviews*, **38**, 3484–504.
- [4] : M. N. Mohamed; S. Hamdani; Z. M. D. Khairul. Kinetic investigation of graft copolymerization of sodium styrene sulfonate onto electron beam irradiated poly(vinylidene fluoride) films, *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, **80**, 66-75.

## Polymérisation photo-initiée dans la région NIR

Guillaume Noirbent <sup>\*a</sup>, Aude-Héloïse Bonardi <sup>b</sup>, Frédéric Dumur <sup>a</sup>, Fabrice Morlet-Savary <sup>b</sup>,  
Didier Gignes <sup>a</sup>, Jacques Lalevée <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, UMR7273, F-13397 Marseille, France

<sup>b</sup> Institut de Science des Matériaux De Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361- UHA, France

\* guillaume.noirbent@outlook.fr

**Mots-clés :** Région proche infrarouge, photopolymérisation, colorants

### Résumé :

Durant ces dernières années, la photopolymérisation a fait l'objet d'intense recherche en raison de la croissance constante des demandes académique et industrielle pour de nouveaux monomères et/ou systèmes photoamorceurs. L'utilisation de photoamorceurs croit de manière constante non seulement pour des applications traditionnelles (revêtements, encres, adhésifs) mais également plus récemment dans les applications hightech (optoélectronique, nanotechnologie). La photopolymérisation offre de nombreux avantages comparés à la polymérisation thermique classique : contrôle spatial de l'initiation, polymérisation réalisable sans solvant et donc pour un coût réduit. Comme autre avantage, celle-ci peut être réalisée à température ambiante contrairement à la polymérisation thermique qui requière souvent une température élevée permettant là encore des gains en termes de coûts économiques et énergétiques.

Jusqu'à présent, la plupart des formulations utilisées ne sont utilisables qu'avec des lampes UV haute intensité. Il en résulte des problèmes de sécurité pour l'opérateur liés à la longueur d'onde utilisée ainsi qu'une efficacité énergétique non-optimale, réduisant de fait le champ d'application de cette approche. Pour pallier à ces problèmes, l'utilisation de conditions d'irradiation douce constitue donc un défi majeur et le développement d'initiateurs absorbant fortement dans l'infrarouge constitue les meilleurs candidats en termes de réduction de consommation d'énergie et d'amélioration de l'efficacité. La pénétration de la lumière dans l'échantillon constitue également une préoccupation majeure, cette dernière gouvernant l'épaisseur de l'échantillon polymérisé.

Aussi, le développement de photoamorceurs NIR permettant de réaliser simultanément une initiation thermique et photochimique de la polymérisation de résines acryliques a été peu étudié dans la littérature. Au cours de cette présentation, la combinaison inédite et exceptionnelle d'amorceurs thermiques et de colorants proche infrarouges sera décrite.[1,2] En utilisant les colorants proche-infrarouge comme photoamorceurs de polymérisation et sources de chaleur, une polymérisation photochimique et thermique ont pu être réalisées simultanément, permettant d'atteindre des taux de conversion remarquable. L'accès à la polymérisation d'échantillons particulièrement épais est devenu également accessible (voir Figure 1). Une présentation des derniers développements dans ce domaine sera présentée.

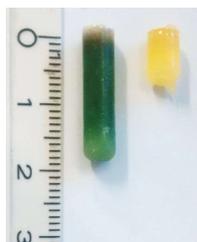


Figure 1. Accès possible à la polymérisation d'échantillons épais par photopolymérisation dans le proche infrarouge.

### Références :

[1] A.-H. Bonardi, F. Morlet-Savary, T. M. Grant, F. Dumur, G. Noirbent, D. Gignes, B.H. Lessard, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, 2018, 51, 1314–1324.

[2] A.-H. Bonardi, F. Bonardi, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, G. Noirbent, T. M. Grant, J.-P. Fouassier, F. Dumur, B. H. Lessard, D. Gignes, J. Lalevée, *Macromolecules*, 2018, soumis.

# SYSTEME PARTICULAIRE INJECTABLE THERMO-GELIFIANT COMME SUPPORT CELLULAIRE ACTIF POUR L'INGENIERIE TISSULAIRE DU CARTILAGE

Guillaume Conzatti <sup>a</sup>, Clémence Nadal <sup>b</sup>, Jade Berthelot<sup>a</sup>, Audrey Tourrette-Diallo<sup>b</sup>, Emmanuel Belamie<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> ICGM équipe MACS, UMR CNRS-UM-ENSCM 5253, Montpellier, France

<sup>b</sup> CIRIMAT, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, CNRS, Toulouse, France

\* audrey.tourrette@univ-tlse3.fr

**Mots-clés :** ingénierie tissulaire, thermogel, biomatériau

**Résumé :** D'après les estimations, 13 % des arthroses (OA) du genou sont d'origine post-traumatique et les OA liées à l'âge affectent plus de 16 % de la population féminine de plus de 65 ans. Les traitements actuellement disponibles, pharmacologiques ou non, permettent de réduire la douleur et le handicap mais aucun n'est efficace pour restaurer durablement la fonction du tissu [1,2].

Des travaux antérieurs ont permis de mettre au point une stratégie cellulaire pour la régénération du cartilage articulaire par l'association d'un support cellulaire à base de microparticules (MS) favorables à l'adhésion et à la prolifération de cellules souches mésenchymateuses (CSM) [3].

La présente étude porte sur la mise au point d'un véhicule cellulaire injectable capable, après implantation, de se solidifier pour offrir une matrice de maintien pour les complexes MS/CSM, activateurs de la régénération tissulaire. Le choix s'est porté sur le développement d'un thermogel : la solidification du gel peut ainsi être induite en réponse à la température corporelle.

La chitosane a été fonctionnalisé par un polymère thermosensible (PNIPAM). Afin d'effectuer le greffage covalent sur les amines du chitosane, le PNIPAM-COOH a été synthétisé par polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer), permettant une fonctionnalité en bout de chaîne.

Les études rhéologiques ont permis de mesurer l'évolution des modules  $G'$  (conservation) et  $G''$  (perte) du copolymère obtenu mettant en évidence une thermo-gélification (Figure 1). L'évaluation biologique montre que les CSM survivent dans le gel, et que l'ajout de MS, permet, à 48 h, d'améliorer la prolifération en offrant un support d'adhésion.

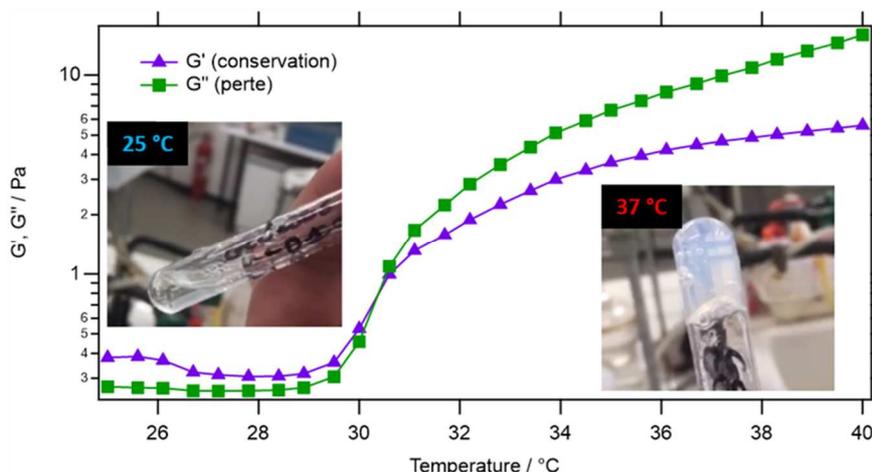


Figure 1 Thermogélification : la solution, visqueuse à 25 °C, gélifie en augmentant la température, ce qui se traduit rhéologiquement par une inversion des modules  $G'$  et  $G''$ .

## Références :

- [1] T. Minas et al. *American Journal of Sports Medicine*, 2009, **37** 902-8
- [2] S. Diederichs et al. *Bioessays*, 2013, **35**, 220-30
- [5] Mathieu et al. *eCM*, 2014, **28**, 82-97

# Understanding the effectiveness of polymer-based nanocarriers for photodynamic therapy

M. Demazeau<sup>a</sup>, D. Berti<sup>b</sup>, B. Lonetti<sup>a</sup>, A.-F. Mingotaud<sup>a</sup>, C. Montis<sup>b</sup>, V. Pimienta<sup>a</sup>, C. Roux<sup>a</sup>, U. Till<sup>a</sup>, P. Vicendo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> IMRCP, Université de Toulouse, UMR CNRS UPS 5623, Toulouse, FRANCE 2

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Florence and CSGI, Sesto Fiorentino, ITALY

demazeau@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** Self-Assembly, Polymer, PDT

## Résumé :

Polymer based nanocarriers have great potential to incorporate and transport photosensitizers commonly used in photodynamic therapy (PDT) [1, 2]. When transported by polymer carriers, the mechanisms of release and possible internalization of photosensitizers inside cells are not well elucidated [3], yet their knowledge is essential in order to optimize the design of drug delivery systems. The results of in cellulo studies are often complicated by the intrinsic variability of cell culture and often difficult to interpret. In order to be able to separate the physicochemical aspects from the biological ones, the use of model membranes are a very useful tool. In the present study, photosensitizers-loaded polymer nanocarriers were used in PDT conditions on lipid vesicles, a simple model of cellular membranes. .

Leakage assays on Large Unilamellar Vesicles and confocal microscopy on Giant Unilamellar Vesicles give us experimental evidence of important modifications in lipid membranes put in contact with solutions of loaded polymer nanocarriers (Fig1). These modifications, related to singlet oxygen production and lipid damages, have been evaluated by Mass Spectrometry. All our results help to rationalize the influence of the nature and composition of the carriers on their efficiency in PDT.

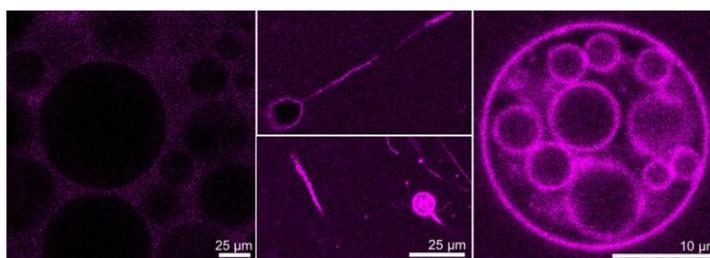


Figure 1. Confocal microscopy images of GUVs after interaction with a solution containing pheophorbide encapsulated in polymeric self-assemblies. Left) PEO-PS ; Center and Right) PEO-PCL

## Références :

- [1] M. Dionzou A. Morère C. Roux B. Lonetti J.-D. Marty C. Mingotaud P. Joseph D. Goudounèche B. Payré M. Léonetti A.-F. Mingotaud, *Soft Matter*, 2016, **12**, 2166-2176
- [2] L. Gibot A. Lemelle U. Till B. Moukarzel A.-F. Mingotaud V. Pimienta P. Saint-Aguet M.-P. Rols M. Gaucher F. Violleau C. Chassenieux P. Vicendo, *Biomacromolecules*, 2014, **15**, 1443-1455
- [3] R. Kerdous F. Sureau A. Bour S. Bonneau, *Int. Journal of Pharmaceutics*, 2015, **495**, 750-760

# Matériaux hybrides nanostructurés à base de nanoparticules de platine et de polymères peptidiques

Ghada MANAI,<sup>ab</sup> Hend HOUIMEL,<sup>a</sup> Bruno CHAUDRET,<sup>a</sup>  
Simon TRICARD,<sup>a</sup> Colin BONDUELLE<sup>b</sup>

<sup>a</sup> LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets), INSA, CNRS, Université de Toulouse, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse

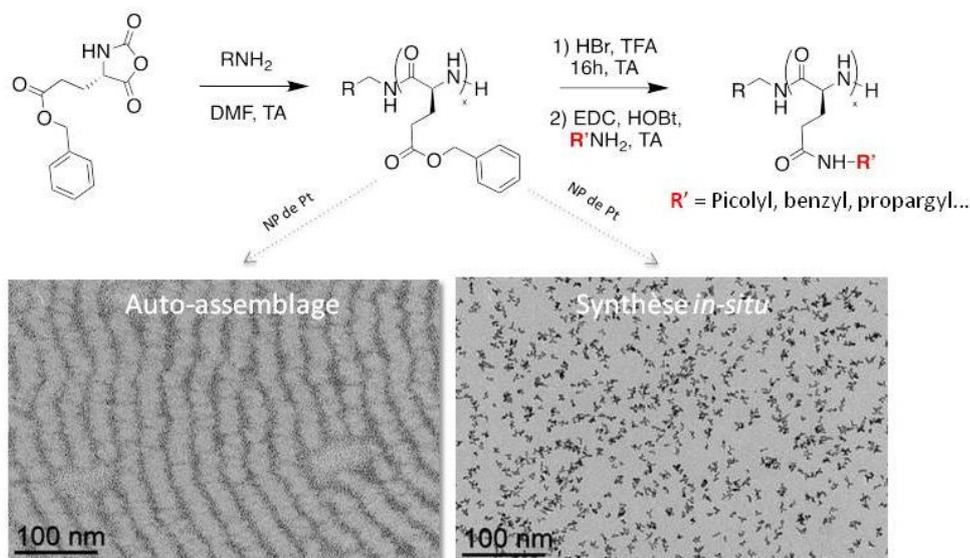
<sup>b</sup> LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), CNRS, Université de Toulouse, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse.

\* manai@insa-toulouse.fr

**Mots-clés :** polypeptides, nanoparticules métalliques, chimie de coordination, auto-assemblage.

## Résumé :

Les polypeptides sont des macromolécules synthétiques constituées d'acides aminés. Le développement de leurs méthodologies de synthèse a facilité leurs intégrations et leurs utilisations extensives dans différents domaines à l'interface avec les sciences du vivant. [1] Les polypeptides sont d'intérêt majeur car ils apportent une structuration biomimétiques et parfois une 'bioactivité' spécifique. **Cette structuration est contrôlée par les fonctions portées par les chaînes latérales du polymère:** ces dernières sont critiques et permettent d'élaborer des matériaux dont la structuration supramoléculaire serait difficile à obtenir avec des polymères non peptidiques. [2]. Ce travail présente la synthèse de poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) via la polymérisation par ouverture de cycle de  $\gamma$ -benzyl-L-glutamate *N*-carboxyanhydride ainsi que la modulation des fonctions portées par ses chaînes latérales. Cette modulation met en œuvre deux étapes de synthèse post-polymérisation: une hydrolyse et un couplage peptidique activé par des carbodiimides. Les fonctions introduites ont pour but d'interagir avec la surface de nanoparticules métalliques et de finalement aboutir à la préparation de nano-composites intelligents (électricité, déformation mécanique). Cette synthèse de nanocomposites peut se faire en mélangeant des polypeptides avec des nanoparticules préformées (auto-assemblage) ou en utilisant ces polymères comme matrice pendant la synthèse de nanoparticules (synthèse *in-situ*).



## Référence :

[1]: T. J. Deming, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 535 [2]: H. Dong, J. Y. Shu, N. Dube, Y. F. Ma, M. V. Tirrell, K. H. Downing and T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11807

# Formation, structure et propriétés de vésicules hybrides polymère/lipide à base de copolymères amphiphiles poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(ethylene oxide)

M. Fauquignon <sup>\*a</sup>, E. Ibarboure <sup>a</sup>, M. Schmutz <sup>b</sup>, A. Brulet <sup>c</sup>, J.-F. Le Meins <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5629, 16 Avenue Pey-Berland, Pessac, France

<sup>b</sup> Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, Strasbourg, France

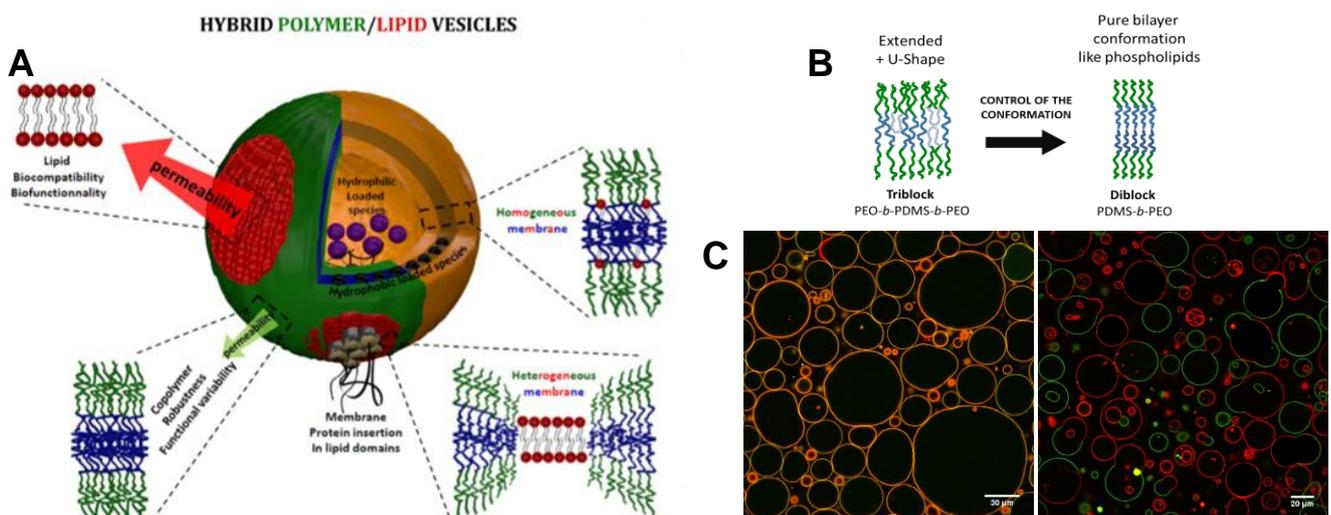
<sup>c</sup> Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12 CEA-CNRS, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

\* martin.fauquignon@enscbp.fr

**Mots-clés :** Vésicule, Hybride, Polymère/Lipide, Copolymères, Diblocs

## Résumé :

Les vésicules hybrides résultant de l'auto-assemblage combiné de copolymères amphiphiles et phospholipides font l'objet d'un intérêt grandissant depuis plusieurs années. Ces assemblages peuvent être vus comme des structures vésiculaires avancées comparé aux liposomes et polymersomes car ils permettent de combiner les avantages des deux systèmes : polyvalence chimique et stabilité mécanique de la membrane polymérique, bio-fonctionnalité et perméabilité de la membrane lipidique. Certains travaux ont mis en avant des paramètres essentiels à la formation de vésicules hybrides unilamellaires de taille micrométrique à nanométrique ainsi qu'à la structuration de la membrane (homogène/ séparation de phase à l'échelle micro/nanométrique). L'utilisation du poly(dimethylsiloxane) (PDMS) comme bloc hydrophobe permet au copolymère de s'adapter partiellement à l'épaisseur de membrane lipidique grâce à sa grande flexibilité. Cependant les copolymères à base de PDMS étudiés jusqu'à maintenant présentent des architectures triblocs (PEO-*b*-PDMS-*b*-PEO) qui favorisent un mélange de conformations au sein de la membrane (en U ou étendu) et pourrait être à l'origine d'une forte déstabilisation de l'interface polymère/lipides dans la membrane, caractérisée par une importante diminution des propriétés mécaniques. Afin d'éviter ce mélange de conformation, une série de copolymères diblocs PDMS-*b*-PEO a été synthétisée, ceux-ci formant des vésicules avec une membrane similaire aux bicouches lipidiques. Ces copolymères ont été étudiés pour la formation de vésicules hybrides unilamellaires larges et géantes (LHUVs / GHUVs). La structuration de la membrane hybride a été élucidée par microscopie pour les GHUVs et par SANS et Cryo-TEM pour les LHUVs. Finalement les propriétés de membrane (tenue mécanique, fluidité, etc) ont été déterminées afin de conclure sur l'avantage de ce système hybride polymère/lipide comparé aux liposomes et aux polymersomes.



**A**-Vésicule hybride polymère/lipide présentant différentes structuration de membrane. **B**-Représentation des conformations possibles des chaînes de copolymères triblocs et diblocs au sein d'une membrane. **C**-Image de microscopie à fluorescence confocale de vésicules hybrides géantes (GHUVs) présentant une membrane homogène (gauche) et une séparation de phase lipide/polymère (droite)

## Références :

- [1] M. Chemin ; P.-M. Brun ; S. Lecommandoux ; O. Sandre ; J.-F. Le Meins, *Soft Matter*, 2012, **8**, 2867-2874  
 [2] T.P.T. Dao ; F. Fernandes ; M. Er-Rafik ; R. Salva ; M. Schmutz ; A. Brûlet ; M. Prieto ; O. Sandre ; J.-F. Le Meins ; *ACS Macro Letters*, 2015, **4**, 182-186

# PRINCIPAUX POLYMERES INTERVENANT DANS LA PHARMACOPEE EUROPEENNE : CARACTERISATION ET ACTION

Moulay-Hassane Guermouche<sup>a</sup>, Radia Ouarezki

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chromatographie, Faculté de Chimie, USTHB,*

*Alger, Algeria*

hguermouche@gmail.com

**Mots-clés :** Polymères organiques, Enzymes, Caractérisation, Action

## Résumé :

L'opérateur en industrie pharmaceutique (analyste ou galéniste) est confronté quotidiennement au choix du polymère nécessaire à la préparation du médicament et à l'analyse préalable de ce polymère. Une des préoccupations essentielles est d'éviter ou de minimiser les interactions possibles polymère-principe actif. Ce travail propose une classification des polymères naturels ou synthétiques utilisés en industrie pharmaceutique apparaissant dans la Pharmacopée Européenne en tant qu'excipients. D'un autre côté, certaines macromolécules ont une activité thérapeutique et sont donc principes actifs. Evidemment, dans ce cas, la prise en charge analytique et galénique du polymère est différente. Dans cette classe, les enzymes occupent une place de choix de par leur activité sélective et puissante. Cependant, il faut noter que certaines macromolécules de synthèse ont une activité thérapeutique. Le tableau suivant présente de manière succincte et incomplète les familles des 2 types de polymères.

Polymères excipients		
Famille	exemples	Rôle
Cyclodextrines (1,2)	β- et hydroxypropyl cyclodextrines	transporteurs
Cellulose et dérivés	Cellulose, hypromellose	Liant...
Amidons et dérivés	Amidons, Dextrin	diluant, délitant, liant.
Macrogols et dérivés	Macrogols, Macrogolglycerides	Surfactants...
Povidone et dérivés	Povidone co- et crospovidone	Désintégrant, épaississant...
Polysorbates	Polysorbates 20, 60, 80	Emulsifiant, solubilisant
Polyvinyls	Polyvinyls acetate, alcool.	Contrôle de la libération
Polymères à activité thérapeutique		
Enzymes	Alteplase	Activateur de plasminogène de type tissulaire; fibrinolytique
	Chimotrypsine	Protéolytique
	Erythropoïétine	facteur de croissance hématopoïétique
	Hyaluronidase	favoriser l'absorption de liquide dans les tissus
	Insuline	permet au glucose d'entrer dans les cellules. du corps.
	Interferon Gamma-1b	Cytokine, défense antivirale
Polymères actifs	Povidone iodé	antiseptique
	Carmellose	laxatif
	Dextranomer	Absorbeur de fluide; traitement des brûlures, des plaies et des ulcères de la peau; préparation pour la greffe de peau.

La caractérisation des polymères est souvent un challenge analytique. Quelques exemples types seront donnés

## Références :

[1] R.C. Rowe, P. J. Sheskey, M. E. Quinn, Handbook of Pharmaceutical Excipients, Pharmaceutical Press, Sixth edition published 2009

[2] R.Ouareki, E. Rogalska, M.H.Guermouche, Pharm. Develop. Technol. 2012, 17, 632-637

# LES SILYL GLYOXYLATES : UNE NOUVELLE FAMILLE DE PHOTOAMORCEURS HAUTE PERFORMANCE DANS LE DOMAINE DU VISIBLE

Julie Kirschner <sup>\* a</sup>, Mariem Bouzrati-Zerelli <sup>a</sup>, Christoph P. Fick <sup>b</sup>, Maximilian Maier <sup>c</sup>, Céline Dietlin <sup>a</sup>, Fabrice Morlet-Savary <sup>a</sup>, Jean Pierre Fouassier <sup>a</sup>, Jean-Michel Becht <sup>a</sup>, Joachim E. Klee <sup>\* d</sup>, Jacques Lalevée <sup>\* a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361 – UHA, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

<sup>b</sup> ETH Zurich, Rämistr. 101, 8092 Zürich, Suisse

<sup>c</sup> BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstr. 30, 49448 Lemförde, Allemagne

<sup>d</sup> Denstply Sirona Restorative, De-Trey-Str. 1, 78467 Konstanz, Allemagne

\* julie.kirschner@uha.fr; jacques.lalevee@uha.fr; Joachim.Klee@dentsplysirona.com

**Mots-clés :** Silyl Glyoxylates, photopolymérisation radicalaire, lumière bleue, blanchiment, dentisterie

## Résumé :

Les Silyl Glyoxylates (par exemple, DKSi, Et-DKSi et Bn-DKSi, Schéma 1) sont proposés comme une nouvelle classe de photoamorceurs haute performance pour la polymérisation radicalaire de résines méthacryliques sous irradiation avec des LED bleues [1], [2].

Trois Silyl Glyoxylates (les (*tert*-butyldiméthylsilyl)glyoxylate de *tert*-butyle, d'éthyle et de benzyle) ont été synthétisés [3] [4] et étudiés comme nouveaux photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire de résines méthacryliques, sous air, sous irradiation avec une LED bleue de dentisterie centrée à 477 nm. Des polymères épais (1.4 mm) et bien secs ainsi que des composites sont facilement obtenus. Les Silyl Glyoxylates présentent d'excellentes performances de polymérisation sous irradiation avec une LED bleue de dentisterie ainsi que de remarquables propriétés de blanchiment en comparaison avec les systèmes traditionnels du domaine dentaire, à base de camphorquinone.

Les profils de photopolymérisation sont obtenus par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR). La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ainsi que l'expérience de photolyse permettent de proposer les mécanismes photochimiques impliqués. Des calculs de modélisation moléculaire sont également réalisés afin de déterminer la nature des états excités et de confirmer les mécanismes chimiques impliqués dans l'étape d'amorçage.

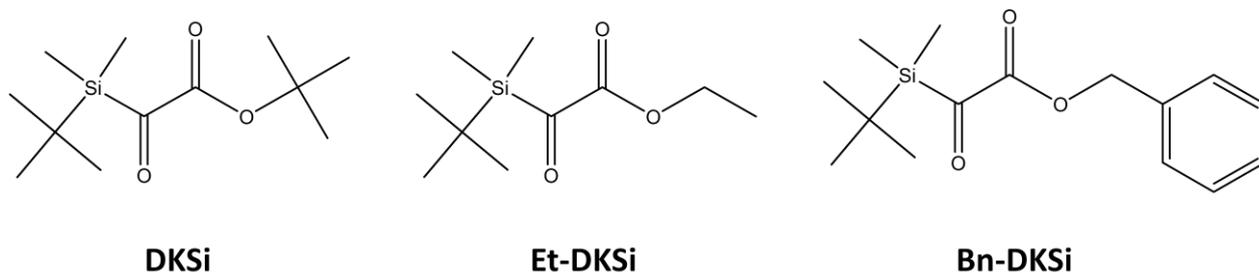


Schéma 1 : Structures de trois Silyl Glyoxylates : le DKSi, l'Et-DKSi et le Bn-DKSi.

## Références :

- [1] : EP 15 188 969.8, J. E. Klee ; F. Szillat ; M. Maier ; H. Ritter ; J. Lalevée ; J. P. Fouassier ; F. Morlet-Savary ; C. Dietlin ; M. Bouzrati-Zerelli ; C. P. Fik, 2017.  
 [2] : M. Bouzrati-Zerelli ; J. Kirschner ; C. P. Fik ; M. Maier ; C. Dietlin ; F. Morlet-Savary ; J. P. Fouassier ; J.-M. Becht ; J. E. Klee ; J. Lalevée, *Macromolecules*, 2017, **50**, 6911-6923.  
 [3] : C. Bolm ; A. Kasyan ; P. Heider ; S. Saladin ; K. Drauz ; K. Günther ; C. Wagner, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2265-2267.  
 [4] : D. A. Nicewicz ; G. Brétéché ; J. S. Johnson, *Org. Synth.*, 2008, **85**, 278-286.

# CARACTERISATION DE POLYPEPTIDES A BASE DE MOTIFS ELASTINE PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE

A. Vax<sup>a,b\*</sup>, L.M. Bravo Anaya<sup>a,b\*\*</sup>, J. Rosselgong<sup>a,b</sup>, S. Kot<sup>a,b</sup>, Y. Xiao<sup>a,b</sup>, B. Garbay<sup>a,b</sup>, E. Garanger<sup>a,b</sup>, C. Schatz<sup>a,b</sup>, S. Lecommandoux<sup>a,b</sup>

\* Amelie.Vax@enscbp.fr, \*\*Monica.Bravoanaya@enscb.fr

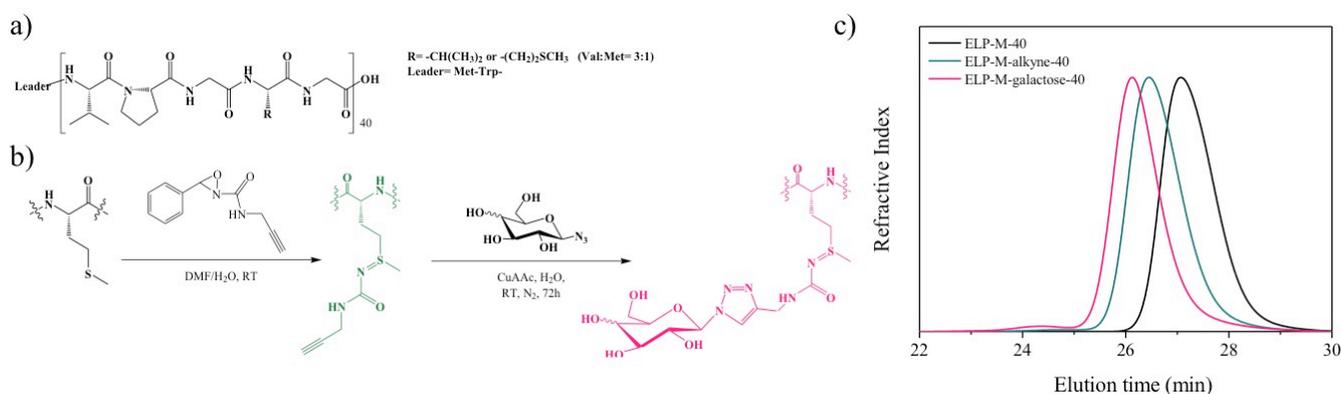
<sup>a</sup> Université de Bordeaux, LCPO, UMR 5629, F-33600, Pessac, France

<sup>b</sup> CNRS, LCPO, UMR 5629, F-33600, Pessac, France

**Mots-clés :** Polypeptides de type élastine (ELPs), Chromatographie par exclusion stérique.

## Résumé :

Les polypeptides de type élastine (ELPs) sont des biopolymères composés d'une séquence pentapeptidique répétée [-Val-Pro-Gly-Xaa-Gly-], où le résidu hôte (Xaa) peut être n'importe quel acide aminé à l'exception de la proline (Pro) [1]. L'ingénierie des ELPs permet de contrôler leurs dimensions macromoléculaires, à savoir leur séquence, leur longueur, ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques telle que leur thermosensibilité [2,3]. En général, diverses techniques analytiques telles que la RMN, la spectroscopie de masse et l'électrophorèse SDS-PAGE sont utilisées pour déterminer leur masse molaire, leur pureté et leur pourcentage de fonctionnalisation. Dans ce travail, nous avons étudié une série d'ELPs de natures différentes (composition, masse et fonctionnalisations chimiques) par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et comparé les résultats obtenus par d'autres techniques analytiques complémentaires (RMN, MALDI, ESI et SDS-PAGE). Cette technique de SEC a également été utilisée pour suivre avec succès les réactions chimiques entre les ELPs et différents types de molécules telles que des peptides, des monosaccharides ou des oligomères. Comme la technique de SDS-PAGE utilisée communément en biologie, elle permet de mesurer la masse molaire des ELPs et d'évaluer le pourcentage de multimères. Ces analyses comparatives sur le plan quantitatif et qualitatif, combinant des outils relevant de la chimie classique et de la biotechnologie, nous permettent d'avoir une vision précise de la composition et l'état de fonctionnalisation de ces polymères protéiques de plus en plus utilisés en science des (bio)matériaux.



a) Structure de l'ELP-M-40, b) réaction d'alkylation chimiosélective des méthionines d'un ELP-M-40 suivie d'une réaction 'click' pour le greffage de Gal-N<sub>3</sub> et c) chromatogrammes en indice de réfraction par SEC des ELP-M-40, ELP-M-alkyne-40 et ELP-M-galactose-40 dans le tampon CH<sub>3</sub>COOH/Acétate d'ammonium/ACN.

## Références :

- [1] T. Kowalczyk, K. Hnatuszko-Konka, A. Gerszberg, A. K. Kononowicz, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2014, **30**, 2141–2152.
- [2] J. R. Kramer, R. Petittedemange, L. Bataille, K. Bathany, A.-L. Wirocius, B. Garbay, T. J. Deming, E. Garanger and S. Lecommandoux, *ACS Macro Lett.* 2015, **4**, 1283–1286.
- [3] D. E. Meyer and A. Chilkoti, *Biomacromolecules* 2004, **5**, 846-851.

## ASSEMBLAGES HYBRIDES NANOPARTICULES D'OR- IONS GADOLINIUM - POLYMERES

Claire Pibourret<sup>a</sup>, Quentin Toulomet<sup>a</sup>, Ugo Till<sup>b</sup>, Frédéric Violleau<sup>b</sup>, Barbara Lonetti<sup>a</sup>, Anne-Françoise Mingotaud<sup>a</sup>, Jean-Daniel Marty<sup>\*a</sup>, [Diana Ciuculescu-Pradines](#)<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Toulouse III - Paul Sabatier

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRA, INPT, INP-EI PURPAN, Toulouse, France

\* ciuculescu-pradines@chimie.ups-tlse.fr; marty@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** polymères, assemblages hybrides, nanoparticules d'or, ions métalliques

### Résumé :

L'assemblage spontané de polymères à doubles blocs hydrophiles induit par la complexation d'ions métalliques, constitue une approche simple pour accéder à la formation de colloïdes Complexes Polyioniques Hybrides (HPICs) de taille nanométrique.

Des HPICs formés par l'addition d'ions trivalents  $Gd^{3+}$  sur un copolymère dibloc  $PEO_{6k}-b-PAA_{3k}$  ont été mis au point dans l'équipe IDeAS et exploités en tant qu'agent de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique.[1]

Nous avons étudié la possibilité d'étendre cette stratégie à des systèmes incluant un troisième composant, à savoir des nanoparticules d'or.(Figure 1)

Nous avons mis en évidence que le processus d'assemblage est sensible à l'environnement local autour des nanoparticules et dépend de la quantité d'ions  $Gd^{3+}$  et de polymère. Pour un enrobage efficace des NPs par le polymère, la présence d'un groupement d'attache type xanthate est également indispensable.

La formation des objets a été étudiée par spectroscopie UV-Vis, MET, DDL, NTA. De manière originale, une technique chromatographique, à savoir le Fractionnement par couplage Flux-Force gravitationnelle (SdFFF) a été employée pour caractériser les nanoparticules d'or et les assemblages.

Les résultats présentés ici sont en voie d'optimisation pour la conception d'assemblages nanométriques en tant que nanoplateformes multifonctionnelles.

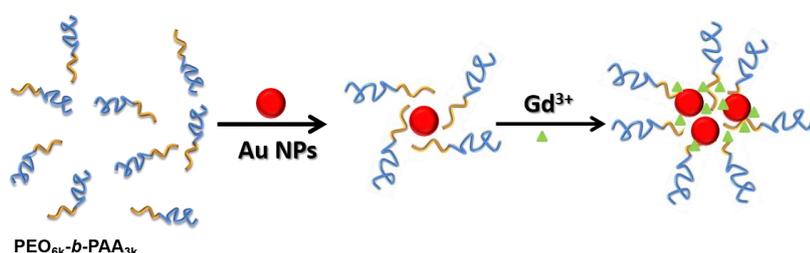
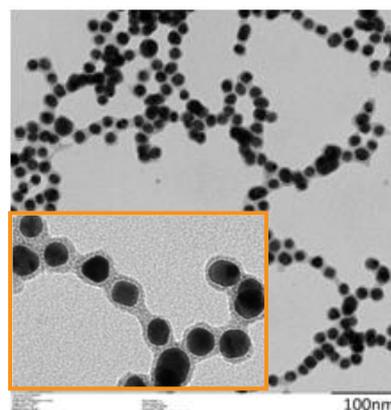


Figure 1 : Principe de formation des assemblages  $NPsAu-Gd^{3+}$ -polymères et image MET des assemblages  $NPsAu-Gd^{3+}$ -PAA



### Références :

[1] : C. Frangville ; Y. Li ; C.Billotey ; D.R. Talham ; J. Taleb ; P. Roux ; J.-D. Marty ; C. Mingotaud, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 4069-4073.

# Développement d'un adhésif photopolymérisable pour application en chirurgie humaine et vétérinaire

Ariane Aubin<sup>\*a,b</sup>, Jean-Philippe Schwebelen<sup>a,b</sup>, Pauline Châlons<sup>b</sup>, Bertrand Perrin<sup>b</sup>, Jacques Lalevée<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 15 rue Jean Starcky, 68 200 Mulhouse, France

<sup>b</sup> Cohesives, 6 bd Alexandre I<sup>er</sup> de Yougoslavie, 21 000 Dijon, France

\* ariane.aubin@uha.fr

**Mots-clés :** adhésif, biomédical, acrylates, photopolymérisation.

## Résumé :

La fermeture chirurgicale d'une plaie ou d'une incision s'effectue au moyen d'une suture par un fil serti d'une aiguille ou par un système d'agrafage. Ces techniques sont aujourd'hui largement utilisées mais elles présentent deux inconvénients majeurs : la suture lèse le tissu suturé et laisse un corps étranger dans la plaie chirurgicale. Ces deux facteurs créent alors une inflammation laissant une cicatrice visible et pourra évoluer vers une cicatrice hypertrophique ou chéloïde. Le risque de développement d'une infection cutanée est également augmenté, pouvant alors avoir de graves conséquences.

Depuis l'apparition des colles à base de fibrine en 1998, le collage connaît une expansion dans le milieu de la chirurgie et représente une alternative pertinente à ces problématiques.<sup>[1]</sup> Cette méthode non destructrice et non invasive permet l'adhésion de deux tissus ou le rapprochement deux berges d'une incision. Cependant, l'efficacité des colles chirurgicales actuelles est décevante, réduisant leur action au rôle d'agent hémostatique. En effet, leur adhésion aux tissus biologiques étant très faible, elles ne permettent pas de réaliser une suture.<sup>[2]</sup> Les besoins actuels restent donc insatisfaits et nécessitent le développement de nouveaux matériaux plus performants permettant une adhésion et un maintien sur tissus biologiques supérieurs, permettant alors d'améliorer les résultats cliniques d'un grand nombre d'interventions chirurgicales de tout type de chirurgie.

Le procédé développé dans le cadre de ce travail présente un mode d'action nouveau reposant sur un processus multicouche.<sup>[3]</sup> Une première couche appelée C1 est en contact direct avec le substrat biologique, dont le rôle est d'assurer un ancrage efficace dans les tissus par pénétration des couches superficielles. Cette première garantit alors l'adhésion d'une seconde couche C2 qui tient le rôle de protection et de fermeture de la plaie traitée. Le procédé d'utilisation de cet adhésif multicouche est décrit dans le schéma ci-dessous.



Schéma : Processus d'application de l'adhésif développé.

L'adhésif présente des propriétés modulables, permettant un collage efficace sur tout type de tissus biologiques internes et/ou externes. Ses propriétés physico-chimiques et mécaniques doivent s'adapter au type de tissus envisagé et à son environnement, afin de garantir à la fois un mouillage du substrat, mais également tenir un rôle de pansement durant la période de cicatrisation. Cet ancrage profond du réseau polymère assure une protection durable qui s'évacue, dans le cas de traitements externes, par la desquamation. L'utilisation d'un processus photosensible permet une utilisation rapide et simple de cet outil lors d'une opération chirurgicale.

## Références :

[1] : B. Perrin ; P.-Y. Brichon ; M. Bracini ; C. Derail ; Y. LeTerrier ; E. Papon ; Y. Barrandon ; C. Sessa ; O. Chavanon, *Chirurgie Thoracique Cardio-vasculaire*, 2012, **16**, 33-42.

[2] : a) B. Perrin, M. Dupeux, P. Tozzi, D. Delay, P. Gesbach, L. von Segesser, *Eur. J. Cardiothorac. Surg.*, 2009, **36**, 967-972. b) B. Perrin, M. Braccini, C. Bidan, C. Derail, E. Papon, Y. Leterrier, Y. Barrandon, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2016, **70**, 81-89.

[3]: B. Perrin, C. Derail, L. Badie, E. Papon, Surgical Adhesives, WO Patent 18553 A1, 2016.

## Nanoparticules hybrides organiques/inorganiques pour l'imagerie multimodale

Jean-Daniel Marty <sup>a\*</sup>, Christophe Mingotaud <sup>a</sup>, Stéphane Gineste <sup>a</sup>, Claire Billotey <sup>b</sup>,  
Daniel R. Talham <sup>c</sup>

<sup>a</sup> IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, 31062 Toulouse Cedex 09, France

<sup>b</sup> EMR 3738 Ciblage Thérapeutique en Oncologie Université de Lyon, Université Jean Monnet, Hospices Civils Lyon, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

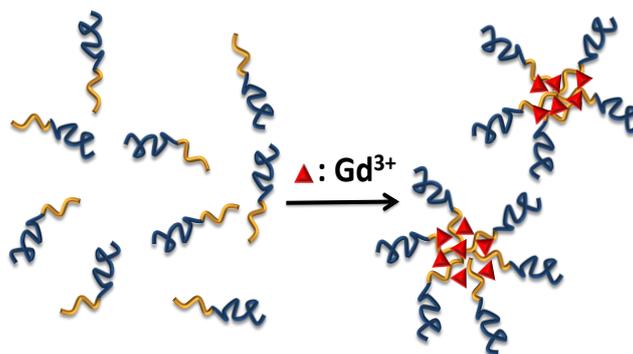
<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32611-7200, USA

\* marty@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** IRM, complexes poly-ioniques, gadolinium, multimodal

### Résumé :

Le mélange de copolymères double-hydrophiles contenant un bloc complexant ionisable et un bloc neutre avec des ions métalliques (par exemple,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ...) conduit à la formation spontanée de colloïdes.[1] Récemment, nous avons démontré que les copolymères constitués de blocs poly (acide acrylique) et poly (oxyde d'éthylène) interagissent efficacement avec les ions gadolinium et forment des nano-objets d'un diamètre de 20 nm (voir figure).[2]



*Formation de nanoparticules hybrides par addition d'ions gadolinium à une solution d'un copolymère constitué d'une séquence ionisable (en bleu) et d'une séquence neutre (en jaune).*

Ces particules sont biocompatibles et étonnamment stables, même après dilution ou dialyse. In vivo, ces nano-objets testés comme agent de contraste pour l'IRM sont bien tolérés par les rats et présentent une bonne stabilité, une élimination urinaire rapide et des propriétés de relaxivité magnétique supérieures aux agents de contrastes habituellement utilisés même à un champ magnétique élevé. La facilité à élaborer de tels systèmes hybrides permet en outre leur utilisation dans diverses techniques d'imagerie médicale multimodale [3,4]

### Références :

[1] G. Layrac ; C. Gérardin ; D. Tichit ; S. Harrisson ; M. Destarac, *Polymer*, 2015, **72**, 292-300.

[2] C. Frangville ; Y. Li ; C. Billotey ; D.R. Talham ; J. Taleb ; P. Roux ; J.-D. Marty ; C. Mingotaud, *Nano Lett.* 2016, **16**, 4069-4073.

[3] C. Mingotaud ; J.-D. Marty ; C. Frangville ; D.R. Talham, brevet FR3043330 - 2017-05-12 BOPI 2017-19.

[4] N.M. Pinkerton ; L. Behar ; K. Hadri ; B. Amouroux ; C. Mingotaud ; D.R. Talham ; S. Chassaing ; J.-D. Marty, *Nanoscale*, 2017, **9**, 1403-1408.

## Electrostatic complexation of chitosan oligosaccharides (COS) with small interfering RNA (siRNA)

Tim DELAS<sup>a\*</sup>, Olivier SANDRE<sup>a</sup>, Christophe SCHATZ<sup>a</sup>, Maxime MOCK-JOUBERT<sup>b</sup>, Stéphane TROMBOTTO<sup>b</sup>, Thierry DELAIR<sup>b</sup>, Agnes CREPET<sup>b</sup>, François DOLE<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5629, 33600 Pessac, France

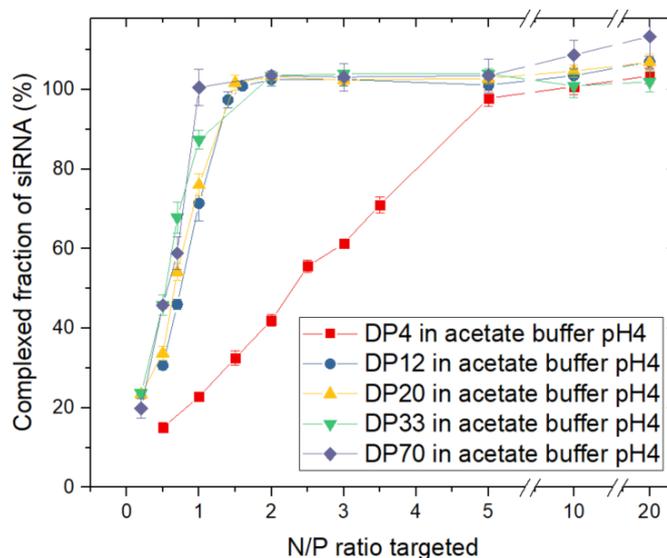
<sup>b</sup>Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), CNRS UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Univ Lyon, 69622 Villeurbanne, France

<sup>c</sup>Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), CNRS UPR 8641, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France

\* Tim.Delas@enscbp.fr, <http://www.lcpo.fr/>

**Mots-clés :** small interfering RNA, chitosan, oligosaccharides, self-assembly, gene delivery

**Résumé :** Chitosan is a polycationic biopolymer used to protect and deliver small interfering RNA (siRNA) for biological applications. Chitosan prevents degradation and facilitates RNA entry into the target cells. However, the interaction between the polymer chains and the siRNA at the molecular level is poorly described since ill-defined chitosans of relatively high molecular weight are usually used to form complexes with siRNA. Here we used well-defined oligosaccharides of chitosan varying in degree of polymerization (DP) from DP=4 to DP=70 to study the role of the chitosan chain length on the thermodynamics of the complexation and the morphology of the complexes. The complexation was studied by Dynamic Light Scattering (DLS), spectroscopy with Toluidine Blue and Isothermal Titration Calorimetry (ITC) under various pH conditions. It was found that the chitosan chain length is a critical factor in the efficiency of the complexation. Longer chitosan chains have shown better complexation yield at various nitrogen to phosphate (N/P) ratios, illustrating the cooperative effect of the DP in complexing chitosan with siRNA. The global study provides a set of results of interest for the future design of siRNA delivery systems that must provide improved stability in the bloodstream, effective cell internalization and ease of dissociation in the cytoplasm.



Efficiency of the siRNA complexation at various N/P ratios with oligochitosans varying in DP as determined by spectroscopy with Toluidine Blue.

### Références :

[1]: Alameh, M.; Lavertu, M.; Tran-Khanh, N.; Chang, C.-Y.; Lesage, F.; Bail, M.; Darras, V.; Chevrier, A.; Buschmann, M. D. *Biomacromolecules* 2018, 19 (1), 112–131.

[2]. Bohr, A.; Tsapis, N.; Andreana, I.; Chamarat, A.; Foged, C.; Delomenie, C.; Noiray, M.; El Brahm, N.; Majoral, J.-P.; Mignani, S.; Fattal, E. *Biomacromolecules* 2017, 18 (8), 2379–2388.

# Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à matrice biopolymère chargée particules lignocellulosiques

Khadija Mnif<sup>a,b</sup>, Mohamed Jaziri<sup>a</sup>, Christian Carrot<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Electrochimie Et Environnement (L2E), Ecole Nationale D'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie*

<sup>b</sup> *UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université de Lyon, CNRS, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, France*

mnif\_khadija@yahoo.fr

**Mots-clés :** biocomposite, bio-polyester, valorisation, particules lignocellulosiques

## Résumé :

Le secteur agricole joue un rôle prépondérant dans l'économie tunisienne. La Tunisie est classée première mondialement dans l'exportation d'huile d'olive et deuxième producteur mondial derrière l'Espagne pendant la campagne 2014-2015 d'après l'Office National de l'Huile. Cependant, cette activité agricole entraîne des problèmes environnementaux parfois graves à travers les sous-produits qui en résultent. La prise de conscience de cet impact a favorisé la recherche dans une perspective de développement de filières pour la valorisation de déchets à caractère lignocellulosique ; ceci, dans le but de les convertir en substances utiles.

Notre travail s'inscrit dans cette mouvance ; il se donne pour objectif d'élaborer, par voie fondue dans une extrudeuse baxis, de nouveaux matériaux composites à base d'une matrice polyester biodégradable [Mater-Bi NF803 de Novamont (Italie)] et d'une charge constituée essentiellement de grignon d'olive épuisé, mais aussi de coques d'amandes et de noyaux de dattes, très abondants en Tunisie, mais encore insuffisamment valorisés. Le but est de trouver des moyens de valoriser ces débris lignocellulosique (PCL) dans des composites bioplastiques, sous forme de farine broyée, en résolvant à la fois un problème écologique lié à l'élimination de ces résidus de l'industrie agricole en Tunisie. Les mélanges ainsi élaborés, aux différentes compositions ont été, par la suite, étudiés du point de vue des propriétés mécaniques (traction et chocs), thermiques (ATG et DSC), ainsi que de la morphologie.

L'influence du pourcentage massique de la charge lignocellulosique, sur les comportements notamment thermiques et mécaniques des mélanges a été étudiée ; ceci, en vue de préciser la plage de compositions présentant les propriétés finales d'intérêt.

## Etude micro mécanique de la sensibilité à l'humidité de polymères biosourcés

Raphaëlle Kulis<sup>\* a,b</sup>, Etienne Barthel<sup>a</sup>, Alessandro Benedetto<sup>b</sup>, Pierre Salomon<sup>b</sup>

<sup>a</sup> SIMM – ESPCI Paris, Paris, France, 10 rue Vauquelin

<sup>b</sup> Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers, France, 39 quai Lucien Lefranc

\* raphaelle.kulis@espci.fr

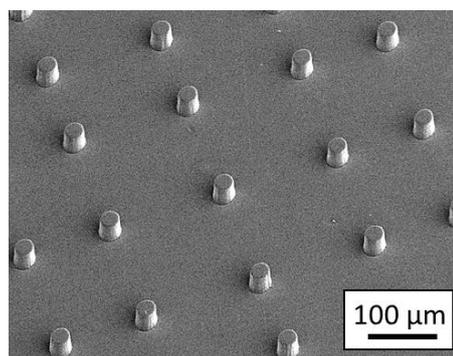
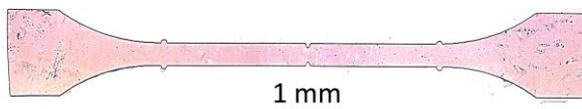
**Mots-clés :** polyester, humidité, micro traction, micro compression

### Résumé :

La laine de verre est un matériau constitué de fibres de verres micrométriques agencées de manière aléatoire et peu dense. Afin d'assurer la bonne cohésion mécanique de la laine, un polymère fortement réticulé est également incorporé lors de l'élaboration afin de jouer le rôle de liant entre les fibres. De nouveaux liants biosourcés de type polyester sont actuellement en développement chez Saint-Gobain. L'optimisation de ces nouvelles formulations nécessite une meilleure connaissance de leur comportement mécanique. Leur caractérisation est cependant limitée par le moussage important qui se produit lors de la polymérisation rapide du polymère, moussage qui rend impossible la préparation d'échantillons macroscopiques dans des conditions représentatives du procédé réel.

Pour surmonter cette difficulté, nous préparons des échantillons d'une taille caractéristique de l'ordre d'une dizaine de microns, de géométrie contrôlée que nous testons grâce à des outils de caractérisation micro-mécanique adaptés. Les propriétés élastiques et à rupture du matériau sont étudiées grâce à un test de traction sur micro fibres de polymère [1]. Les propriétés plastiques sont quant à elles analysées par compression de micro piliers [2].

Ces tests sur micro-échantillons sont particulièrement adaptés pour établir la sensibilité à l'humidité de la réponse du polymère. En effet, la taille micrométrique des échantillons facilite la diffusion homogène de l'eau par opposition aux échantillons macroscopiques standards. De cette manière, nous avons mis en évidence une forte influence de l'humidité sur le comportement mécanique du matériau. Alors que le polymère présente un comportement vitreux à humidité ambiante, une chute abrupte des propriétés est observée au-delà de 80 %RH. Cette transition est attribuée à un phénomène de plastification par l'eau qui entraîne une transition du polymère de l'état vitreux vers l'état gel. Nous montrons également l'effet de l'histoire thermohydrigue du matériau sur ses propriétés mécaniques.



Micro échantillons de polyester biosourcé. A gauche : Micro fibres. A droite : Micro piliers (observation MEB)

### Références :

[1] Tan, E. P. S., S. Y. Ng, and C. T. Lim, *Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber*, 2005, *Biomaterials* **26(13)**, 1453-1456

[2]: Wang, S., Yang, Y., Zhou, L. M., & Mai, Y. W., *Size effect in microcompression of epoxy micropillars*, *Journal of materials science*, 2012, **47(16)**, 6047-6055.

# Theoretical Design of New Small Molecules Thiophene and Oxathiazole based D- $\pi$ -A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs)

T. Abram, R. Kacimi, L. Bejjit, M. Bouachrine\*

MEM, High School of Technology (ESTM), University Moulay Ismail, Meknes, Morocco

tayeb87abram@gmail.com or bouachrine@gmail.com

**Keywords:** Thiophene, Oxathiazole, DFT, TD/DFT, Dyes solar cells

## Abstract

Four series of dyes were studied theoretically and characterized by functional density theory (DFT) and time-density functional theory (TD / DFT) using the B3LYP method and the 6-31G base set (d, p) to systematically explore the structure-property relationship of dyes with the D- $\pi$ -A architecture and the performance of dye sensitized solar cells. These new compounds based on Thiophene and Oxathiazole bound to cyanoacrylic acid 2 as the acceptor and the electron donor unit has varied. The key parameters associated with the short circuit current density  $J_{sc}$  and the open circuit photovoltage  $V_{oc}$  have been characterized and analyzed in detail. All assay results show that DM2 dye should be the best candidate to manufacture dye-based solar cells because of the better electronic property low energy gap and optimal optical absorption bung (wide absorption band of 300 to 900 nm for the adsorbed dye) in neutral and doping states and other exceptional parameters.

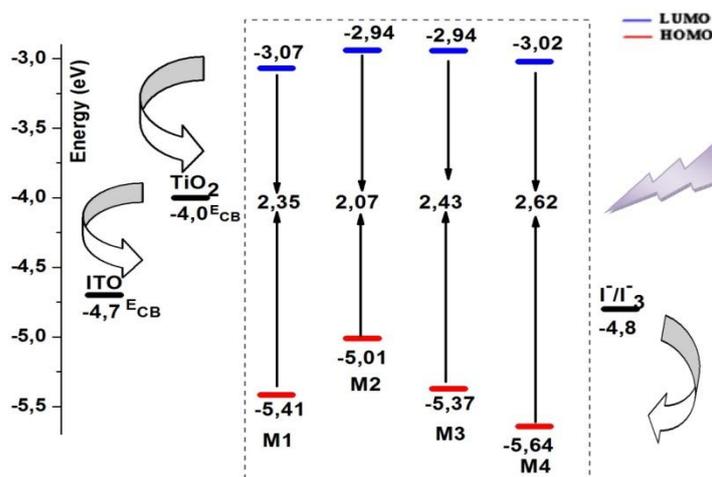


Figure: Sketch of DFT/B3LYP/6-31G calculated energy of the HOMO, LUMO levels of studied molecules.

## References :

- [1] A. El Assyry, A. Hallaoui, F. Abrighach, R. Touzani, A. Zarrouk, A. Lamhamdi, "DFT spectroscopy properties of new N-heterocyclic compounds designed for efficient photovoltaic applications" Der Pharmacia Lettre, (2015) 7 (9) 151-160

## Enhanced Stabilization of Water-scCO<sub>2</sub> Interface by Block-like Spontaneous Gradient Copolymers

Mingxi Wang<sup>a</sup>, Xuan Liu<sup>a</sup>, Simon Harrisson<sup>a</sup>, Antoine Debuigne<sup>b</sup>, Jean-Daniel Marty<sup>\*a</sup>, Mathias Destarac<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> IMRCP, UMR 5623, Université de Toulouse, 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse, Cedex 9, France

<sup>b</sup> CERM, CESAM, University of Liège, 11, Allée du Six Août, B-4000 Liège, Belgium

\* marty@chimie.ups-tlse.fr ; destarac@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** phase behavior, surface tension, gradient copolymer, supercritical carbon dioxide, RAFT/MADIX

### Résumé :

There is an increasing interest in the specific physicochemical properties of gradient copolymers at interfaces. In this work, the phase behavior and interfacial properties of amphiphilic gradient copolymers at the water-CO<sub>2</sub> interface are explored and compared to that of diblock copolymer counterparts. It is observed that spontaneous amphiphilic block-like gradient copolymers made of N,N-dimethylacrylamide, vinyl pivalate and vinyl acetate exhibit slightly lower cloud point pressures in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) than the corresponding diblock copolymers. Much more pronounced differences are established at the water/scCO<sub>2</sub> interface, with larger critical aggregation concentration (CAC), much faster adsorption kinetics and equilibration, and lower surface tension for gradient copolymers. RAFT/MADIX polymerization allows the control of molar mass, composition and microstructure of the copolymers of the study. These findings shed light on how microstructural control in amphiphilic copolymers can give access to a new range of macromolecular emulsifiers for CO<sub>2</sub> media with improved properties.

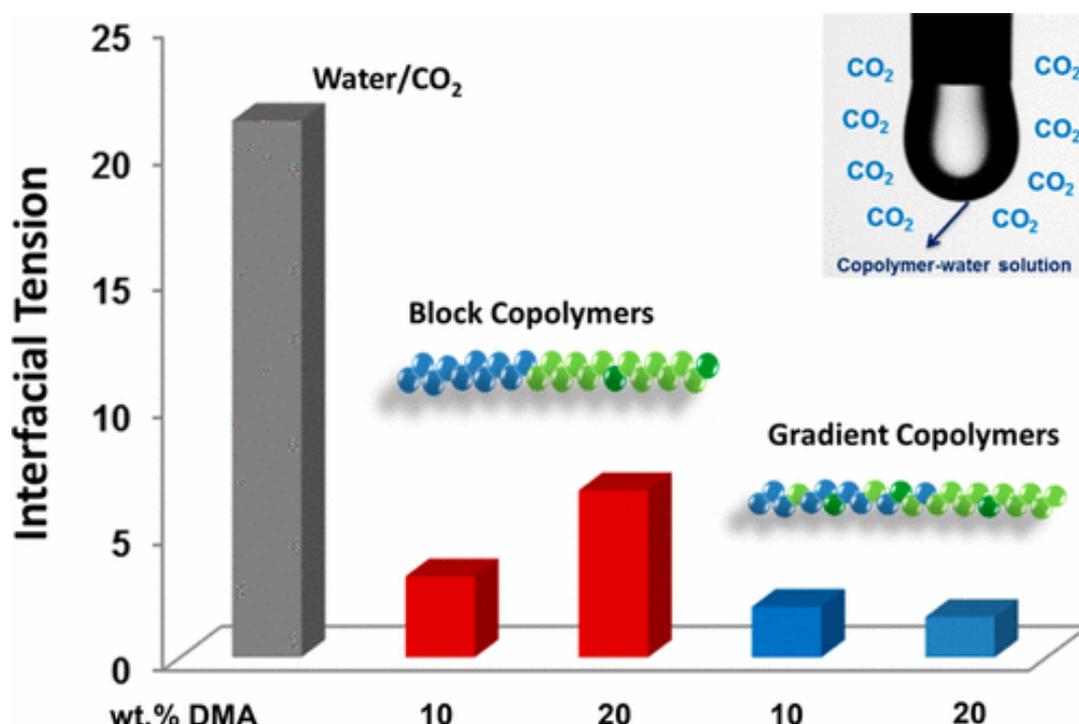


Figure 1: Fluorine-free gradient copolymers cause rapid and significant reductions in the interfacial tension of CO<sub>2</sub>/water interfaces

### Références :

[1] : X. Liu ; M.-X. Wang ; S. Harrisson ; A. Debuigne ; J.-D. Marty ; M. Destarac, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 9645-9650.

# LIMITES DE LA MÉTHODOLOGIE D'ARRHENIUS POUR LA PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DE MATÉRIAUX POLYMÈRES UTILISÉS EN CÂBLERIE

Camille Blivet <sup>\*a</sup>, Jean-François Larché <sup>b</sup>, Yaël Israëli <sup>a</sup>, Pierre-Olivier Bussière <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>b</sup> Nexans Research Center (NRC), F-69000 Lyon, France

\* camille.blivet@sigma-clermont.fr

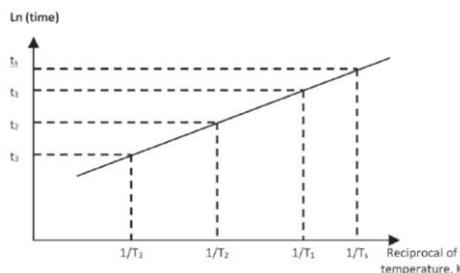
**Mots-clés :** durée de vie, loi d'Arrhenius, thermo-oxydation

## Résumé :

Les polymères sont une catégorie de matériaux qui possèdent de très nombreuses applications, que ce soit dans les objets de la vie courante ou dans des infrastructures industrielles. Il est alors indispensable de s'assurer de la durabilité de ces matériaux, et particulièrement d'étudier l'impact des conditions environnementales (rayons UV, température, oxygène, humidité...) auxquelles ils sont soumis lors de leur utilisation.

Les copolymères d'éthylène (polyéthylène, éthylène-propylène-diène monomère) et le silicone trouvent des applications en câblerie en tant qu'isolant électrique. L'échauffement lié à l'effet Joule lors du passage du courant en plus des conditions environnementales est responsable du vieillissement de ces matériaux. Les conséquences sont la perte de propriétés au cours du temps (notamment de propriétés mécaniques), et sont irréversibles. La prévision de la durée de vie de ces matériaux est donc essentielle afin d'assurer la sécurité des installations dans lesquelles ils sont utilisés.

Le projet implique la collaboration de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et du Centre de Recherche de Nexans (Lyon). L'étude est basée sur le vieillissement accéléré, c'est-à-dire que l'on soumet le matériau à des températures supérieures à sa température d'utilisation réelle afin d'accélérer les phénomènes de dégradation physico-chimiques. Il existe plusieurs modèles de prévision de la durée de vie de matériaux polymères<sup>[1]</sup>, le plus classique étant basé sur la loi d'Arrhenius (cf. figure). Cette loi établit une relation simple entre la vitesse d'une réaction chimique (ici, la thermo-oxydation) et la température. Elle est très utilisée dans les milieux industriels et plusieurs normes internationales (ISO) en recommandent l'utilisation. Cependant, cette approche est de plus en plus controversée<sup>[2],[3]</sup>, et ses limites seront largement discutées dans ce travail de thèse.



Représentation classique de la loi d'Arrhenius

## Références :

[1] M. C. Celina, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**, 2419-2429

[2] L. Audouin ; X. Colin ; B. Fayolle ; J. Verdu, *Matériaux et Techniques*, 2007, **95**, 167-177

[3] K. T. Gillen ; M. Celina ; R. L. Clough, 1998, *Sandia National Laboratories*, Albuquerque, NM 871 85- 1407.

# Etude d'additifs hydrophiles non relargable pour l'élaboration de surfaces amphiphiles anti-adhésives

Guillaume Gillet<sup>a</sup>, Fabrice Azémar<sup>a</sup>, Fabienne Faÿ<sup>a</sup>, Karine Réhel<sup>a</sup>, Isabelle Linossier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ Bretagne-Sud, EA 3884, LBCM, IUEM, F-56100 Lorient, France

\*guillaume.gillet@univ-ubs.fr

**Mots-clés :** antifouling, silicone, poly(éthylène glycol), amphiphile, revêtement

## Résumé :

Les surfaces amphiphiles sont particulièrement efficace pour inhiber la bio-adhésion des microorganismes (bactéries, cellules, micro-algues).[1] Le caractère amphiphile est obtenu par ajout d'une partie hydrophile dans une matrice silicone hydrophobe réticulé. Néanmoins, leur incompatibilité chimique mène à la libération de ces composés (polymères, additifs, huiles, produits non réticulé) et leur bioaccumulation *in vivo* et *in situ* est une menace potentielle [2]. Le but de cette étude est de déterminer les paramètres clefs permettant d'améliorer la miscibilité entre le poly(éthylène glycol) (PEG) et le polydiméthylsiloxane (PDMS). Différents paramètres ont donc été identifiés et étudiés (masse moléculaire, nature de l'espaceur, les fonctions terminales). L'efficacité de la réticulation, la capacité des motifs du PEG à accéder à la surface du revêtement ainsi que l'homogénéité du film ont aussi été évalués grâce à différentes méthodes (microscopie électronique à balayage, Soxhlet...). Les résultats ont montré que l'utilisation d'un copolymère PEG-PDMS garanti la meilleure rétention et par extension, permet de prévenir la libération d'huile silicone. Le PDMS utilisé en tant qu'espaceur améliore la compatibilisation durant la réticulation. L'utilisation d'un polymère hydrophile copolymérisé à un PDMS semble être une structure prometteuse pour obtenir un additif non relargable intégrable dans un revêtement anti-adhésif.

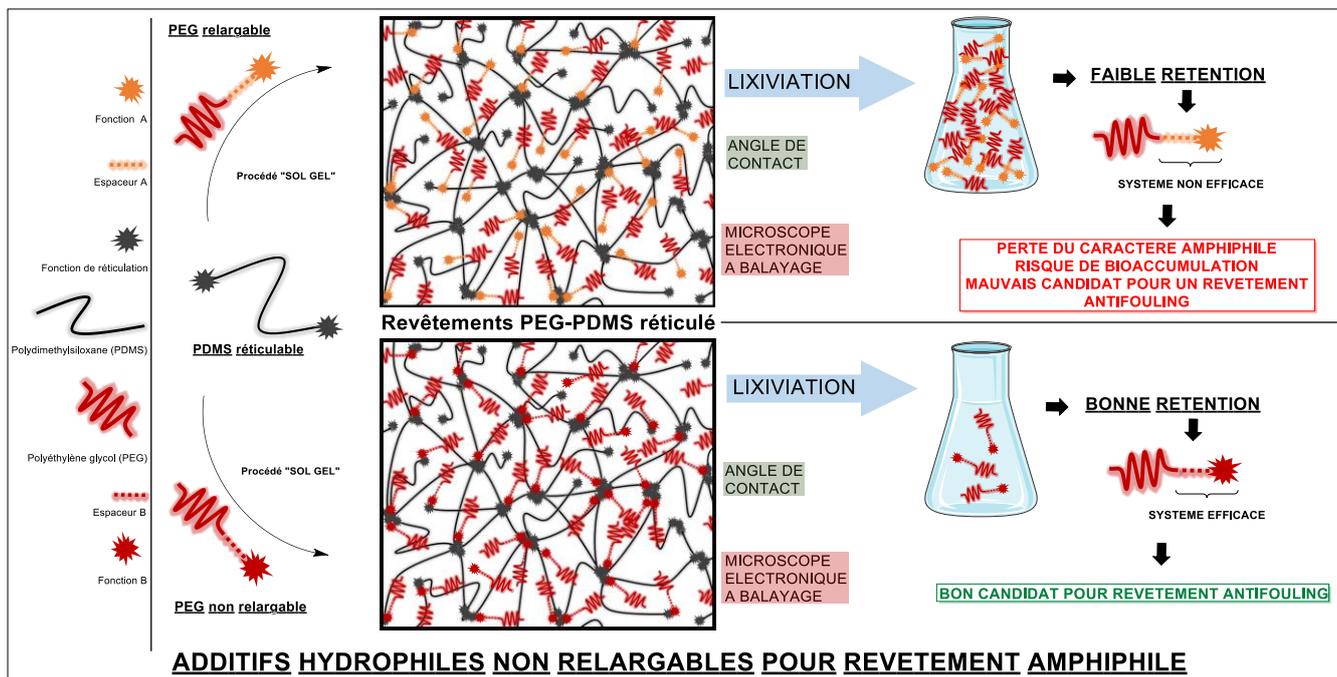


Schéma de l'extraction

## Références :

- [1] : F. Faÿ ; M.L Hawkins ; K. Réhel ; M. Grunlan ; I. Linossier. *GreenMater.* 2016, **4**,53-62  
 [2] : A.P. Nairrainen ; L.R. Hutchings ; I. Ansari ; R.L. Thompson ; N. Clarke. *Macromolecules* 2007, **40**,1969-1980

# Caractérisation multi-échelles du vieillissement par thermooxydation du Polyamide 6,6 et impact de la dégradation sur les propriétés mécaniques et diélectriques

Margot Pliquet <sup>\*a,b</sup>, Michel Rapeaux <sup>b</sup>, Pierre-Olivier Bussiere <sup>a</sup>, Jean-Luc Gardette <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>b</sup> Schneider Electric, Site Electropôle (38EQI), 31 rue Pierre Mendès France F-38320 Eybens, France

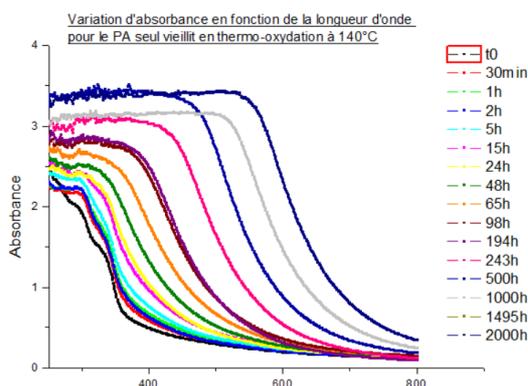
\* Margot.Pliquet@etu.uca.fr

**Mots-clés :** polyamides, thermo-oxydation, propriétés diélectriques, propriétés mécaniques

## Résumé :

Les polyamides sont des matériaux thermoplastiques utilisés dans de nombreux domaines tels que l'automobile, l'isolation électrique, etc. Lors de leur utilisation, ces polymères peuvent être soumis à des contraintes environnementales (température, oxygène, humidité de l'air, irradiation UV) qui entraînent leur dégradation. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au vieillissement des polyamides 6,6 utilisés en tant qu'isolants électriques dans les disjoncteurs. Ces matériaux sont en conditions de service exposés à des températures élevées (100-110°C), en présence d'oxygène, et sont donc à même de subir un vieillissement thermo-oxydatif. Ce vieillissement provoque à long terme une dégradation de leurs propriétés : mécaniques (fragilisation) et diélectriques. Il est donc impératif de prévoir leur durée de vie, afin de pouvoir les remplacer avant qu'ils n'atteignent un état de dégradation qui les rendrait inappropriés à l'usage.

Ce projet est mené en collaboration entre Schneider Electric et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Thématique POPPI). L'étude a pour but de réaliser la caractérisation multi-échelles du vieillissement thermo-oxydatif du polyamide 6,6. Pour cela, les matériaux sélectionnés sont soumis à des températures plus élevées qu'en usage réel (températures au-delà de 140°C), afin d'en accélérer le vieillissement. L'analyse multi-échelles a pour objectif de corrélérer les modifications de la structure chimique (ATR, spectroscopie UV, microspectroscopie IR) et physico-chimiques (DSC, AFM) à l'évolution des propriétés mécaniques (DMA,  $\mu$ -dureté) et diélectriques, ceci de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. Cette méthodologie vise à déterminer et sélectionner les critères expérimentaux pertinents pour la prévision de la durée de vie. Il s'agit également de mettre en évidence l'impact de l'ajout d'additifs (antioxydants, fibres de verre, ignifugeants) sur la durée de vie.



Evolution du spectre d'absorbance UV d'une plaque de Polyamide-6,6 vieillie en conditions de thermo-oxydation

## Références :

- [1] : P. Gijsman ; W. Dong ; A. Quintana ; M. Celina, *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **130**, 83-96  
 [2] : O. Okamba ; E. Richaud ; J. Verdu ; F. Fernagut ; J. Guilment ; B. Fayolle, *Polymer*, 2016, **82**, 49-56  
 [3] : R. Arinero ; C. Riedel ; G.A Schwartz ; G. Lévêque ; A. Alegría ; P. Tordjeman ; N.E Israeloff ; M. Ramonda ; J. Colmenero, *Microscopy : Science, Technology, Applications and Education*, 2010, **3**, 1963-1977

## Amélioration des propriétés barrières de polyesters par le procédé de coextrusion multi-nanocouches

Tiphaine Messin<sup>\*a,d</sup>, Alain Guinault<sup>a</sup>, Cyrille Sollogoub<sup>a</sup>, Valérie Gaucher<sup>b</sup>, Nicolas Delpouve<sup>c</sup>, Nadège Follain<sup>d</sup>, Stéphane Marais<sup>d</sup>

<sup>a</sup> PIMM, Arts et Métiers ParisTech/CNRS/CNAM, 75013 Paris, France

<sup>b</sup> UMET, UMR 8207 CNRS/Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>c</sup> Normandie Univ, UNIRouen Normandie, INSA Rouen, CNRS, GPM, 76000 Rouen, France

<sup>d</sup> Normandie Univ, UNIRouen Normandie, INSA Rouen, CNRS, PBS, 76000 Rouen, France

\* tiphaine.messin@gmail.com

**Mots-clés :** multi-nanocouches, barrières, polyesters, biodégradables

### Résumé :

Ces dernières années, un nouveau procédé de mise en œuvre de films polymères par coextrusion multicouche, permettant de réaliser des films contenant des centaines voire des milliers de couches, a été développé pour obtenir des matériaux de plus en plus performants, notamment d'un point de vue barrière aux petites molécules. De précédents travaux [1,2,3] ont conduit à la réalisation de films multicouches présentant des épaisseurs de couches d'ordre nanométrique et ont montré un phénomène de confinement sur l'un des polymères, notamment lors de la cristallisation. Les auteurs ont alors mis en évidence que la cristallisation de polymères dans un espace très restreint conduisait à la formation de cristaux sous forme de lamelles, plutôt que sous forme de sphérolites, avec une orientation dans le sens longitudinal dans la couche de polymères, ce qui retarderait le passage de petites molécules diffusantes à travers le film multicouches lors de mesures de perméation.

Dans ce travail, nous avons cherché à confiner par un acide polylactique (PLA) deux polymères semi-cristallins biodégradables : le poly(butylène succinate) PBS et le poly(butylène succinate-co-adipate) PBSA. Nous avons sélectionné un PLA amorphe pour étudier l'effet de confinement des couches de polymères semi-cristallins. Des mesures de perméation aux gaz (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) et à l'eau liquide ont été menées sur les films multicouches de PLA/PBS et de PLA/PBSA. Une diminution des coefficients de perméabilité et de diffusion a été obtenue pour ces deux systèmes. Pour comprendre l'amélioration de l'effet barrière, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et par analyse thermique différentielle (DSC) modulée ont été réalisées. Par DRX, une très faible orientation des cristaux dans le sens de l'extrusion a été observée et par DSC modulée, une augmentation de phase amorphe rigide (RAF) a été mesurée. On peut estimer que la réduction de la mobilité des chaînes soit un facteur-clé sans toutefois oublier notamment des effets inhérents aux interfaces formés entre les couches ainsi qu'une organisation cristalline spécifique à ce procédé d'élaboration.

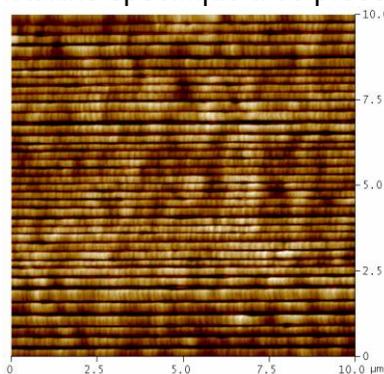


Image AFM du système multicouche PLA/PBSA

### Références :

- [1] : H. Wang, J.K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski, A. Galeski, *Science*. **2009**, 323, 757.  
[2] : M. Gupta, Y. Lin, T. Deans, E. Baer, A. Hiltner, D.A. Schiraldi, *Macromolecules*. **2010**, 43, 4230.  
[3] : S.F. Nassar, S. Domemek, A. Guinault, G. Stoclet, N. Delpouve, C. Sollogoub, *Macromolecules*. **2018**, 51 (1), 128.

# Ultra-fast self-assembly of carbohydrate-based block copolymer thin films

Yingjie Liao <sup>\*a</sup>, Wen-chang Chen <sup>b</sup>, Redouane Borsali <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> *University Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, 38000 Grenoble, France*

<sup>b</sup> *National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan*

\* liao@cermav.cnrs.fr; borsali@cermav.cnrs.fr

**Mots-clés :** carbohydrates, block copolymers, self-assembly, nanostructured thin films, microwave radiations

## Résumé :

Block copolymers (BCP) have attracted considerable research attention and industrial development due to their capability of forming long range ordered patterns at the nanometer scale. Hydrophilicity-hydrophobicity imbalance could result in high incompatibility between saccharides and synthetic polymers, which is exploited by our group to study natural-synthetic hybrid BCPs with a high  $\chi$  parameter.

The natural-synthetic hybrid BCP polystyrene-block-maltoheptaose (PS-b-MH) used in this study is synthesized by linking end-functionalized blocks via click chemistry [1]. The PS-b-MH can self-assembled into hexagonally close-packed cylinder patterns with sub-10 nm feature size [2], which exhibits for example high performance in nonvolatile transistors memory applications [3, 4]. Here we report that how to archive self-assembly of PS-b-MH thin films in few seconds by a so called high temperature solvent vapor annealing method using microwave energy[5]. As opposed to conventional solvent vapor or thermal annealing processes (taking few hours), ultra-fast (1 sec) self-assembly of high- $\chi$  carbohydrate-based block copolymers (BCP) thin films leading to nanoscale patterns (sub-10 nm perpendicular or horizontal cylinders) was achieved. Such new technological approach is of great interest for a wide variety of applications in the semiconductor industry.

## Références :

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2001, 40, 2004.
- [2] I. Otsuka, S. Tallegas, Y. Sakai, C. Rochas, S. Halila, S. Fort, A. Bsiesy, T. Baron, R. Borsali, *Nanoscale* 2013, 5, 2637.
- [3] Y.-C. Chiu, H.-S. Sun, W.-Y. Lee, S. Halila, R. Borsali, W.-C. Chen, *Adv. Mater.* 2015, 27, 6257.
- [4] Y.-C. Chiu, I. Otsuka, S. Halila, R. Borsali, W.-C. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 4240.
- [5] Y. Liao, W.-C. Chen, R. Borsali, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1701645.

# Synthèse de polymères à base d'analogues de dérivés de produits naturels par le procédé RAFT

Sofyane Andjouh <sup>a</sup>, Christine Bressy <sup>\*a</sup>, Yves Blache <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulon, Laboratoire MAPIEM, EA 4323, 83957 La Garde, France

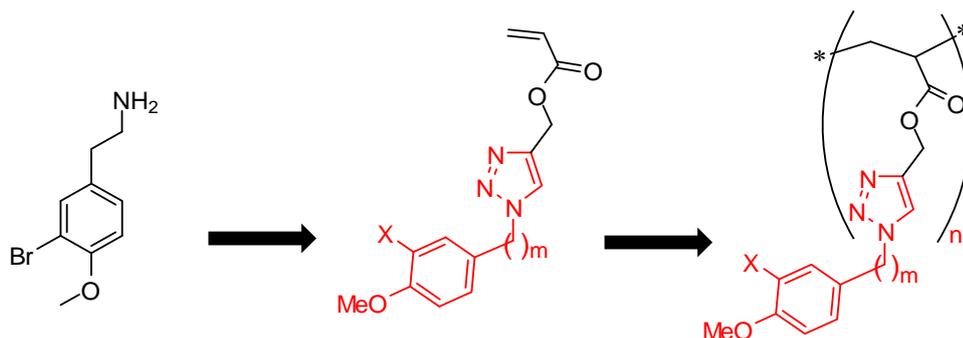
\* christine.bressy@univ-tln.fr

**Mots-clés :** polymères bio-inspirés, polymérisation RAFT, chimie click

## Résumé :

Dans le milieu marin, toute surface immergée est rapidement colonisée par des bactéries, puis par d'autres micro-organismes, conduisant à la formation de structures tridimensionnelles complexes appelées biofilms. Cette étape est généralement suivie par l'installation de macro-colonisateurs [1]. De nombreux organismes sessiles présentent des surfaces relativement non colonisées [2]. Cette observation a motivé l'investissement dans la recherche de produits naturels potentiellement antialissures marines et respectueux de l'environnement parmi leur arsenal de métabolites secondaires [3]. Un grand nombre de composés isolés du milieu marin et actifs sont des alcaloïdes de type bromotyramines [4]. La synthèse d'analogues de ce groupe de composés, issus du milieu marin, a été réalisée et leur activité antibiofilm a été étudiée [5]. Certains de ces analogues ont présenté des activités antibactériennes intéressantes. Par conséquent, les polymères contenant des chaînes latérales de type bromotyramine pourraient être une alternative pour développer des surfaces qui inhibent la formation de biofilm.

Cette étude porte sur la synthèse d'homopolymères à base de quatre monomères acryliques contenant des groupes fonctionnels analogues de dérivés de bromotyramine. La capacité à polymériser de ces monomères a été étudiée par le procédé RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) en utilisant le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) comme amorceur. L'influence de la température, de l'agent de transfert de chaîne (CTA), du solvant, de la présence de brome et de la longueur de l'espaceur entre le noyau triazole et le cycle aromatique sur la cinétique de polymérisation a été étudiée (Figure) [6]. Les polymères synthétisés ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage afin d'évaluer leur température de transition vitreuse et leur capacité à former des films.



Structure générale des monomères et polymères à base d'analogues de dérivés de bromotyramine

## Références :

- [1] A. Rosenhahn; S. Schilp; H.J. Kreuzer; M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4275-4286.
- [2] P. J. Krug, In *Antifouling Compounds*, Fusetani, N., Clare, A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2006; Vol. 42.
- [3] P.-Y. Qian; Z. Li; Y. Xu; Y. Li; N. Fusetani, *Biofouling*, 2015, **31**, 101-122.
- [4] N. Fusetani, *Nat. Prod. Rep.*, 2004, **21**, 94-104.
- [5] S. Andjouh; Y. Blache, *Biofouling*, 2016, **32**, 871-881.
- [6] S. Andjouh; C. Bressy; Y. Blache, *RSC Advances*, 2016, **6**, 14496-14504.

# CARACTERISATION TRANSVERSALE DU VIEILLISSEMENT DE DEBRIS OCEANIQUES EN POLYETHYLENE

*Laura Rowenczyk<sup>a</sup>, Alexandre Dazzi<sup>b</sup>, Ariane Deniset-Besseau<sup>b</sup>, Victoria Beltran<sup>c</sup>, Dominique Goudouneche<sup>d</sup>, Pascal Wong-Wah-Chung<sup>e</sup>, Olivier Boyron<sup>f</sup>, Anne Françoise Mingotaud<sup>a</sup> et Alexandra ter Halle<sup>a\*</sup>*

- a. Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse.  
b. Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405, Orsay.  
c. IPANEMA, CNRS, Ministère de la Culture, UVSQ, USR3461, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette.  
d. CMEAB, Faculté de médecine Rangueil, Université de Toulouse, Toulouse.  
e. Aix-Marseille Université, Laboratoire Chimie Environnement, CNRS FRE 3416, Europôle de l'Arbois.  
f. Université de Lyon, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), Villeurbanne.

\* ter-halle@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** Polyéthylène, vieillissement, océans.

## Résumé :

De nombreuses études ont mis en évidence la présence de microplastiques (MP) [1] et nanoplastiques (NP) [2] dans les océans. A ce jour, les mécanismes impliqués lors de leur formation à partir de plus gros débris ne sont pas encore complètement élucidés [3], en partie à cause du challenge technique apporté par la caractérisation des fines particules.

Lors de ce travail, deux débris plastiques correspondant à des emballages en polyéthylène ont été récoltés dans le gyre subtropical de l'Atlantique nord. Ils ont été caractérisés et comparés aux objets ménagers originaux afin d'étudier leur état de vieillissement et d'apporter des pistes concernant la formation des MP et NP. Des coupes transversales de ces matériaux ont été caractérisées par des techniques innovantes de microscopies et de cartographie telles que l'AFM-IR, la Micro-IR, la flash DSC, la microscopie à fluorescence, l'EDS-MEB ou EDS-MET.

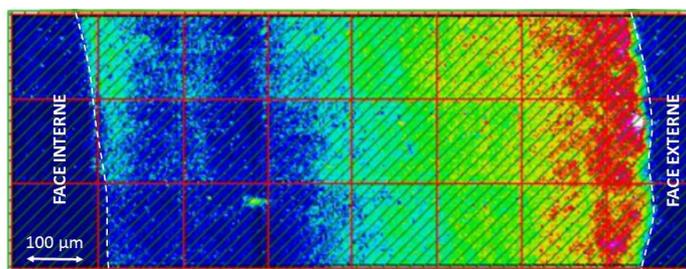


Figure 1 : Cartographie en Micro-IRFT d'une section transversale d'un débris plastique (indice carbonyle).

Si les modifications les plus intenses ont été observées sur les bords extérieurs des coupes, la caractérisation transversale a permis de mettre en évidence pour la première fois que les débris plastiques étaient fortement modifiés jusqu'à leur cœur. Par exemple, ils sont oxydés sur une épaisseur pouvant atteindre 600 μm (Figure 1). De plus, des particules de Fe et Pb ont été retrouvées en surface et également au cœur du matériau. D'après une précédente étude, la partie superficielle du matériau est à l'origine de la formation des NP et MP [4] ce qui implique que ces fines particules ont des propriétés physico-chimiques considérablement différentes de celles des débris plastiques. En lien avec des problématiques environnementales, les taux d'oxydation et de cristallinité ainsi que la présence de polluants sont des paramètres à prendre en compte lors de l'évaluation de la toxicité des MP et NP.

## Références :

- [1] : Y. K. Song; S. H. Hong; M. Jang; J.-H. Kang; O. Y. Kwon; G. M. Han; W. J. Shim, *Environ. Sci. Technol.* 2014, **48** (16), 9014–9021.  
[2] : A. ter Halle.; L. Jeanneau; M. Martignac; E. Jardé; B. Pedrono; L. Brach; J. Gigault, *Environ. Sci. Technol.* 2017, **51** (23), 13689–13697.  
[3] : A. ter Halle; L. Ladirat; X. Gendre; D. Goudouneche; C. Pusineri; C. Routaboul; C. Tenailleau; B. Duployer; E. Perez, *Environ. Sci. Technol.* 2016, **50** (11), 5668–5675.  
[4] A. ter Halle; L. Ladirat; M. Martignac; A.F. Mingotaud; O. Boyron; E. Perez, *Environ. Pollut.* 2017, **227**, 167–174.

## Synthesis and study of AA-BA asymmetric copolymers obtained via RAFT using high-throughput system.

Barbara Farias-Mancilla <sup>\*a</sup>, Junliang Zhang <sup>b,c,d</sup>, Mathias Destarac <sup>a</sup>, Ulrich S. Schubert <sup>b,c</sup>  
 Carlos Guerrero-Sanchez <sup>b,c</sup>, Simon Harrisson <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

<sup>b</sup> Laboratory of Organic and Macromolecular Chemistry (IOMC), Friedrich Schiller University Jena, Humboldtstr. 10, D-07743 Jena, Germany

<sup>c</sup> Jena Center for Soft Matter (JCSM), Friedrich Schiller University Jena, Philosophenweg 7, D-07743 Jena, Germany

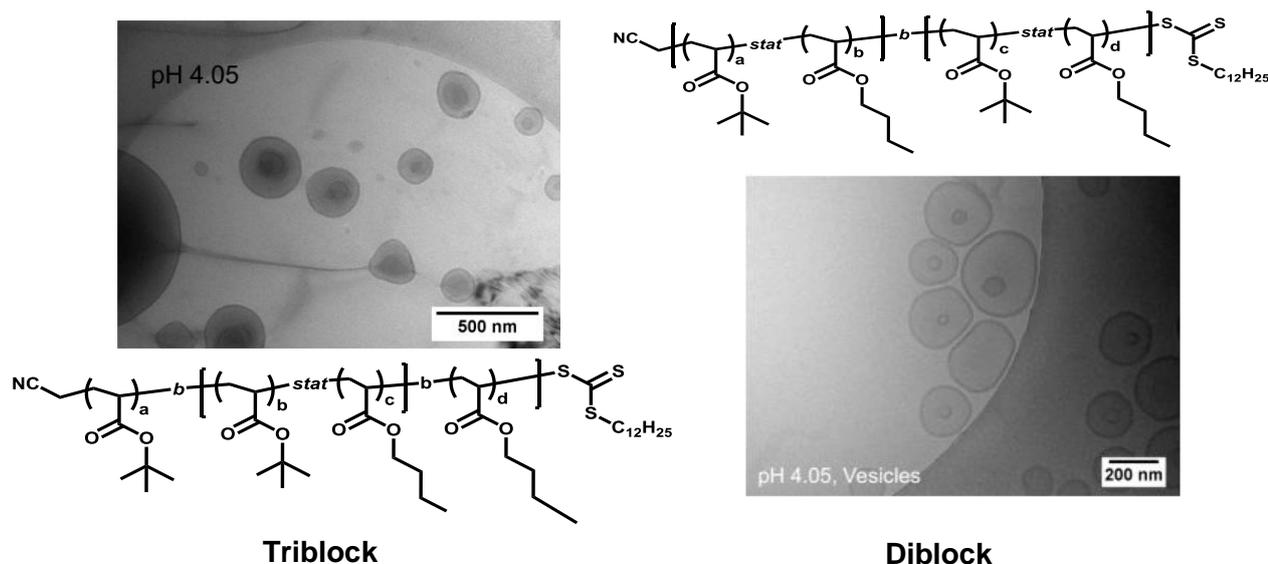
<sup>d</sup> MOE Key Laboratory of Material Physics and Chemistry under Extraordinary Conditions Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology Department of Applied Chemistry School of Science Northwestern Polytechnical University Xi'an, Shaanxi 710072, P. R. China

barbarafarias.mancilla@gmail.com

**Mots-clés :** Copolymers, RAFT polymerization, high-throughput system

### Résumé :

Block copolymers are made by joining polymer chains of different chemical composition, while in statistical copolymers two or more monomers are intimately mixed. Between these structures exist asymmetric copolymers, which are macromolecules that contain at least two sections of measurably different composition, but lack a well-defined boundary between the sections. The properties of asymmetric copolymers (e.g. thermal, physicochemical) are expected to combine aspects of the properties of block and statistical copolymers. In this study, a high-throughput automated system was used to synthesize libraries of AA-BA copolymers using RAFT polymerization. The copolymers were identical in composition, but differed in the distribution of AA units within the copolymer chain. The copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR) and gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties were studied using differential scanning calorimetry (DSC). Multi-angle dynamic light scattering (DLS) and cryoTEM demonstrated the self-assembly behavior changes of AA-BA copolymers in different pH solutions. The results shed light on the relationship between copolymer structure and bulk and solution properties.



*Triblock and diblock structures with their corresponding cryoTEM images.*

# Technopolym : plateforme toulousaine pour la caractérisation de matériaux polymères

Pascale Saint-Aguet<sup>a</sup>, Anne-Françoise Mingotaud<sup>b</sup>, Simon Harrisson<sup>b</sup>, Régis Laurent<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de Toulouse, Université de Toulouse, 118 Rte de Narbonne, 31000 Toulouse, France

<sup>b</sup> Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Toulouse III - Paul Sabatier 31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 Route de Narbonne, 31000 Toulouse, France

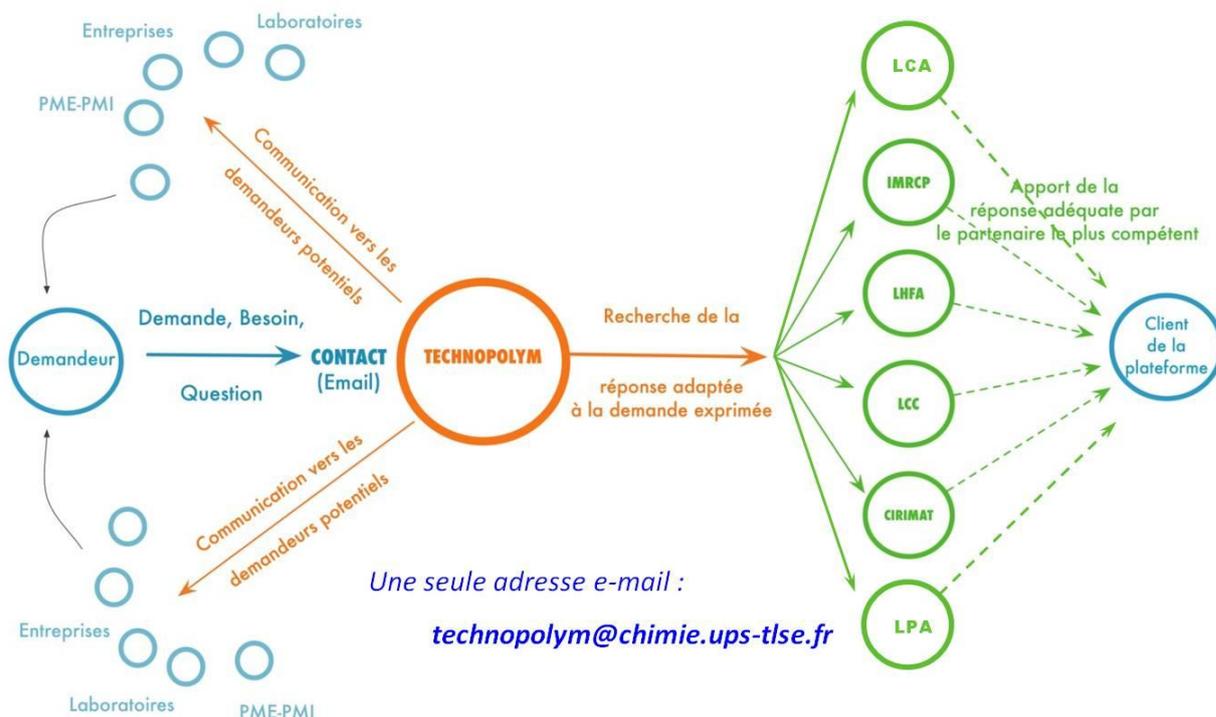
\* staguet@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** caractérisation, techniques.

## Résumé :

La plateforme Technopolym est une structure réunissant 10 équipes de recherche de 6 laboratoires de l'Université Paul Sabatier et dédiée à la caractérisation de matériaux polymères. Elle est accessible aussi bien aux laboratoires académiques qu'aux industries. Le principe de fonctionnement schématisé ci-dessous est de proposer aux demandeurs un point de contact unique par le site web de Technopolym (<http://technopolym.ups-tlse.fr/>). La demande est ensuite évaluée et l'équipe la plus compétente pour y répondre prend en charge la réalisation d'un devis et du travail.

## Le fonctionnement de la plateforme



Cette mise à disposition d'un savoir-faire large des laboratoires permet de répondre à des demandes aussi bien sur les caractérisations moléculaires (RMN, IR, GPC...) que globales (analyse des transitions de phase, caractérisations des propriétés mécaniques...). Les secteurs de l'industrie dans lesquels la plateforme intervient vont de l'emballage à l'aéronautique en passant par l'agroalimentaire ou la cosmétique.

## Plateforme de Fractionnement Flux-Force de Toulouse (TFFFC) : caractérisation d'auto-assemblages de copolymères utilisés comme nanovecteurs en thérapie photodynamique

Ugo Till<sup>a</sup>, Barbara Lonetti<sup>b</sup>, Anne-Françoise Mingotaud<sup>b</sup>, Amélie Brindelle<sup>b</sup>, Maxime Demazeau<sup>b</sup>, M. Gaucher<sup>c</sup>, Estelle N'tsiba<sup>a\*</sup>, Frédéric Violleau<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Toulouse FFF Center (TFFFC), Université de Toulouse, INP-PURPAN, Toulouse, France

<sup>b</sup>IMRCP laboratory, UMR-CNRS 5623, Paul Sabatier University, 31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>c</sup>Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, Toulouse, France

\* estelle.ntsiba@purpan.fr

**Mots-clés :** field-flow fractionation, caractérisation, nanovecteurs, encapsulation.

### Résumé :

La plateforme Toulouse FFF Center (TFFFC) est une structure de recherche mutualisée dédiée à la caractérisation d'échantillons complexes par les technologies de fractionnement flux-force (FFF). La plateforme s'articule autour de projets collaboratifs avec des partenaires de domaines d'activités variés tels que l'agroalimentaire, les nanomatériaux, la chimie des polymères, la pharmacie, les biotechnologies et les équipements analytiques.

Les méthodes de Fractionnement par couplage Flux-Force (FFF) sont des techniques séparatives basées sur l'action simultanée de l'écoulement d'un liquide dans un canal de faible épaisseur et l'effet d'un champ externe appliqué perpendiculairement au canal, sans phase stationnaire. Différentes techniques sont aujourd'hui utilisées et diffèrent selon le champ externe appliqué. La plateforme Toulouse FFF Center, unique en Europe, est dotée de toutes les techniques de FFF existantes aujourd'hui: la Sedimental FFF (Sd-FFF), la thermal-FFF (Th-FFF), l'Electrical-FFF (EI-FFF) et la Flow-FFF (FI-FFF) [1]. Le couplage de ces outils de fractionnement avec différents outils de détection (UV, RI, diffusion statique de la lumière, analyseur de particules) permet de déterminer des critères essentiels (distribution en masse molaires, distribution de taille, conformation, forme, état d'agrégation, ...) à la maîtrise de la qualité et des performances de produits synthétisés.

L'exemple de projet présenté ici consiste à développer une méthodologie permettant l'analyse de différents auto-assemblages de polymères utilisés pour la thérapie photodynamique [2] et d'établir une corrélation entre la forme, la taille, la morphologie, la capacité d'encapsulation et l'efficacité biologique de ces nanovecteurs. L'analyse par Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation (AsFIFFF), couplée à une détection en UV, un réfractomètre différentiel (RI) et un détecteur de diffusion statique de la lumière multi-angle (MALS) a permis de déterminer la taille, la forme, la masse molaire et la pureté des systèmes de polymères chargés en phéophorbide a, photosensibilisateur utilisé dans cette étude. Afin de prédire le transfert de phéophorbide entre les nanovecteurs de type poly (éthylèneoxyde-b-ε-caprolactone) et les membranes cellulaires, les systèmes de polymères sont mis en contact avec des liposomes. L'évolution de la taille des systèmes selon différents rapports de phéophorbide mis en contact avec les liposomes a été étudié par AsFIFFF et a permis de mettre en évidence le transfert du phéophorbide vers les liposomes. Une discussion sera menée sur le transfert possible de la rhodamine vers les nanovecteurs.

### Références:

[1] Giddings, J.C., *Field-flow fractionation: analysis of macromolecular, colloidal, and particulate materials*. Science, 1993, **260**(5113): p. 1456-1465.

[2] L. Gibot, A. Lemelle, U. Till, B. Moukarzel, A.-F. Mingotaud, V. Pimienta, P. Saint-Aguet, M.-P. Rols, M. Gaucher, F. Violleau, C. Chassenieux, P. Vicendo, *Polymeric micelles encapsulating photosensitizer: structure/photodynamic therapy efficiency relation*. Biomacromolecules, 2014, **15**(4) 1443-1455.

## Caractérisation d'assemblages complexes polyioniques: importance d'une approche multi-technique

Stéphane Gineste<sup>a</sup>, Emanuela Di Cola<sup>b</sup>, B. Amouroux<sup>a</sup>, U. Till<sup>a,c</sup>, Jean-Daniel Marty<sup>a</sup>, Anne-Françoise Mingotaud<sup>a</sup>, C. Mingotaud<sup>a</sup>, F. Violleau<sup>c</sup>, D. Berti<sup>d</sup>, Giacomo Parigi<sup>d</sup>, Michael Sztucki<sup>e</sup>, Barbara Lonetti<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, TOULOUSE, France

<sup>b</sup> Université de Milan, via Flli Cervi 93, MILANO, Italie

<sup>c</sup> LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT, INP-EI PURPAN, TOULOUSE, France

<sup>d</sup> Université de Florence, via della Lastruccia 3, SESTO FIORENTINO, Italie

<sup>e</sup> European Synchrotron Radiation Facility - 71, avenue des Martyrs, CS 40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

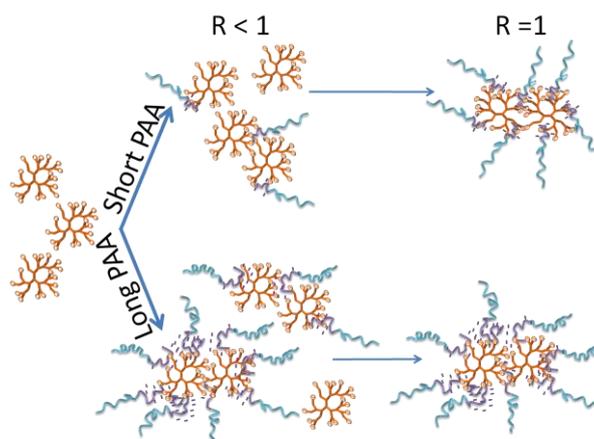
\* lonetti@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** complexes polyioniques, auto-assemblage, polyélectrolytes

### Résumé :

Les micelles complexes polyioniques, « polyion complex micelles » en anglais (PIC), sont formées par interaction électrostatique entre un copolymère à blocs double hydrophile neutre-ionique et un polyélectrolyte de charge opposée. Elles ont fait l'objet d'un intérêt croissant grâce à leurs applications potentielles pour le transport de principes actifs ou la thérapie génique [1]. Ce sont des systèmes très intéressants, polyvalents et faciles à préparer, directement dans l'eau. Du fait de leur nature électrostatique sont très sensibles aux conditions du milieu, comme la force ionique et le pH. Ceci est un grand avantage en raison de la demande actuelle d'objets sensibles aux signaux biologiques et capables de libérer leur contenu à un site précis. Dans ce travail, nous nous intéressons à leur processus de formation qui est a été rarement abordé, alors qu'il est essentiel afin d'assurer un contrôle structurel et d'exploiter pleinement leur potentiel applicatif [2]. Les PIC étudiées sont basées sur le poly (éthylèneoxyde-b-acide acrylique) / dendrimères greffés de lysine (PEO-PAA/DGL). Nous utilisons du PEO-PAA avec différentes compositions et poids moléculaires.

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales variées: diffusion dynamique de la lumière (DLS), fractionnement flux force (FIFFF), diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et relaxométrie, nous montrons que la formation des PIC est plus complexe que décrit auparavant. En particulier, nous démontrons que les PIC avec stœchiométrie 1:1 peuvent se former à des ratios faibles à condition que le bloc acide du polymère soit suffisamment long pour neutraliser le dendrimère greffé de lysine cationique avec peu de chaînes de polymère. De plus, dans de telles conditions, les PIC avec stœchiométrie 1:1 coexistent souvent avec les polymères dendritiques libres et d'autres espèces complexes [3].



Mécanisme de formation proposé

### Références :

- [1] D. V. Pergushov ; A. H. E. Muller ; F. H. Schacher *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 6888-6901  
 [2] J.F. Gohy, S.K. Varshney, S. Antoun, R. Jérôme, *Macromolecules*, 2000, **33**, 9298-9305  
 [3] S. Gineste, E. Di Cola, B. Amouroux, U. Till, J-D Marty, A-F Mingotaud, C. Mingotaud, F. Violleau, D. Berti, G. Parigi, C. Luchinat, S. Balor, M. Sztucki, B. Lonetti *Macromolecules*, 2018, **51**, 1427–1440

# Synthèse de matériaux polymères par addition d'aza-Michael

Baptiste CLEMENT<sup>a</sup>, Jean-François STUMBE<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaires (LPIM)  
Equipe chimie et physico-chimie des polymères (CPCP)  
Institut Jean-Baptiste Donnet, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

\* jean-francois.stumbe@uha.fr

**Mots-clés :** Addition aza-Michael, Matériaux réticulés, Polyaminoesters, Dégradation

## Résumé :

Les additions de Michael sont des réactions quantitatives pouvant être mises en œuvre pour la synthèse de polymères à température ambiante<sup>1,2</sup>. Une nouvelle voie de synthèse de polymères réticulés se basant sur des additions de Michael (additions aza) entre diacrylates et diamines a été développée récemment au LPIM. Ces polymérisations peuvent s'effectuer sans solvant ni catalyseur et conduire à la formation de matériaux polymères de type polyaminoesters avec des durées de durcissement de l'ordre de l'heure (voir figure 1 suivante).

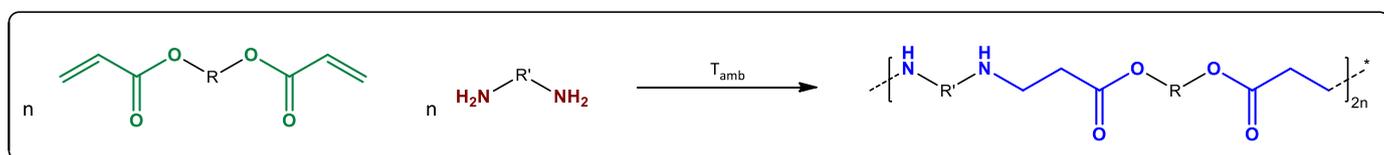


Figure 1 : polyaddition de Michael en un diacrylate et une diamine primaire

Ainsi, après réaction d'une fonction amine primaire  $\text{NH}_2$  avec une fonction acrylate, une liaison C-N est générée avec transformation de la fonction amine primaire en fonction amine secondaire. Cependant, si les fonctions amines secondaires sont généralement plus réactives que les fonctions amines primaires dans le cas des additions de Michael<sup>3</sup>, nous avons pu mettre en évidence, à l'aide de systèmes modèles, la différence de réactivité significative de l'amine secondaire formée par rapport à l'amine primaire ou d'autres amines secondaires ne présentant pas de fonctions esters en position de l'amine (voir figure 2 ci-dessous).

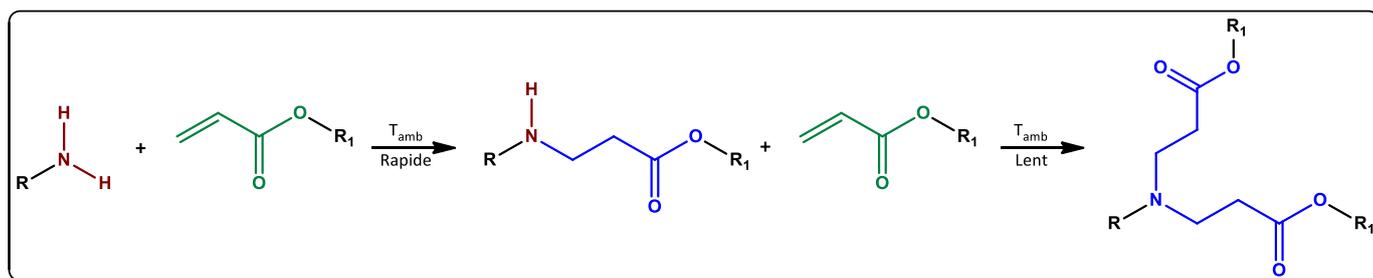


Figure 2 : deux additions de Michael possibles sur une fonction amine primaire  $\text{NH}_2$

En jouant sur la sélectivité due à la différence de réactivité de ces fonctions amines et donc en sélectionnant un rapport stœchiométrique adapté entre diamines et diacrylates, il sera possible de préparer rapidement des polymères de type polyaminoesters. Les cinétiques de polymérisations ont été suivies par rhéologie (identification du  $t_{\text{gel}}$  et des modules) et par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). Nous présenterons ces résultats concernant les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux originaux. Dans certaines conditions de stœchiométrie, des dégradations de ces polyaminoesters ont été observées et étudiées.

## Références :

1. Mather, B. D., Viswanathan, K., Miller, K. M., Long, T. E. *Prog. Polym. Sci.*, 2006, **31**, 487–531.
2. Paramarta, A., Webster, D. C. *Prog. Org. Coat.*, 2017, **108**, 59–67.
3. Wu, Liu, Y., He, Chung, Goh *Macromolecules*, 2004, **37**, 6763–6770.

# SYNTHÈSE DE NANOFIBRES PAR PISA EN MILIEU AQUEUX DISPERSÉ : INFLUENCE DE L'ARCHITECTURE ET DE LA FONCTIONNALITÉ DU MACRO-AGENT RAFT

Gaëlle Mellot<sup>a</sup>, Laurent Bouteiller<sup>a</sup>, François Stoffelbach<sup>\*a</sup>, Jutta Rieger,<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232, Equipe Chimie des Polymères F-75252 Paris Cedex 05 (France)

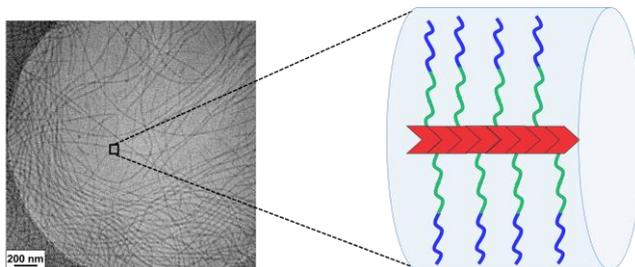
\* francois.stoffelbach@sorbonne-universite.fr, jutta.rieger@sorbonne-universite.fr

**Mots-clés :** Nanofibres, RAFT, PISA, Chimie Supramoléculaire

## Résumé :

Depuis une dizaine d'années, l'utilisation de la PISA (Polymerization-Induced Self-Assembly) en milieu aqueux dispersé s'est largement développée.<sup>1</sup> En général, la PISA est associée à la polymérisation radicalaire par désactivation réversible par RAFT (Radical Addition-Fragmentation Chain Transfer) qui permet notamment de synthétiser des polymères de masse molaire et d'architecture bien définies. De cette façon, la PISA contrôlée par la RAFT s'est imposée comme étant une méthode fiable et efficace pour la synthèse de nano-objets à base de copolymères à blocs amphiphiles ayant des morphologies bien définies telles que des sphères, des fibres et des vésicules et ceci à des taux de solide élevés. Les fibres suscitent notamment beaucoup d'intérêt en raison des nombreuses applications dans lesquelles elles peuvent jouer un rôle : e.g. stabilisation d'une émulsion,<sup>2</sup> renforcement des propriétés mécaniques d'un film polymère,<sup>3</sup> administration de médicaments.<sup>4</sup> Cependant, la synthèse de nanofibres par PISA est difficile et reste limitée à quelques copolymères. De nombreux paramètres qui déterminent la morphologie des auto-assemblages (concentration en monomère, taille et nature des blocs, etc.) ont déjà été étudiés.<sup>5</sup> En revanche, l'influence de la structure du macro-agent RAFT n'a pas encore été clairement définie.

Nous avons étudié l'influence de la structure et de la fonctionnalité du macro-agent RAFT sur la morphologie des nano-objets obtenus par PISA, contrôlée par la RAFT, dans l'eau. Dans un premier temps, nous avons comparé les morphologies obtenues suite à l'auto-assemblage de copolymères amphiphiles diblocs AB, triblocs linéaires (AB)<sub>2</sub> et en étoile (AB)<sub>3</sub>.<sup>6</sup> Cette dernière structure a été synthétisée pour la première fois par PISA dans l'eau. Dans le cadre de cette étude, le poly(N,N-diméthylacrylamide) et le poly(diacétone acrylamide) ont été choisis pour composer respectivement, le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe des copolymères à blocs. Dans un second temps, nous avons montré que l'introduction d'un motif associatif supramoléculaire au sein de la structure du macro-agent RAFT peut favoriser l'auto-assemblage des copolymères sous forme de fibres.<sup>7</sup>



Synthèse de nanofibres dans l'eau via l'auto-assemblage supramoléculaire de copolymères à blocs amphiphiles

## Références :

- [1] S. L. Canning; G. N. Smith; S. P. Armes, *Macromolecules*, 2016, **49**, 1985.
- [2] a) C. J. Mable; K. L. Thompson; M. J. Derry; O. O. Mykhaylyk; B. P. Binks; S. P. Armes, *Macromolecules*, 2016, **49**, 7897. b) K. L. Thompson; L. A. Fielding; O. O. Mykhaylyk; J. A. Lane; M. J. Derry; S. P. Armes, *Chem. Sci.* 2015, **6**, 4207.
- [3] R. Albigès; P. Klein; S. Roi; F. Stoffelbach; C. Creton; L. Bouteiller; J. Rieger, *Polym Chem*, 2017, **8**, 4992.
- [4] N. P. Truong; J. F. Quinn; M. R. Whittaker; T. P. Davis, *Polym Chem*, **2016**, **7**, 4295.
- [5] J. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 1458.
- [6] G. Mellot; P. Beaunier; J.-M. Guigner; L. Bouteiller; J. Rieger; F. Stoffelbach, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, DOI:10.1002/marc.201800315.
- [7] G. Mellot, J.-M. Guigner, L. Bouteiller, F. Stoffelbach, J. Rieger, (2018) Templated-PISA: Driving Polymerization-Induced Self-Assembly towards the Fiber Morphology. Manuscrit soumis pour publication.

# AMIDIFICATION DE LA CARBOXYMÉTHYLCELLULOSE : SYNTHÈSE ET RELATIONS STRUCTURE-PROPRIÉTÉS

Asja Pettignano\*, Aurélia Charlot, Etienne Fleury

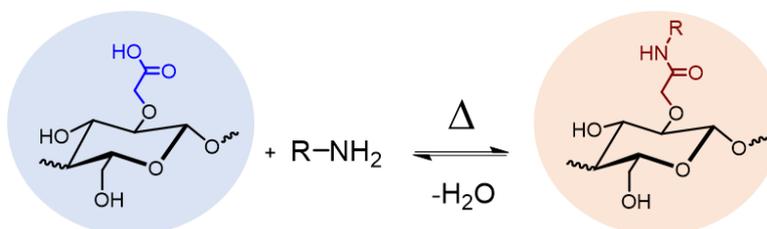
<sup>a</sup> INSA Lyon - IMP@INSA - UMR 5223, 17 avenue Jean Capelle, 69621, Villeurbanne

\*asja.pettignano@insa-lyon.fr

**Mots-clés :** carboxyméthylcellulose, modification chimique, amidification thermique, plastification interne, greffage

## Résumé :

Dans le cadre du développement durable, la modification chimique de polysaccharides représente un outil fondamental pour la valorisation de la biomasse : l'accès à de nouveaux dérivés de polysaccharides, par des voies de synthèse alternatives, permet de ce fait d'étendre le champ d'application des polymères naturels. La carboxyméthylcellulose (CMC) constitue l'un des dérivés de la cellulose le plus important, avec une utilisation courante dans diverses applications industrielles en tant que régulateur de viscosité, épaississant, stabilisant d'émulsion, etc. [1] En comparaison avec la cellulose, la présence de fonctions carboxylate sur la CMC permet non seulement sa solubilité dans l'eau, mais aussi une augmentation de sa réactivité, rendant sa modification aisée et très attractive. Dans ce cadre, les travaux présentés s'intéressent au potentiel offert par la réactivité intrinsèque de ce polysaccharide, pour la synthèse de nouveaux composés et la conception de nouveaux matériaux innovants à base de CMC. L'amidification de la CMC, à haute température et dans des conditions hétérogènes, a été choisie comme stratégie de synthèse pour greffer des amines aliphatiques et alkyle aromatiques sur la chaîne de CMC. Pour ce faire, la réaction est effectuée en absence de solvants, de catalyseurs et d'agents de couplage, offrant ainsi une alternative écologique et efficace aux procédures d'amidification classiques. [2] Une caractérisation des produits obtenus a permis d'étudier leurs relations structure-propriétés, avec une attention particulière accordée à leurs propriétés thermiques. L'amidification thermique s'est avérée être une méthode efficace de modification chimique de la CMC, conduisant à des taux de conversion satisfaisants (63-100 % de groupements COOH amidifiés) pour des temps de réaction courts (4 h). La caractérisation a révélé que les dérivés obtenus à partir d'amines aliphatiques présentent une faible stabilité thermique et leur température de transition vitreuse n'a pas pu être détectée. En revanche, avec des amines alkyle aromatiques, ayant un groupe stériquement encombré, les dérivés de CMC obtenus possèdent des propriétés thermoplastiques particulièrement intéressantes, avec des valeurs de Tg comprise entre  $\approx 90$  et  $160$  °C, qui sont étroitement dépendantes à la fois de la taille de la chaîne aliphatique, de la structure du cycle aromatique et du taux de greffage atteint. En conclusion, la méthode décrite apparaît comme une approche de choix pour générer une large gamme de dérivés amidifiés de CMC avec des valeurs de Tg modulables à façon, permettant ainsi d'accéder à de nouveaux matériaux thermoplastiques biosourcés.



*Amidification thermique de la CMC*

## Références :

[1] : H. Kono, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **97**(2), 384-390

[2] : C. A. Montalbetti ; V. Falque, *Tetrahedron*, 2005, **61**(46), 10827-10852

# Les limites de la précision du placement de monomères par la polymérisation radicalaire par désactivation réversible

Guillaume Gody<sup>a</sup>, Sébastien Perrier<sup>a,b</sup>, Per B. Zetterlund<sup>c</sup>, Simon Harrisson<sup>\*d</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, University of Warwick, Warwick CV4 7AL, UK

<sup>b</sup> Faculty of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Monash University, Parkville VIC 3052, Australia

<sup>c</sup> Centre for Advanced Macromolecular Design, University of NSW, Sydney NSW 2052, Australia

<sup>d</sup> Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse 31062, France

\* harrisson@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** polymères de précision, polymérisation radicalaire par désactivation réversible, polymères multiblocs, polymères multisites.

## Résumé :

Le contrôle précis de la localisation des monomères dans une chaîne de polymère est le «Saint Graal» de la synthèse des polymères. Les techniques de la polymérisation contrôlée ont permis de rapprocher cet objectif en permettant la préparation de copolymères multiblocs<sup>1,2</sup> et multisite<sup>3</sup> avec des séquences ordonnées de monomères fonctionnels. Mais la nature statistique de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) impose de fortes limites au contrôle structurel qui peut être obtenu (Figure 1).<sup>4</sup> En parallèle, nous avons une forte tendance à surestimer le degré de précision atteint.<sup>5</sup> Cette contribution illustrera les limites de précision qui peuvent être atteintes par l'utilisation des techniques PRDR.

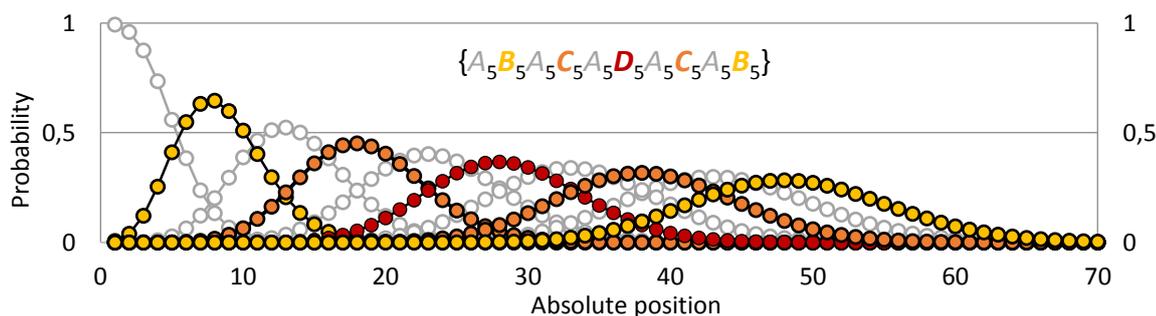


Figure 1 – Probabilité de trouver des monomères de chaque bloc d'un copolymère décabloc idéal en fonction de la position dans la chaîne

## Références :

- [1] : N. G. Engeli ; A. Anastasaki ; G. Nurumbetov ; N. P. Truong ; V. Nikolaou ; A. Shegiwal ; M. R. Whittaker ; T. P. Davis ; et D. M. Haddleton *Nat. Chem.* 2017, **9**, 171-178  
 [2] : G. Gody ; T. Maschmeyer ; P. B. Zetterlund ; et S. Perrier, *Nat. Commun.* 2013, **4**, 3505.  
 [3] : M. Zamfir et J.-F. Lutz *Nat. Commun.* 2012, **3**, 1138  
 [4] : G. Gody ; P. B. Zetterlund ; S. Perrier ; et S. Harrisson *Nat. Commun.* 2016, **7**, 10514  
 [5] : S. Harrisson, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 1366-1370.

# A Second-Generation Chameleon N-Heterocyclic Carbene-Borane Co-initiator for the Visible-Light Oxygen-Resistant Photopolymerization of both Organic and Water-Compatible Resins

Bérengère Aubry<sup>a</sup>, Daniel Subervie<sup>b</sup>, Muriel Lansalot<sup>c</sup>, Elodie Bourgeat-Lami<sup>c</sup>, Bernadette Graff<sup>a</sup>, Fabrice Morlet-Savary<sup>a</sup>, Céline Dietlin<sup>a</sup>, Emmanuel Lacôte<sup>b</sup>, Jacques Lalevée<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

<sup>b</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, CNES, ArianeGroup, LHCEP, Bât. Raulin, 2 rue Victor Grignard, F-69622 Villeurbanne, France

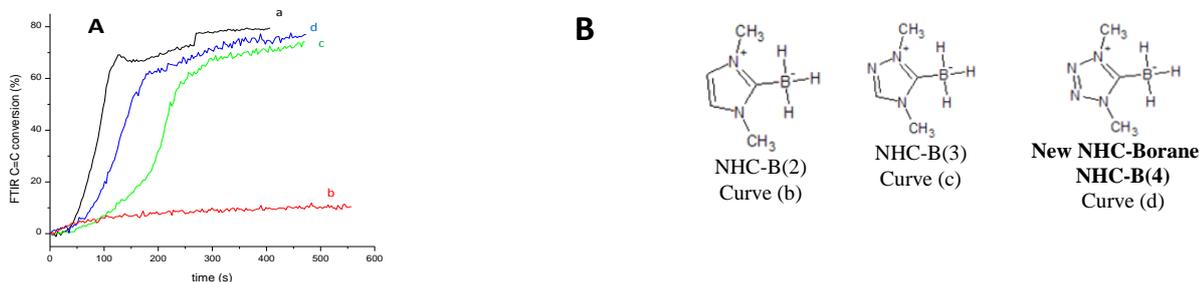
<sup>c</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, C2P2, 43 Bd du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France

\* berengere.aubry@uha.fr

**Mots-clés :** Boron, radical reactions, photochemistry, polymerization, NHC-Boranes

## Résumé :

N-Heterocyclic Carbene-Boranes (NHC-Boranes) were recently described as efficient co-initiators for the visible light photopolymerization<sup>[1]</sup> of hydroxyethyl acrylate (HEMA)<sup>[2]</sup> in the presence of water. In this work, a new, more water-soluble, NHC-Borane: 2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazol-3-ylidene borane has been synthesized, and its efficiency in three-component systems (dye (Acridine Orange), disulfide and NHC-Borane co-initiators) for the polymerization of methacrylate resins under visible light under air has been studied. In fluid resin (0.053 Pa.s), this new photoinitiating system (PIS) gives better results than the previously studied one (Figure 1.A). More important, this system is competitive with a well-know type II system : Camphorquinone/amine for methacrylate fluid resin polymerization. Hydrogels have been successfully synthesized under visible light thanks to NHC-Boranes systems. The excellent ability of the NHC-Boranes and especially the new one, to be used as photopolymerization co-initiators has been analyzed by Laser Flash Photolysis (LFP). Molecular orbitals calculations have well-explained the rate constants for elementary reactions of the three boranes (Figure 1.B) and its derived boryl radicals obtained by LFP. Photoinitiating systems based on NHC-Boranes are promising systems to overcome oxygen inhibition and for reactions in water. Moreover thanks to their reactivity, NHC-Boranes could be of a great interest to respond to the current industrial challenges (polymerization under mild conditions, synthesis of highly structured polymer), especially for 3D-printing.



**Figure 1.A:** Photopolymerization profiles of a fluid methacrylate resin (conversion of the methacrylate function as function of time) under air, upon LED @405 nm, 1.4 mm thick samples for four photoinitiating systems: (a) CQ/DMABN (1/2 w/wt%), (b) AO/1/**NHCB(2)** (0.05/2/2 w/w/wt%), (c) AO/1/**NHCB(3)** (0.05/2/2 w/w/wt%), (d) AO/1/**NHCB(4)** (0.05/2/2 w/w/wt%) **B.** NHC-Boranes chemical structures

## Références :

[1] : F. Le Quémener, D. Subervie, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Lacôte, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**, 957-961

[2] : M.A Tehfe, J. Monot, M. Malacria, L. Fensterbank, J.P. Fouassier, D. P Curran, E. Lacôte, J. Lalevée, *ACS MacroLetters*, 2012, **1**, 92-95.

# Synthèse de copolymères diblocs polaire-apolaire à base d'éthylène par polymérisation RAFT

Cédric Bergerbit<sup>\*a</sup>, Arne Wolpers<sup>a</sup>, Franck D'Agosto<sup>a</sup>, Vincent Monteil<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire C2P2, Équipe LCPP, CPE Lyon, CNRS UMR 5265, Université Lyon 1,  
43 Bd. du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne CEDEX, France

\* cedric.bergerbit@lcpp.cpe.fr

**Mots-clés :** RAFT, polyéthylène, poly(méthacrylate de méthyle), copolymère à blocs, poly(acétate de vinyle)

## Résumé :

Le polyéthylène (PE) est l'un des polymères les plus produits dans le monde à partir d'un monomère abondant et peu onéreux, l'éthylène. Ce dernier est polymérisé industriellement par des procédés catalytiques dans des conditions douces (< 60°C, < 10 bar), ou par des procédés radicalaires dans des conditions dures (> 200°C, > 1000 bar). Ces conditions ne sont généralement pas adaptées à la copolymérisation efficace de l'éthylène avec des monomères polaires dont les chaînes potentiellement résultantes peuvent présenter un intérêt dans de multiples applications, sous forme de copolymère dibloc par exemple.

Par ailleurs, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) permet la copolymérisation d'une large gamme de monomères et le contrôle fin de la structure macromoléculaire des chaînes résultantes [1]. Cependant, la PRC impliquant l'éthylène n'a que très peu été étudiée et le contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène n'a que très récemment pu être démontré.

En effet, notre groupe a conduit avec succès la polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) de l'éthylène dans des conditions plus douces (<80°C, <200 bar) en présence de xanthate[2]. Un excellent contrôle des distributions de masses molaires est obtenu, associé à une dispersité faible ( $D < 1.5$ ). Cependant, la spécificité du radical polyéthylényle entraîne une réaction de fragmentation parasite menant progressivement à la perte du caractère vivant de la polymérisation au cours de temps[3]. La polymérisation RAFT de l'éthylène peut néanmoins être exploitée pour l'obtention de copolymères – statistiques ou à blocs – incorporant une partie polaire et une partie apolaire à base d'éthylène.

Les résultats présentés détailleront dans un premier temps les dernières avancées concernant l'optimisation du contrôle de la polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène et la suppression de la fragmentation secondaire parasite. Dans un second temps, ces résultats seront exploités pour la synthèses de copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) à fort taux d'éthylène. Des synthèses de copolymères à blocs de type poly(acétate de vinyle)-*bloc*-poly(éthylène), poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(éthylène), poly(éthylène glycol)-*bloc*-poly(éthylène) seront également présentées.

## Références :

[1] D.A. Shipp Polym. Rev. 2011, **51**, 887.

[2] C. Dommanget, F. D'Agosto, V. Monteil Angew. Chem. Int. Ed. 2014, **53**, 6683.

[3] Y. Nakamura, B. Ebeling, A. Wolpers, V. Monteil, F. D'Agosto, S. Yamago Angew. Chem. Int. Ed. 2018, **57**, 305.

# Évaluation de nouveaux complexes de cobalt(II)/(III) en polymérisation radicalaire et détermination de l'activité d'un complexe de cuivre en terminaison radicalaire catalysée

Lucas Thevenin<sup>\*a</sup>, Thomas G. Ribelli<sup>b</sup>, Christophe Fliedel<sup>a</sup>, Jean-Claude Daran<sup>a</sup>,  
Rinaldo Poli<sup>a,c</sup>, Krzysztof Matyjaszewski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

<sup>b</sup> Carnegie Mellon University, Department of Chemistry, Pittsburgh, USA

<sup>c</sup> Institut Universitaire de France, 103 Bd Saint Michel, 75005 Paris, France

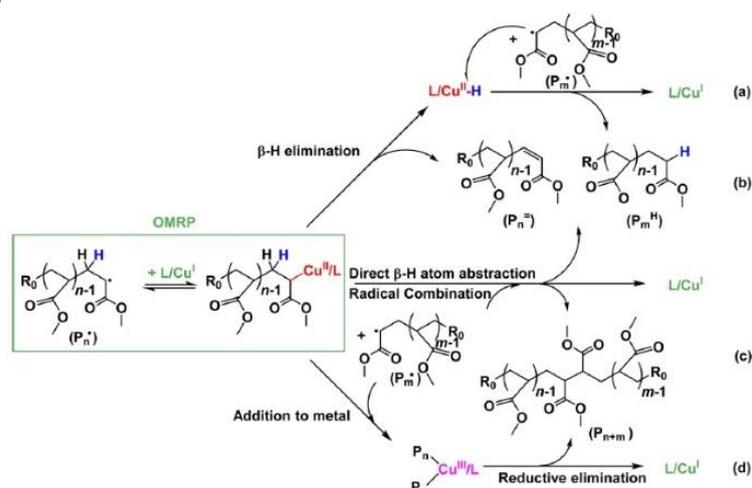
\* lucas.thevenin@lcc-toulouse.fr

**Mots-clés :** Polymérisation radicalaire, OMRP, Mécanisme, Terminaison

## Résumé :

Le développement de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, telles que l'ATRP, la NMP, ou la RAFT, a suscité un fort engouement de la communauté ces 20 dernières années.[1] Ces techniques sont toutes basées sur le même principe, le judicieux équilibre entre une espèce radicalaire active et une espèce dormante, résultante du piégeage de l'espèce active par un modérateur (différent suivant la technique utilisée). Malgré de très bons résultats, ces techniques souffrent d'une limitation : le contrôle de la polymérisation des monomères dits « peu réactifs » (acétate de vinyl, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactame...), qui forment des espèces dormantes très stables et difficiles à réactiver. Pour pallier à ces limitations, nous étudions la polymérisation radicalaire modérée par voie organométallique (OMRP),[2] qui s'est déjà avérée être la technique la plus efficace pour la polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène.[3] Même si l'OMRP est de plus en plus étudiée et appliquée, certains mécanismes impliqués restent à démontrés/élucidés, ce qui est notamment le cas du processus de terminaison.[4]

Nous présentons ici, dans une première partie, la synthèse, la caractérisation de complexes de cobalt(II et III) de ligands pentadents et de leur évaluation en tant que modérateurs en polymérisation radicalaire (OMRP), et dans une seconde partie, les résultats d'une étude visant à déterminer la constante d'équilibre de la polymérisation de type OMRP et l'activité en catalyse de terminaison radicalaire par un complexe de cuivre.



Mécanismes possibles lors d'une terminaison radicalaire catalytique

## Références :

- [1] A. Debuigne; R. Poli.; C. Jérôme; R. Jérôme et C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 211-239
- [2] R. Poli, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 6988-7001
- [3] S. Banerjee; V. Ladmira; A. Debuigne; C. Detrembleur; R. Poli; B. Améduri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 2934.
- [4] T. G Ribelli; W. S. M Rahaman; J. C Daran; P. Krys; K. Matyjaszewski et R. Poli, *Macromolecules*, 2016, **49**, 7749-7757.

# Reactivity of Highly Active Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization

Marco Fantin<sup>a</sup>, Thomas G. Ribelli<sup>a</sup>, Francesca Lorandi<sup>a</sup>, Rinaldo Poli<sup>b,c</sup>,

Krzysztof Matyjaszewski<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, United States

<sup>b</sup> CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), Université de Toulouse, UPS, INPT, 205 Route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Cedex 4, Toulouse, France

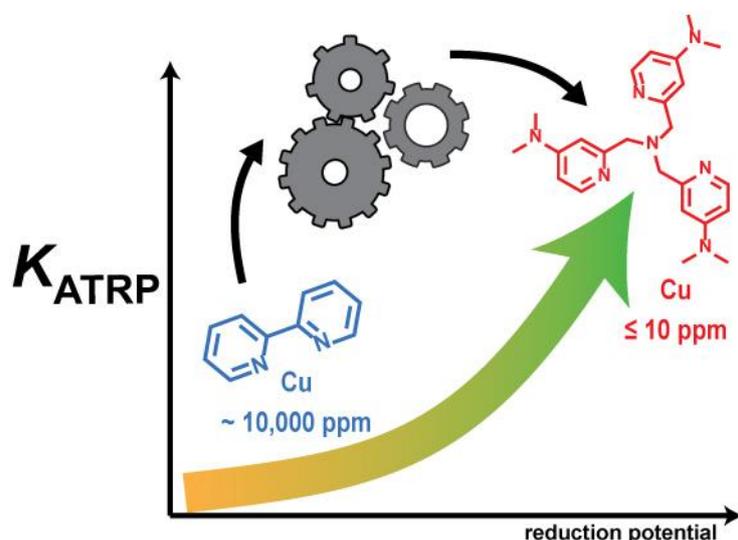
<sup>c</sup> Institut Universitaire de France, 1, rue Descartes, 75231 Cedex 05 Paris, France

\* mfantin@andrew.cmu.edu

**Mots-clés:** Controlled Radical Polymerization, Organometallic Mediated Polymerization, Cyclic Voltammetry, Radical Reactivity, Copper Complexes

## Résumé:

Atom transfer radical polymerization (ATRP) employs metal catalysts to control polymer growth, and thus access complex and well-defined polymeric architectures. The metal catalyst has the role of regulating the polymer chains between their «dormant» state (halogen-capped chains) and their «active» state (propagating radicals). Copper complexes have proven to be the most versatile metal catalysts [1]. The development of more active copper catalysts is paramount to decrease catalyst concentration, to polymerize less active monomers, and to activate the most resilient functional end-groups. In this contribution, new active copper catalysts for ATRP will be discussed, together with their reactivity towards alkyl halides and radicals [2].



*Schematic representation of the structure of originally developed bpy ligand, which was used at high copper concentrations (10000 ppm with respect to monomer), and a substituted tris(pyridylmethyl) tripodal ligand, which impart a much more negative redox potential to the copper center and thus can be used at much lower catalyst concentration.*

We acknowledge financial support by the CNRS through the *Laboratoire International Associé* “Laboratory of Coordination Chemistry for Controlled Radical Polymerization”.

## Références:

[1] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2012, **45**, 4015–4039.

[2] T. G. Ribelli, M. Fantin, J.-C. Daran, K. F. Augustine, R. Poli and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 1525–1534.

# Well-Defined Alkyl Functional Poly(Styrene-co-Maleic Anhydride) Architectures Synthesized by RAFT

Guillaume Moriceau<sup>a</sup>, Paul O'Hora<sup>b</sup>, Timothy Smith<sup>b</sup>, Sébastien Perrier<sup>ac\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, The University of Warwick, CV4 7AL, United Kingdom

<sup>b</sup> Lubrizol Limited. The Knowle, Nether Lane, Hazelwood, Derbyshire DE56 4AN, UK

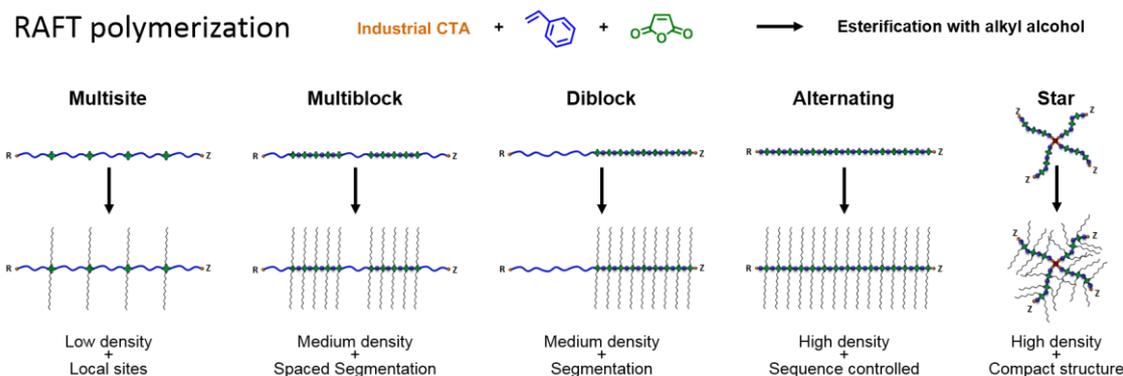
<sup>c</sup> Faculty of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Monash University, VIC 3052, Australia.

\* s.perrier@warwick.ac.ukl

**Mots-clés:** RAFT, grafted copolymers, well-defined copolymers, grafting density

## Résumé :

The radical copolymerization of electron donor-type monomers (styrene) with electron acceptors (maleic anhydride) permits the design of perfectly alternating copolymers due to high cross-propagation rate coefficient ( $k_{cp}$ ). This exceptional feature has been used in the past to achieve well-defined functional alternating copolymers, polymer end-chain functionalization and single monomer unit insertion. Here we present the use of sequential chain extension in a one-pot RAFT copolymerization process to produce multiblock-like copolymers with functionalizable units (maleic anhydride) inserted at precise locations in the polymer chain. A well-defined multisite copolymer with a polystyrene backbone (c.a. 5,900 g mol<sup>-1</sup> – Dispersity = 1.3) containing four functionalizable areas (every 10 units on average) was achieved. Subsequent esterification of the maleic anhydride units with aliphatic alcohols was performed in order to prepare well-defined branched architectures with controlled grafting density and distribution. By exploiting this method a library of poly(styrene-*alt*-maleic anhydride (PSMA) allowing the control on distribution of side chain functionalities was obtained.



*Synthesis of a library of grafted PSMA copolymers by RAFT*

## Références :

[1] : G. Moriceau ; G. Gody ; M. Hartlieb ; J. Winn ; H. Kim ; A. Mastrangelo ; T. Smith ; S Perrier, Polym. Chem. 2017, **28**, 4152–4161.

# COMPLEXES DE MANGANESE PENTACARBONYLE ALKYLE ET FLUOROALKYLE COMME MODELES D'ESPECES DORMANTES EN OMRP

Roberto MORALES CERRADA<sup>a,b,c</sup>, Jean-Claude DARAN<sup>a</sup>, Christophe FLIEDEL<sup>a</sup>, Florence GAYET<sup>a,b</sup>, Vincent LADMIRAL<sup>c</sup>, Bruno AMEDURI<sup>c\*</sup>, Rinaldo POLI<sup>a,b,d\*</sup>

<sup>a</sup> CNRS ; UPR 8241 ; LCC ; 205, route de Narbonne F-31077 Toulouse, France.

<sup>b</sup> Université de Toulouse ; UPS ; INPT ; LCC ; F-31077 Toulouse, France.

<sup>c</sup> ICGM, Univ.de Montpellier, CNRS, ENSCM, 240 av du Professeur Emile Jeanbrau, 34296 Montpellier, France.

<sup>d</sup> Institut Universitaire de France ; 103 Bd Saint Michel, 75005 Paris, France.

\* roberto.morales@lcc-toulouse.fr

**Mots-clés :** chimie organométallique, complexes de manganèse, fluorure de vinylidène polymérisation radicalaire contrôlée, réactivité radicalaire

## Résumé :

Les polymères fluorés présentent de nombreuses propriétés intéressantes telles que des résistances chimique, thermique et aux radiations UV élevées, ainsi que de faibles inflammabilité, indice de réfraction et énergie de surface. Cependant, l'ingénierie macromoléculaire est un défi car les oléfines fluorées ne peuvent être que (co)polymérisées par voie radicalaire et sont associées à des radicaux très réactifs.<sup>[1]</sup> De plus, des monomères asymétriques comme le fluorure de vinylidène (VDF), H<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub>, souffrent de défauts d'enchaînement de monomères inversés (additions tête-tête et queue-queue), conduisant à des espèces dormantes encore plus difficiles à réactiver que les additions régulières (ou normales) obtenues après l'addition tête-queue. Ce phénomène est remarqué à la fois dans la polymérisation par transfert d'iode (ITP)<sup>[2]</sup> et dans la polymérisation réversible par addition-fragmentation de transfert de chaîne (RAFT).<sup>[3]</sup> Dans la polymérisation du VDF, la réactivation des chaînes a pu être accomplie en ITP par l'utilisation des radicaux réactifs (CO)<sub>5</sub>Mn• générés de [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] sous l'irradiation de lumière visible.<sup>[4,5]</sup> Le radical (CO)<sub>5</sub>Mn• extrait l'atome d'iode des extrémités de la chaîne PVDF-I pour former l'espèce [(CO)<sub>5</sub>Mn-I], mais la formation de l'espèce PVDF-Mn(CO)<sub>5</sub> n'a pas été rapportée. Ceci correspondrait à l'espèce dormante d'un processus de polymérisation radicalaire médiée par un complexe organométallique (OMRP). Cette contribution présente la synthèse et la caractérisation de plusieurs nouveaux complexes [(CO)<sub>5</sub>Mn-R] (R = alkyle, fluoroalkyle) et l'analyse de leurs forces de liaison Mn-R. L'utilisation possible de ces complexes en tant qu'agents de contrôle de polymérisation radicalaire contrôlée de monomères (Figure 1) sera également montrée.<sup>[6]</sup>

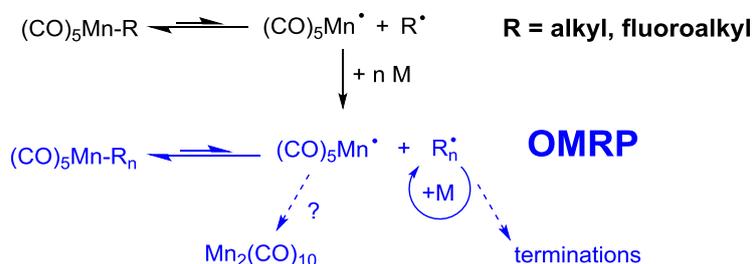


Figure 1 : Mécanisme OMRP des complexes alkyle ou fluoroalkyle pentacarbonyle de manganèse

## Références :

- [1] : B. Ameduri, *Macromolecules*, 2010, **43**, 10163-10184.  
 [2] : C. Boyer ; D. Valade ; L. Sauguet ; B. Ameduri ; B. Boutevin, *Macromolecules*, 2005, **38**, 10353-10362.  
 [3] : M. Guerre ; B. Campagne ; O. Gimello ; K. Parra ; B. Ameduri ; V. Ladmiral, *Macromolecules* 2015, **48**, 7810-7822.  
 [4] : A. D. Asandei ; O. I. Adebolu ; C. P. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 6080-6083.  
 [5] : C. P. Simpson ; O. I. Adebolu ; J.-S. Kim ; V. Vasu ; A. D. Asandei, *Macromolecules* 2015, **48**, 6404-6420.  
 [6] : R. Morales-Cerrada ; C. Fliedel ; J.-C. Daran ; F. Gayet ; V. Ladmiral ; B. Ameduri ; R. Poli, *Chem. Eur. J.* (sous presse).

# MANGANESE PHOSPHINOCARBODITHIOATE FOR RAFT POLYMERIZATION WITH SUNLIGHT-INDUCED CHAIN END POST-TREATMENT

I. Kulai <sup>a</sup>, A. Karpus <sup>a,b\*</sup>, L. Soroka <sup>a,b</sup>, D. Valyaev <sup>b</sup>, V. Bourdon <sup>c</sup>, E. Manoury <sup>b</sup>,  
R. Poli <sup>b</sup>, M. Destarac <sup>a</sup>, S. Mazieres <sup>a</sup>

<sup>a</sup> IMRCP, UMR 5623, Université de Toulouse, 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse, Cedex 9, France

<sup>b</sup> Laboratoire LCC-CNRS, 205 Route de Narbonne, BP 44099, 31077 Toulouse, France

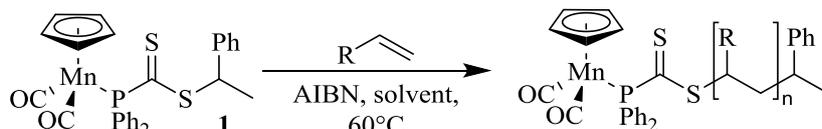
<sup>c</sup> ICT-Service de spectrométrie de masse- Université de Toulouse, 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse, Cedex 9, France

\*andrii.karpus@lcc-toulouse.fr

**Mots-clés :** manganese, phosphinocarbodithioate, RAFT polymerization, photolysis, thiol termination.

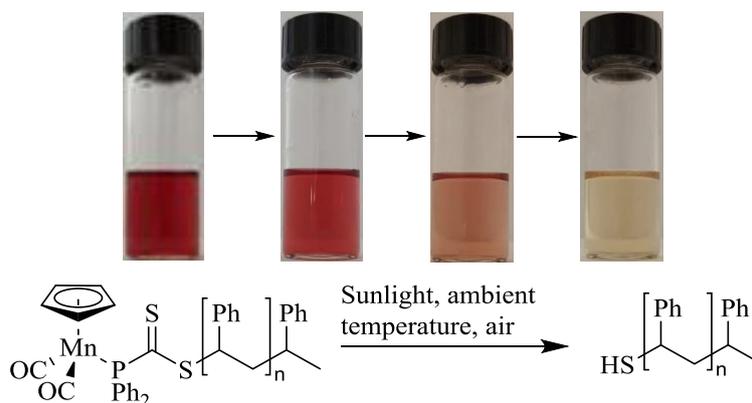
## Résumé :

Phosphorus-containing RAFT agents [1-5] offer possible modulation by coordination to a metal [3] or by changing the phosphorus atom oxidation state [4]. Despite simple and effective synthesis, these compounds are still rather scarce. Nevertheless, interest in them has grown in the last years because of the good control obtained for certain monomers. In the present contribution, we report the synthesis of the new manganese-containing RAFT agent **1** and its application in radical polymerization (see *Figure 1*).



*Figure 1: Polymerization mediated by the RAFT agent 1 (R = Ph, CO<sub>2</sub>Bu, CONMe<sub>2</sub>).*

The RAFT agent **1** exhibits efficient control in the radical polymerization of more activated monomers: styrene ( $\overline{D}$ =1.10-1.38), n-butyl acrylate ( $\overline{D}$ =1.10-1.34) and N,N-dimethylacrylamide ( $\overline{D}$ =1.26-1.28). The obtained **Mn-RAFT**-derived polymer  $\omega$ -chain end undergoes demetalation under sunlight exposure, which results in thiol formation (see *Figure 2*).



*Figure 2: Photochemical demetalation of Mn-RAFT-derived polymer  $\omega$ -chain end.*

## Références :

- [1] : M. Laus, R. Papa, K. Sparnacci, A. Alberti, M. Benaglia, D. Macciantelli, *Macromolecules*, 2001, **34**, 7269-7275,
- [2] : A. Alberti, M. Benaglia, M. Laus, D. Macciantelli, K. Sparnacci, *Macromolecules*, 2003, **36**, 736-740.
- [3] : C.-L. Chen, Y.-H. Lo, C.-Y. Lee, Y.-H. Fong, K.-C. Shih, C.-C. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 603–605.
- [4] : R. Geagea, S. Ladeira, S. Mazières, M. Destarac, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 2718-2725.
- [5] : S. Mazières, I. Kulai, R. Geagea, S. Ladeira, M. Destarac, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 2718-2725.

# SYNTHESE DES POLYESTERS HYPERRAMIFIES: ETUDE COMPARATIVE DE LA VOIE ENZYMATIQUE ET DE LA VOIE CONVENTIONNELLE

Amadou Tidiane BA <sup>a</sup>, Jean-François Stumbe <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), Equipe Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Institut Jean-Baptiste Donnet, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse

jean-francois.stumbe@uha.fr

## Résumé :

Les polymères hyperramifiés constituent une des classes de l'architecture dendritique au potentiel encore peu exploré. Ces polymères sont caractérisés par de nombreuses ramifications et par conséquent de nombreux groupements fonctionnels et des topologies qui leur confèrent des propriétés spécifiques<sup>1</sup>. Ils représentent ainsi une alternative à la synthèse des dendrimères beaucoup plus longues et fastidieuses, avec des techniques de polymérisation se déroulant majoritairement en une seule étape<sup>2,3</sup>. Parmi les nombreuses structures hyperramifiées existantes les polyesters hyperramifiés ont une place très importante et présentent de nombreux domaines d'application. Il existe principalement deux voies de synthèse de ces polyesters : un procédé conventionnel par catalyse organométallique et un procédé enzymatique.

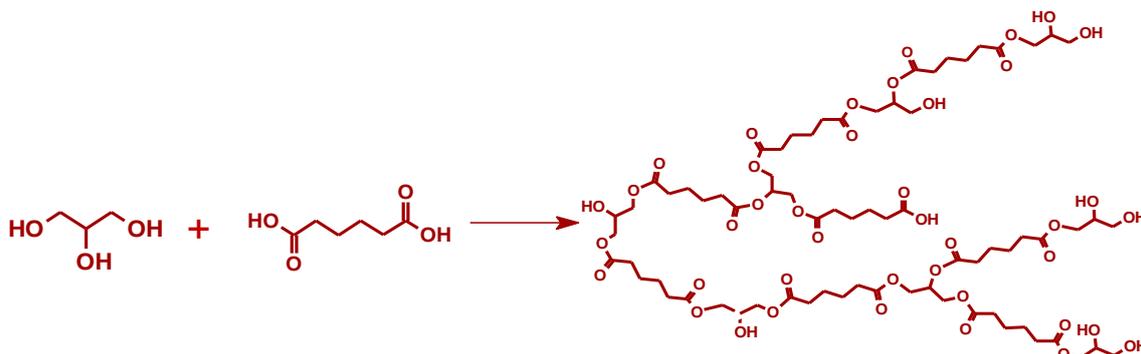


Figure 1: schéma de synthèse d'un polyester hyperramifié

L'objectif de cette étude est donc de comparer les deux procédés de la synthèse des polyesters par une réaction de polycondensation du glycérol ou du triméthylolpropane avec des diacides telles que l'acide succinique ou l'acide adipique. L'influence du procédé sur les caractéristiques structurales et sur les propriétés physico-chimiques a été étudiée. La sélectivité des enzymes (Lipase CA) utilisées a pu être mise en évidence par rapport aux monomères et le couple acide adipique glycérol se trouve être le plus réactif. De manière intéressante on ne note quasiment pas de sélectivité sur les OH primaires et secondaires pour des températures de 80°C à 90°C, ce qui conduit à des polyesters hyperramifiés présentant des degrés de ramifications élevés

## Références :

1. Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications. *Prog Polym Sci.* 2004;29(3):183-275.
2. Fan Z, Lederer A, Voit B. Synthesis and characterization of A2 + B3-type hyperbranched aromatic polyesters with phenolic end groups. *Polymer.* 2009;50(15):3431-3439.
3. Jean-Francois Stumbe, Bernd Bruchmann, *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 921–924 .

# Innovation en catalyse Ziegler-Natta de polymérisation de l'éthylène : Du Titane au Fer – Apport de l'ajout d'acide de Lewis

Matthieu Humbert <sup>a</sup>, Sébastien Norsic <sup>a</sup>, Jean Raynaud <sup>\*a</sup>, Vincent Monteil <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), Equipe LCPP, CPE Lyon, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France

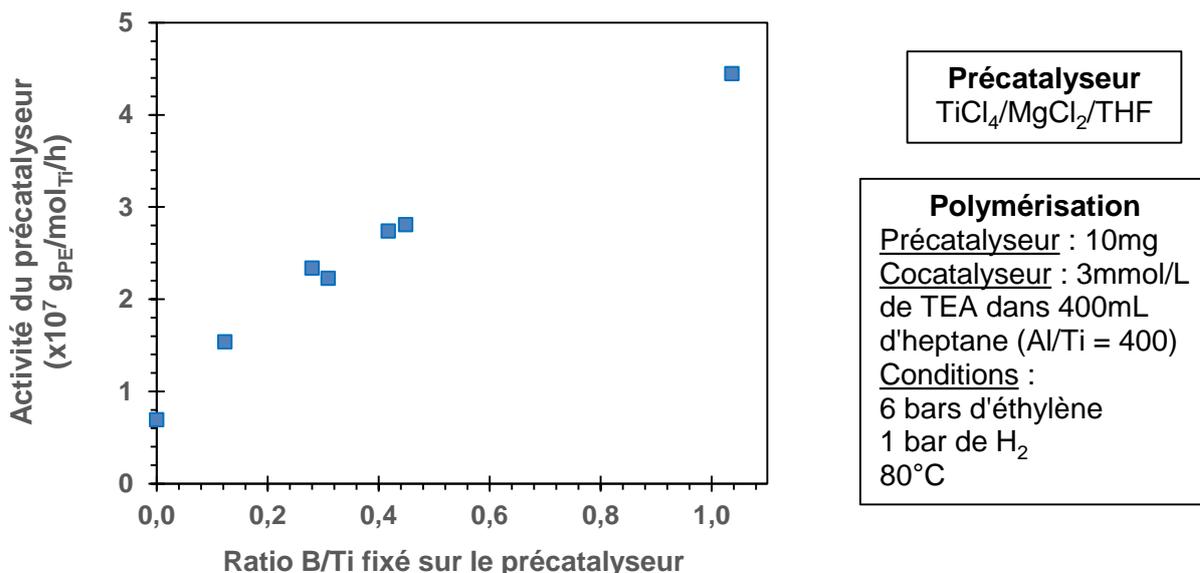
\* jean.raynaud@univ-lyon1.fr \*vincent.monteil@univ-lyon1.fr

**Mots-clés :** Ziegler-Natta, polyéthylène, catalyse hétérogène, Titane, Fer

## Résumé :

L'ajout de  $\text{TiCl}_4$  sur un cristal  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  conduit à des précatalyseurs industriels très actifs en polymérisation Ziegler-Natta des oléfines (plus de 50% de la production des polymères). Récemment, le laboratoire C2P2 a montré qu'un post-traitement de ces précatalyseurs par un acide de Lewis augmente fortement l'activité en polymérisation de l'éthylène et du propylène sans aucune modification des propriétés du polymère. [1][2]

L'augmentation importante de l'activité des précatalyseurs en polymérisation de l'éthylène et la non-modification des masses molaires et des propriétés thermiques suite au traitement par différentes quantités d'acide de Lewis (ici  $\text{BCl}_3$  – voir figure ci-dessous) nous indiquent que seule la concentration des sites actifs croît.



*Influence du taux de  $\text{BCl}_3$  sur l'activité du précatalyseur*

Cette découverte nous a permis d'étendre la synthèse de polymères par catalyse Ziegler-Natta à de nouveaux composés, par exemple, en remplaçant le  $\text{TiCl}_4$  par le  $\text{FeCl}_2$ , inactif en polymérisation par catalyse supportée sans acide de Lewis ajouté. [3] Ces « nouveaux » précatalyseurs au Fer modifié par un acide de Lewis deviennent actifs en polymérisation de l'éthylène avec une productivité du même ordre de grandeur que le  $\text{TiCl}_4$  et des polyéthylènes avec une structure propre au métal choisi.

Cette démarche d'utiliser de nouveaux métaux a pour but, *in fine*, d'élargir la gamme de polymères synthétisés par catalyse Ziegler-Natta, limitée de nos jours aux polyoléfines conventionnelles.

## Références :

[1] : D. Ribour, R. Spitz, V. Monteil, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2010, **48** (12), 2631–2635.

[2] : D. Ribour, V. Monteil, R. Spitz, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2009, **47** (21), 5784–5791.

[3] : S. Norsic, V. Monteil, J. Raynaud, WO 2016142436, 2016.

# Chemical Engineering : Fine Tuning of the Photoinitiating Ability of Cu Complexes by Control of the Molecular Design

Frédéric Dumur <sup>\*a</sup>, Mariem Bouzratti-Zerelli <sup>b</sup>, Guillaume Noirbent <sup>a</sup>, Didier Gigmes <sup>a</sup>, Jacques Lalevée <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, UMR7273, F-13397 Marseille, France

<sup>b</sup> Institut de Science des Matériaux De Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361- UHA, France

\* frederic.dumur@univ-amu.fr

**Mots-clés :** photoinitiateurs, photopolymérisation, complexes de cuivre

## Résumé :

Durant ces dernières années, la photopolymérisation a fait l'objet d'intenses recherches en raison de la croissance constante des demandes académiques et industrielles pour de nouveaux monomères et/ou systèmes photoamorceurs. L'utilisation de ces derniers croit de manière constante non seulement pour des applications traditionnelles (revêtements, encres, adhésifs) mais également plus récemment dans les applications hightech (optoélectronique, nanotechnologie). Cependant, la plupart des formulations actuelles ne sont utilisables qu'avec des lampes UV haute intensité, conduisant à des problèmes de sécurité pour l'opérateur. Aussi, la recherche de photoamorceurs hautement réactifs et fonctionnant sous lumière visible sont activement recherchés.

Dans ce domaine, les complexes de cuivre se sont révélés être d'excellents candidats.[1-5] Comme avantages majeurs, ces complexes sont peu coûteux, peu toxiques et faciles à synthétiser. Cependant, leur capacité au photoamorçage est fortement tributaire de leurs architectures moléculaires et une grande diversité de performance ont pu être mis en évidence et rationalisé par la démonstration d'une relation structure-propriété.

Une présentation générale des éléments clés permettant d'élaborer des complexes de cuivre hautement réactifs sera donnée.

## Références :

[1] : P. Xiao, F. Dumur, J. Zhang, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3837–3844

[2] : P. Xiao, F. Dumur, J. Zhang, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 6350–6357

[3] : P. Xiao, J. Zhang, D. Campolo, F. Dumur, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2015, **53**, 2673–2684

[4] : A. Al Mousawi, A. Kermagoret, D.-L. Versace, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, F. Dumur, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 568–580

[5] : P. Garra, A. Kermagoret, A. Al Mousawi, F. Dumur, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 4088–4097

# SYNTHÈSE DE POLYHYDROXYURETHANE HYBRIDE PAR PROCÉDE SOL-GEL

Mélanie Decostanzi<sup>a</sup>, Yvan Ecochard<sup>a</sup>, Sylvain Caillol<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> ICGM, UMR 5253 – CNRS, Université de Montpellier, ENSCM, 240 Avenue Emile Jeanbrau, 34296 Montpellier, France

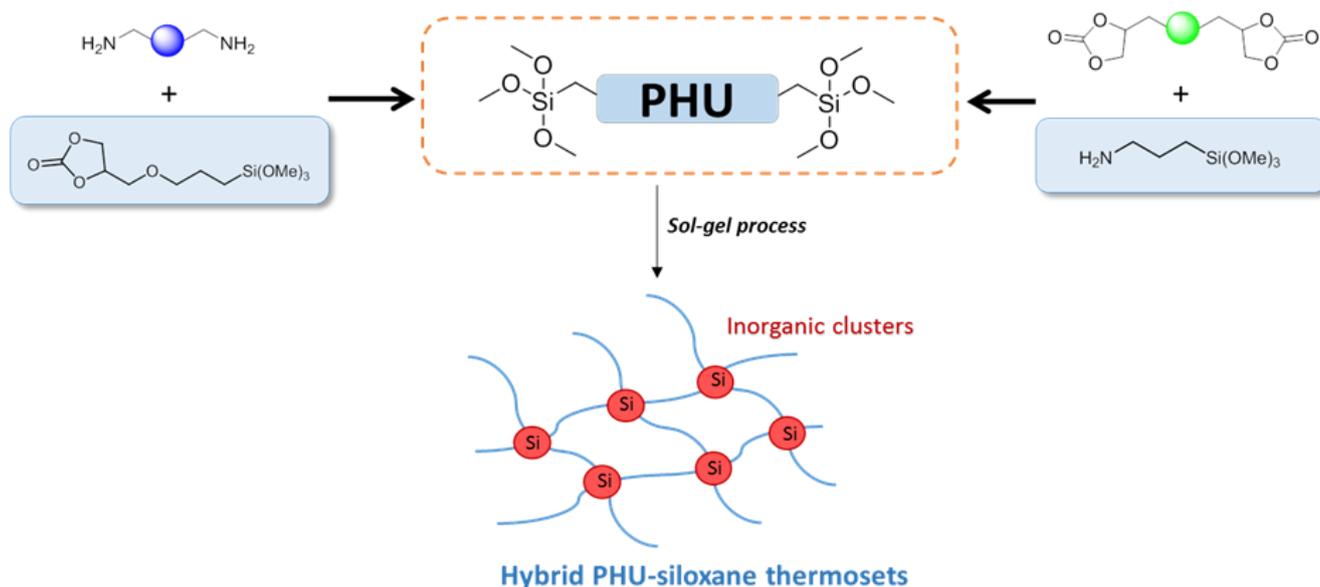
\* sylvain.caillol@enscm.fr

**Mots-clés :** Cyclocarbonate, Polyhydroxyurethane, sol-gel, siloxane, réticulation.

## Résumé :

La synthèse de nouveaux polymères PolyHydroxyUrethane (PHU)/siloxane a été effectuée via un procédé sol-gel dans le but de mixer les propriétés de composés organiques et inorganiques. En effet, les PHU deviennent des candidats de plus en plus intéressants pour remplacer les PolyUréthanes (PU).[1] Ces derniers proviennent de composés comportant des fonctions isocyanates qui sont toxiques et ont effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). De plus, la méthode sol-gel permet l'obtention d'une distribution homogène de particules inorganiques dans la matrice polymère permettant de synthétiser des matériaux thermodurcissables. Par exemple, de nombreux travaux ont été effectués sur la synthèse de polymères PU hybride présentant de bonnes propriétés thermo-mécaniques.[1] C'est pourquoi, le mélange de polymères PHU et de monomères siloxane est une approche prometteuse pour synthétiser des matériaux hybrides organiques/inorganiques.

Dans ces travaux, des prépolymères PHU portant des groupements triméthoxysilane terminaux ont tout d'abord été obtenus via deux différents chemins synthétiques. En effet, les groupements triméthoxysilane peuvent être greffés sur les amines ou bien directement sur les dicyclocarbonates, faisant ainsi varier la structure chimique et ainsi les propriétés du matériau final. Enfin, ces prépolymères ont été réticulés par procédé sol-gel et trois différents matériaux hybrides PHU ont été obtenus. Ces matériaux thermodurcissables ont été caractérisés et leurs propriétés thermo-mécaniques ont été déterminées.



## Références :

[1] : Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2001**, 39 (21), 3678–3685.

[2] : Yeh, J.-M.; Yao, C.-T.; Hsieh, C.-F.; Yang, H.-C.; Wu, C.-P. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44 (9), 2777–2783.

# ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CAPACITÉ D'ARRÊT DE FISSURE SOUS IMPACT DE PMMA RÉSISTANTS AU CHOC

Mat Jali Norazrina 1<sup>a,b</sup>, Longère Patrice 2<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université de Toulouse, ISAE-SUPAERO, Institut Clément Ader (ICA CNRS 5312), Toulouse, France*

<sup>b</sup> *National Defense University of Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia*

\* Patrice.LONGERE@isae.fr Norazrina.BINTI-MAT-JALI@isae.fr

**Mots-clés :** Fragmentations, impact, RT-PMMA

## Résumé :

L'analyse et la compréhension des mécanismes de rupture sous chargement à grande vitesse dans les matériaux structuraux est un élément clé pour la conception des structures soumises à des surcharges accidentelles. Nous nous intéressons ici à la capacité d'arrêt de fissure sous impact de polymères utilisés comme matériaux de structure et/ou de protection. Dans la philosophie de la capacité d'arrêt de fissure considéré dans la présente étude, une structure est supposée initialement affaiblie par une fissure et la question à laquelle il s'agit de répondre est de savoir comment la structure pré-fissurée va se comporter si elle est rechargée à grande vitesse. L'essai d'impact de Kalthoff et Winkler, qui consiste à impacter le côté d'une plaque doublement entaillée, est utilisé à cette fin. Le polymère considéré dans cette étude est un PMMA résistant au choc de type RT-PMMA (pour Rubber Toughened PMMA). La ténacité au choc (déterminée par essai Charpy) du PMMA a été renforcée par l'introduction de particules d'élastomère. Une étude comparative de la capacité d'arrêt de fissure sous impact par lanceur à gaz de plusieurs nuances de RT-PMMA possédant différentes ténacités au choc a permis de mettre en évidence le caractère fragile de la rupture du matériau. Une caméra ultra-rapide a été utilisée pour étudier la chronologie des mécanismes de rupture. Il est notamment montré que plus la vitesse est élevée (dans la gamme 50 à 100 m/s) plus le nombre de fragments est élevé. D'autre part, selon la vitesse d'impact et la nuance considérée, des changements de trajet de fissuration et donc des mécanismes contrôlant la rupture dynamique du PMMA sont observés.

## Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux silicone/polyuréthane

Charlotte Colin<sup>1,2</sup>, Linda Chikh<sup>1</sup>, Philippe Banet<sup>1</sup>, Chantal Larpent<sup>2</sup>, Odile Fichet<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Interfaces, Institut des Matériaux, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, Neuville sur Oise, 95031, France

<sup>2</sup> Institut Lavoisier Versailles, Université de Versailles Saint- Quentin en Yveline, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

odile.fichet@u-cergy.fr

**Mots-clés :** Silicone, polyuréthane, charge, polymérisation en masse

### Résumé :

Les matériaux polyuréthanes et silicones sont utilisés pour de nombreuses applications. En effet, les premiers ont d'excellentes propriétés mécaniques (notamment de résistance au choc) du fait des fortes liaisons hydrogène entre les groupements uréthane qui lient les chaînes entre elles. Toutefois, leur stabilité thermique est souvent limitée ce qui réduit leur domaine d'application. Au contraire, les matériaux à base de silicone sont stables à haute température, hydrophobes et inertes chimiquement mais ils sont plus sensibles que les polyuréthanes aux sollicitations mécaniques. Afin de combiner au sein d'un même matériau les avantages de ces deux familles tout en limitant leur point faible des copolymères silicone-polyuréthane ont été préparés [1,2]

Dans ce travail, de nouveaux matériaux silicone/polyuréthane (Si/Pu) réticulés ont été synthétisés au moyen d'un procédé sans solvant par polyaddition alcool-isocyanate entre un pluriisocyanate et différents précurseurs silicones comportant des groupements hydroxyle. Les différents paramètres de synthèse (temps et température de réticulation, proportion des réactifs, ...) ont été optimisés pour obtenir des matériaux Si/PU fortement réticulés et avec une proportion de motifs silicone élevée (Tableau 1). Les effets du degré de polymérisation du polydiméthylsiloxane et de la nature de l'espaceur entre la chaîne polysiloxane et les groupements hydroxyle sur les températures de dégradation, les propriétés thermomécaniques, la dureté et la stabilité thermique au cours de vieillissements isothermes à 150°C ont ensuite été étudiés.

Proportion de motifs silicone	Dureté (Shore A)	T <sub>d 5%</sub> (°C)	Module de conservation à 25°C (MPa)	Perte de masse après 1000h à 150°C (%)
55% <sup>c</sup>	31	250	2,7	27
60% <sup>d</sup>	31	280	0,85	42
73% <sup>c</sup>	32	265	-	25
76% <sup>c</sup>	-	280	< 0,01	13

Tableau 1 : Propriétés des matériaux Si/Pu synthétisés

Finalement, la combinaison des propriétés souhaitées a été vérifiée.

### Références :

- [1] Ł. Byczyński, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, *Thermochim. Acta* .2014, **589**, 252-261.  
 [2] P. G. Klein, J.R. Ebdon, D.J. Hourstont, *Polymer*. 1988, **29**, 1079-1085.

# Composites polymère renforcés fils submicroniques de nickel présentant un effet magnétoélectrique

Baptiste MARTIN<sup>a</sup>, Éric DANTRAS<sup>a</sup>, Antoine LONJON<sup>a</sup>, Colette LACABANNE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CIRIMAT, Physique des Polymères, Université Paul Sabatier, Toulouse

\* Baptiste.martin3@univ-tlse3.fr

**Mots-clés :** Composites magnétiques, Fils submicroniques de Nickel, Effet magnéto-électrique

## Résumé :

L'effet magnétoélectrique (ME) à température ambiante est essentiellement obtenu grâce à des matériaux composites inorganiques [1]. Ces composites sont formés par l'association d'une phase piézoélectrique et d'une phase ferromagnétique. La combinaison de ces deux effets a pour résultante un effet ME (figure 1).

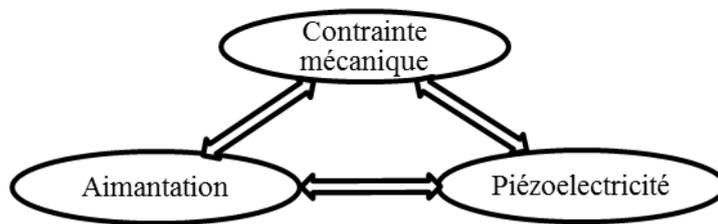


Figure 1 Effet ME Extrinsèque

Cet effet ME peut également être obtenu avec des composites à matrice polymère[2] et ainsi faciliter la mise en œuvre du matériau. Nguyen et al[3] ont montré un couplage important en incorporant des fils submicroniques métalliques magnétiques dans une matrice polymère ferroélectrique. L'objectif de ce travail est d'obtenir un couplage comparable dans une matrice PVDF non piézoélectrique en introduisant un mélange de particules piézoélectriques et de particules magnétiques. Une nouvelle

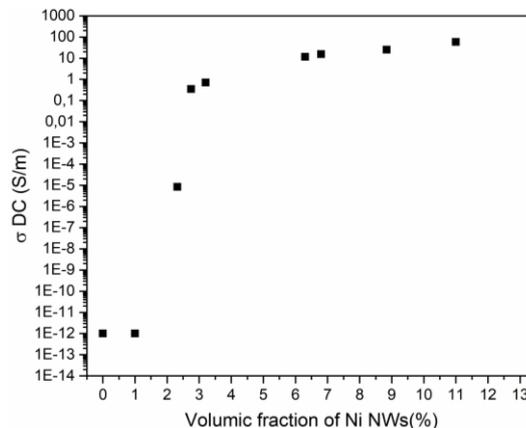


Figure 2 Conductivité des composites NiNWS/PVDF en fonction du taux de charge volumique en NiNws

méthode d'obtention de particules de Nickel à haut facteur de forme sous champ magnétique en voie polyol a été mise au point. Des composites à matrice polymère NiNWS/PVDF ont ensuite été réalisés. Les propriétés électriques ont été étudiées à travers la détermination du seuil de percolation électrique (figure 2). Les propriétés magnétiques ont également été mesurées. Ces composites polymère/ fils métallique serviront de phase magnétique pour les composites ME.

## References:

1. M. Fiebig, *J. Phys. Appl. Phys.* 38, R123 (2005).
2. P. Martins, C. M. Costa, and S. Lanceros-Mendez, *Appl. Phys. A* 103, 233 (2011).
3. T. H. L. Nguyen, L. Laffont, J.-F. Capsal, P.-J. Cottinet, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, *Mater. Chem. Phys.* 153, 195 (2015).

# Caractérisation de nanoparticules de silice constitutives de matériaux composites résistants à l'érosion et au givrage

Imane Barbara<sup>\*</sup>, Emilie Molina, Frédéric Lortie, Jocelyne Galy

Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA Lyon 69621 Villeurbanne, France

\* imane.barbara@insa-lyon.fr

**Mots-clés :** Nanoparticules ; silice ; fonctionnalisation ; RMN

## Résumé :

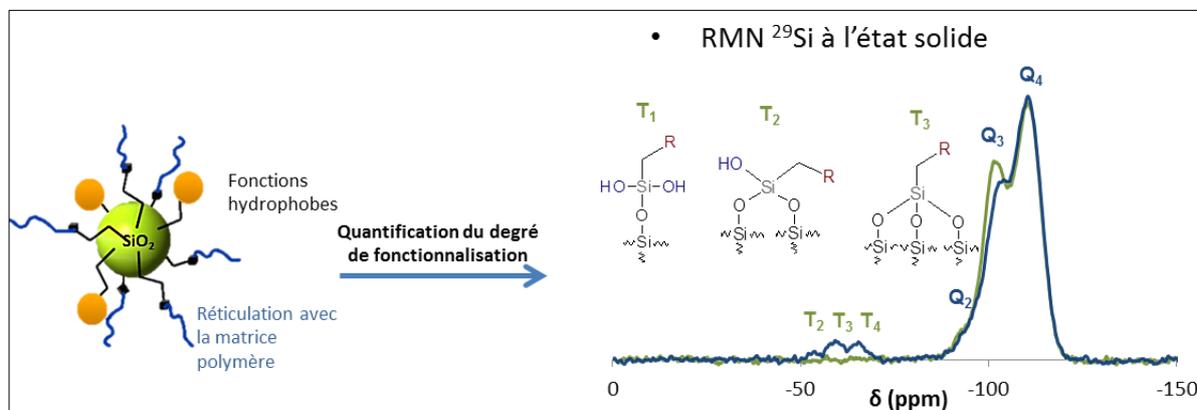
Dans le cadre du projet européen H2020 « EIROS » (Erosion and Ice Resistant composites for severe operating conditions) [1], nous nous sommes intéressés à la caractérisation de nano-particules de silice obtenues *via* le procédé Stöber [2] et modifiées par différents organosilanes pour introduire des groupements chimiques (époxy, chaînes fluorées, propyl) leur conférant des propriétés spécifiques.

De par leur intérêt technologique dans de nombreux secteurs, les nano-particules de silice ont été largement étudiées, mais la quantification du taux de fonctionnalisation reste peu explorée.

Ces particules fonctionnalisées sont dispersées dans des formulations réactives thermodurcissables à base époxy dans le but d'obtenir des matériaux composites possédant une meilleure résistance à l'érosion et au givrage, et ce, pour des applications dans différents domaines industriels tels que l'aéronautique (réservoirs cryogéniques, bords d'attaque des ailes d'avions), l'énergie (pâles d'éoliennes) et l'automobile où les structures sont soumises à des contraintes environnementales sévères.

La composition chimique, la taille, la porosité des particules ainsi que la qualité de la dispersion dans le matériau composite ont une grande influence sur l'amélioration des propriétés de ce dernier. Pour cette raison, il est primordial de caractériser les nanoparticules fonctionnalisées avant leur introduction dans la formulation époxy.

Ainsi, des méthodes quantitatives (<sup>29</sup>Si MAS RMN, ATG-IRTF, XPS) ont été employées afin de déterminer d'une part le taux de silanols initial dans les nano-particules de silices avant organo-modification et d'autre part le taux de greffage après modification par les organosilanes. Les résultats obtenus *via* ces différentes méthodes seront discutés en fonction des conditions de synthèse et des perspectives d'utilisation de ces particules.



Détermination du degré de fonctionnalisation de nanoparticules de silice organo-modifiées

## Références :

[1] : <http://www.eirosproject.com/>

[2] : W. Stöber ; A. Fink ; E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, **26**, 62-69.

# ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR STUDY OF A NEW ANTICORROSION COATING BASED ON A CONDUCTIVE POLYANILINE/LIGNINE POLYMER

Naima BOUDIEB <sup>a,\*</sup>, Moussa BOUNOUGHAZ <sup>a</sup>, Fahim HAMIDOUCHE <sup>a</sup>, Zahra GHEBACHE<sup>b</sup>, Lynda TIGHILT <sup>a</sup>, Yasmine NAIMI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *University M'Hamed Bougara-UMBB-Boumerdes, Faculty of Sciences, Laboratory of Polymers Treatment and Forming; Avenue of Independence –Boumedes- 35000- Algeria*

<sup>b</sup> *USTHB/ Faculté de chimie /Laboratoire de synthèse Macromolécule et thio-organique Macromoléculaire Alger- Algérie.*

\*naima741963@yahoo.fr

**Key words:** polyaniline, corrosion, primary, Electrochemical Impedance Spectroscopy, polarization curves, Tafel, linear resistance of polarization.

**Abstract :** Passive protection of metal installations against corrosion is provided by coatings (organic or metallic) and paints. These limit the flow of aggressive elements by creating a physical barrier. Most of these coatings are not perfect and therefore the contact metal/corrosive medium is inevitable. The efficiency of anticorrosive paints is dependent on the intrinsic characteristics of the organic film (barrier effect), its adhesion (metal/paint interface), the presence of inhibitors or sacrificial pigments within the film of the painting.

The aim of this work is to propose primer based on a conductive polymer (polyaniline /lignin) and to evaluate its anti-corrosive performance when protecting carbon steel in a 1M HCl acid medium.

Conventional primers are based on zinc chromates, currently prohibited for environmental reasons, hence their substitution by zinc phosphate. three primaries are investigated in this study:

1. Conventional zinc phosphate-based primer, manufactured by the Algerian National Paintings Company (ENAP) and which is a reference set,
2. Primary without anticorrosion load for comparative purposes.
3. Polyaniline / lignin-based primer developed in this study,

The study of the corrosion behavior and the evaluation of the protective power of these primers were carried out by an immersion test, and by stationary (polarization curves) and non-stationary electrochemical techniques (electrochemical impedance spectroscopy, test of cathodic delamination). These methods make it possible to demonstrate, on the one hand, the efficiency of the nature of the anti-corrosive used in the primary formulations on the protection performance of carbon steel against corrosion in acidic medium (1M HCl), and of on the other hand the solubility of the anti-corrosion charge in the chosen solvent system (dimethylformamide, xylene).

# Synthèse de thiolactones et application pour la fonctionnalisation de polymères

Marvin Langlais <sup>a</sup>, Olivier Coutelier <sup>\*a</sup>, Mathias Destarac <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des IMRCP, Université de Toulouse, CNRS UMR 5623, Université Toulouse III - Paul Sabatier

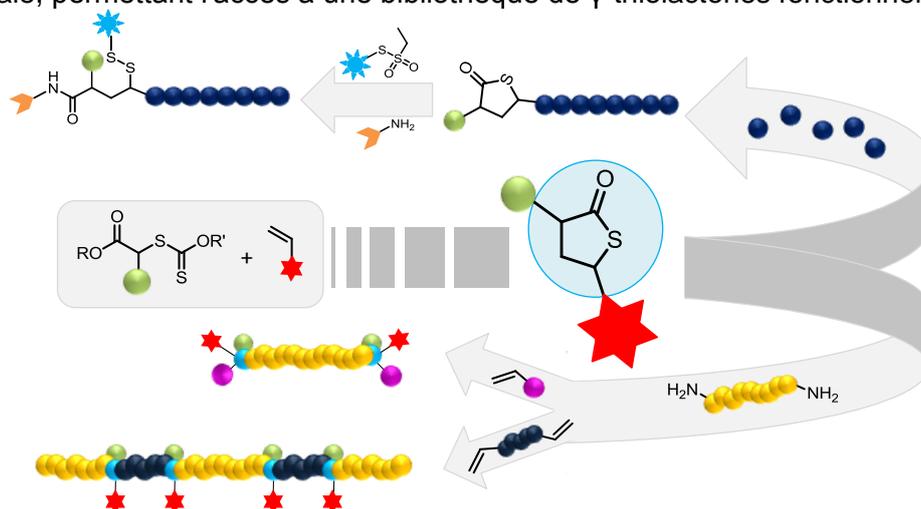
\* Coutelier@chimie.ups-tlse.fr; Destarac@chimie.ups-tlse.fr

**Mots-clés :** thiolactones, polymères, chimie click, polymérisation radicalaire

## Résumé :

La synthèse et la fonctionnalisation de polymères au travers de réactions simples, peu coûteuses, stœchiométriques, sans catalyseur, sans purification et à des températures modérées est un défi majeur attirant de plus en plus l'attention des chercheurs.

Du Prez et coll. ont développé une chimie de couplage amine-thiol-ène basée sur l'utilisation de dérivés de l'homocystéine thiolactone porteurs de diverses fonctions permettant l'accès à de nouveaux polymères fonctionnels. [1,2] Dans ce contexte, nous avons mis au point une méthode de synthèse simple et générale, permettant l'accès à une bibliothèque de  $\gamma$ -thiolactones fonctionnelles réactives.



*Schéma de synthèse de thiolactones et leurs utilisations comme monomères, agents de fonctionnalisation de polymères et agents de contrôle de polymérisation.*

Dans cette communication, nous présenterons dans un premier temps la synthèse de  $\gamma$ -thiolactones basée sur la chimie des xanthates, nous permettant d'introduire facilement une large gamme de fonctions (alkyle, perfluoroalkyle, phosphonate,...) sur le cycle de la thiolactone. [3] Nous présenterons ensuite l'utilisation de ces diverses thiolactones dans des réactions de couplages amine-thiol-ène afin d'accéder à de nouveaux polymères fonctionnels, à la fois par fonctionnalisation de polymères aminés et par polymérisation par étapes.[3] Enfin, nous présenterons l'utilisation de thiolactones porteuses de fonctions permettant le contrôle de diverses réactions de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RAFT/MADIX, ATRP, NMP), pour conduire à des polymères porteurs d'une fonction thiolactone terminale. Ces derniers seront par la suite fonctionnalisés par des réactions amine-thiol-thiosulfonate.[4]

## Références :

- [1] : P. Espeel ; et F. E. Du Prez, *Eur. Polym. J.*, 2015, **62**, 247-272  
 [2] : P. Espeel ; F. Goethals.; et F. E. Du Prez *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133** (6), 1678-1681  
 [3] : M. Langlais ; I. Kulai.; O. Coutelier et M. Destarac *Macromolecules* 2017, **50**, 5324-3531  
 [4] : M. Langlais ; O. Coutelier et M. Destarac *Macromolecules* 2018, **51**, 4315-4324

# STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS ASSOCIATED WITH NANOPOROUS THERMOSTABLE CYANATE ESTER RESINS

Alina Vashchuk<sup>a,b</sup>, Alexander Fainleib<sup>b</sup>, Olga Starostenko<sup>b</sup>, Olga Grigoryeva<sup>b</sup>, Sergiy Rogalsky<sup>c</sup>, Thi-Thanh-Tam Nguyen<sup>a</sup>, Daniel Grande<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

<sup>b</sup> Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine

<sup>c</sup> Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 50, Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine

\* grande@icmpe.cnrs.fr

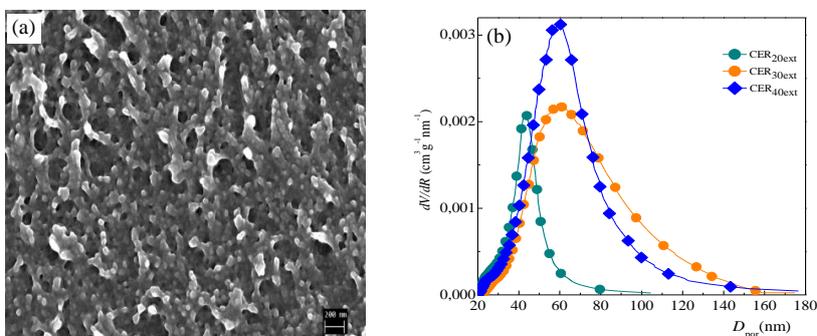
**Keywords:** nanoporous thermosets, cyanate ester resins, ionic liquids, thermostable films

## Abstract:

Porous polymeric materials have a large variety of applications in many areas as highly selective membranes, selective adsorbents and filters, porous electrodes for fuel cells, sensors or insulators, etc. High crosslink density Cyanate Ester Resins (CERs) – also known as polycyanurates (PCNs) – are commonly used in aerospace applications and electronic devices as thermostable polymer matrices [1]. Ionic liquids (ILs) are defined as salts with melting points below or equal to 100°C. ILs have attracted widespread interest in polymer science, due to their versatile properties, such as negligible saturated vapor pressure, wide liquid-state temperature range, incombustibility, high electrical conductivity, high thermal stability and stability to oxidation [2].

In the present work, novel nanoporous film materials of thermostable CERs were generated by polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E in the presence of varying amounts (from 20 to 40 wt. %) of an ionic liquid (IL), *i.e.* 1-heptylpyridinium tetrafluoroborate ([HPyr][BF<sub>4</sub>]), followed by its quantitative extraction after complete CER network formation. The completion of CER formation and IL extraction were assessed using gel fraction content determination, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The morphology and porosity features, such as pore diameters and pore size distributions of the samples, were estimated by SEM and DSC-based thermoporometry. SEM micrograph (cf. Figure a) demonstrated the formation of nanoporous structures after IL removal from CER networks, thus showing the effective role of IL as a porogen. Pore sizes varied from ~20 to ~180 nm with an average pore diameter of around 45-60 nm depending on the initial IL content (cf. Figure b). The thermal stability of the nanoporous CER-based films was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The TGA curves showed high thermal stability of the nanoporous films obtained with a decomposition temperature onset near 300°C [3].

It should be stressed that the synthesis of CERs in the presence of IL was carried out without using any additional solvent or specific catalyst, the ionic liquid being highly thermostable and potentially being utilized repeatedly.



Typical SEM micrograph (a) and pore size distribution profiles (b) for nanoporous CER samples.

## References:

- [1] A. Fainleib, *Thermostable polycyanurates*, Nova Science Publishers: New York, **2010**.
- [2] S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J. F. Gérard, T. N. Pham, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 359–368.
- [3] A. Fainleib, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T.-T.-T. Nguyen, D. Grande, *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 126-pp. 1-9.

# MICROSTRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS WITH DUAL POROSITY

Sarra Mezhoud<sup>a,b,c</sup>, Benjamin Le Droumaguet<sup>a</sup>, Vincent Monchiet<sup>b</sup>, Michel Bornert<sup>c</sup>, Daniel Grande<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Université Paris Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

<sup>b</sup> Université Paris Est, Laboratoire de Modélisation et de Simulation Multi-Echelle, UMR 8208 CNRS-UPEC-UPEM, 5 boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex, France

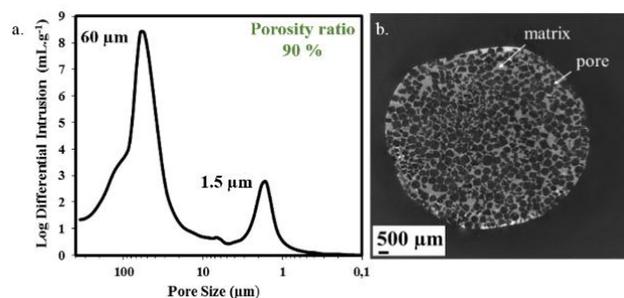
<sup>c</sup> Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS-Ecole des Ponts ParisTech-IFSTTAR, 6/8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

\* grande@icmpe.cnrs.fr

**Keywords:** biporous polymeric materials, double porogen templating approach, Spark Plasma Sintering, X-ray computed microtomography

## Abstract:

Hierarchically-structured materials may be dedicated to various applications in civil engineering areas, e.g. as insulation materials, or in soil mechanics. The role of each porosity level on the transport properties of such porous frameworks is crucial. This study highlights the design and thorough physico-chemical characterization of polymeric materials exhibiting two levels of porosity. Model biporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) materials were prepared from 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) through the double porogen templating approach [1,2]. One such approach required the use of a macroporogenic agent, *i.e.* NaCl particles, and a nanoporogenic solvent [2,3]. To this purpose, sieved NaCl particles of different size ranges were used, either sintered through Spark Plasma Sintering (SPS) or non-fused, in conjunction with a porogenic solvent, *i.e.* isopropanol (*i*-PrOH). After removal of the porogens by facile extraction in water and final vacuum-drying, the resulting biporous polymeric materials were finely characterized in terms of porosity by scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP), and nitrogen sorption porosimetry. A nanoporous network with pore sizes ranging from 10 nm to 10  $\mu\text{m}$  was obtained, while macropores had an average diameter of about 100  $\mu\text{m}$ . A careful X-ray computed microtomography ( $\mu\text{CT}$ ) analysis of the 3-D microstructure and macropore interconnectivity of porous materials was also performed (see Figure below). The macroporogen size was determined to be a crucial parameter regarding the porosity features, as increasing macroporogen sizes were notably associated with increasing porosity ratios. Finally, water permeability measurements have been achieved so as to study the transport properties of these complex polymeric structures in relationship with their porous morphology.



(a) MIP profile and (b) X-ray microtomography image of a biporous PHEMA-based sample

## References:

- [1] B. Le Droumaguet; R. Lacombe; H.B. Ly; M. Guerrouache; B. Carbonnier; D. Grande *Polymer*, **2014**, *55*, 373-379.  
 [2] H.B. Ly; B. Le Droumaguet; V. Monchiet; D. Grande *Polymer* **2015**, *70*, 13-21.  
 [3] H. B. Ly; B. Le Droumaguet; V. Monchiet; D. Grande *Eur. Phys. J., Special Topics* **2015**, *224*, 1689-1706.

# ANALYSES CALORIMETRIQUE, GRAVIMETRIQUE ET ELECTROCHIMIQUE POUR LA CARACTERISATION DES PROPRIETES BARRIERE D'UNE PEINTURE ANTICORROSION

Laura Villareal<sup>a,c</sup>, Aurélien Roggero<sup>a</sup>, Nicolas Caussé<sup>a</sup>, Audrey Santos<sup>b</sup>,  
Nadine Pébère<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> CIRIMAT-ENSIACET, 4 Allée Emile Monso 31030 TOULOUSE

<sup>b</sup> Peintures Maestria, 1 rue Denis Papin 09100 PAMIERS

\* nadine.pebere@ensiacet.fr

**Mots-clés :** peinture polymère, polyépoxy, protection contre la corrosion, propriétés barrière, impédance électrochimique

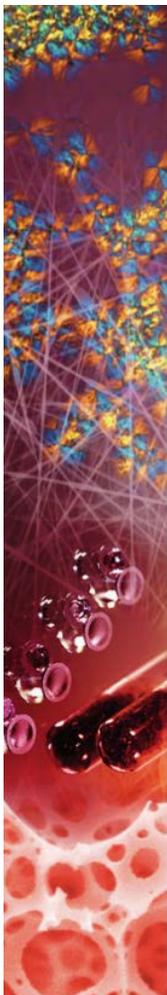
## Résumé :

Les revêtements organiques constituent un moyen de protection des surfaces métalliques contre la corrosion. La pénétration de l'eau dans le revêtement organique peut être à l'origine de sa dégradation prématurée. Les propriétés anticorrosion de la peinture dépendent de l'effet barrière et de l'adhérence au support. Ces propriétés sont communément caractérisées par des essais industriels normalisés et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Dans cette étude, un système de peinture bi-composant à base époxyde a été étudié afin de comprendre les mécanismes à l'origine de ses très bonnes performances aux tests normalisés (brouillard salin, résistance à l'humidité et résistance à l'immersion dans l'eau). Ce revêtement étant destiné à la protection des structures en acier dans des milieux maritimes, son comportement a été caractérisé par des mesures de SIE au cours du temps d'immersion (de 2 h à 3500 h) dans une solution de NaCl 0,5 M.

Aux temps courts d'immersion (48 h), une diminution d'une décade du module de l'impédance à basse fréquence a été observée (de 109 Ohm.cm<sup>2</sup> à 108 Ohm.cm<sup>2</sup>). Des mesures gravimétriques ont permis d'attribuer cette diminution à la pénétration de la solution électrolytique (~1%). Aux temps longs, le module a ré-augmenté de manière inattendue. A partir des mesures gravimétriques, la démixtion d'un plastifiant, présent dans la formulation du revêtement, a été mise en évidence. Ce comportement particulier du module a été expliqué par des analyses calorimétriques menées sur le revêtement immergé à l'état initial et sur le revêtement immergé à l'état stabilisé (évaporation forcée du plastifiant avant immersion). Ces analyses ont montré que la matrice polymère se trouve dans un état métastable suite à la compétition entre des phénomènes de vieillissement physique et de plastification liés à la présence d'eau dans le revêtement et au départ de l'élément plastifiant.

Cette étude souligne le lien étroit entre la structure physique du revêtement organique, sa prise en eau et sa réponse en SIE.



47<sup>e</sup>  
COLLOQUE  
NATIONAL  
DU gfp

TOULOUSE - du 26 au 29 nov. 2018

# LISTE DES INTERVENANTS

Abram T.	T3-P3
Amadou Tidiane B.A.	T4-P15
Auber P.-H.	O2
Aubin A.	T2-P13
Aubry B.	T4-P8
Azemar F.	O22
Banet P.	O7
Banet P.	T5-P3
Barbara I.	T5-P5
Bennevault V.	O28
Bergerbit C.	T4-P9
Bertier J.-M.	INV1
Blivet C.	T3-P5
Bonnet F.	O17
Boudieb N.	T5-P6
Boulos Y.	O5
Branger C.	O11
Bravo Anaya M.	O20
Bressy C.	O31
Bressy C.	T3-P10
Brûlet A.	O12
Charles L.	INV6
Ciuculescu-Pradines D.	T2-P12
Clement B.	T4-P4
Coudane J.	INV5
Coutelier O.	T5-P7
Davila Y.	O6
Decostanzi M.	T5-P1
Delas T.	T2-P15
Demazeau M.	T2-P6
Dulong V.	O25
Dumur F.	T4-P17
Falentin-Daudre C.	O36
Fantin M.	T4-P11
Farias-Mancilla B.	T3-P12
Fauquignon M.	T2-P8
Ferji K.	O33
Fitremann J.	O40
Fleury G.	O38
Gambino T.	O39
Gillet G.	T3-P6
Graillet A.	O18

Grande D.	T5-P8, T5-P9
Grassl B.	O14
Grau E.	O15
Guermouche M.-H.	T2-P9
Guerre M.	O8
Guillaneuf Y.	O24
Guillot J.	T1-P6
Harrisson S.	T4-P7
Hejjaji A.	T1-P3
Henri V.	T1-P1
Heux L.	INV7
Humbert M.	T4-P16
Illy N.	O10
Karpus A.	T4-P14
Kirschner J.	T2-P10
Kombaya E.M.	T2-P2
Kulis R.	T3-P2
Lefay C.	O27
Liao Y.	T3-P9
Lonetti B.	T4-P3
Manai G.	T2-P7
Maria S.	O4
Marie E.	O34
Martin B.	T5-P4
Marty J.-D.	T2-P14
Masse G.	INV1
Mazières S.	O13
Mellot G.	T4-P5
Messin T.	T3-P8
Mnif K.	T3-P1
Morales Cerrada R.	T4-P13
Moretti L.	T1-P5
Moriceau G.	T4-P12
Mounic G.	O1
Nadal C.	T2-P5
Nguyen T.	T2-P3
Nicolaÿ R.	INV2
Noirbent G.	T2-P4
Norazrina M. J.	T5-P2
N'tsiba E.	T4-P2
Pedro S.	T2-P1

Pettignano A.	T4-P6
Pinaud J.	O26
Pliquet M.	T3-P7
Quémener D.	INV4
Quiroga L.	O9
Raynal M.	O41
Rémigy J.-C.	O3
Reynaud S.	O23
Rival G.	T1-P4
Roggero A.	O42
Roucoules V.	O29
Roweczyck L.	T3-P11
Saint-Aguet P.	T4-P1
Sandre O.	O32
Save M.	O19
Stumbé J.-F.	O21
Taton D.	INV3
Tavernier R.	T1-P2
ter Halle A.	K1
Thevenin L.	T4-P10
van den Berghe H.	O16
Vax A.	T2-P11
Villareal L.	T5-P10
Wang M.	T3-P4
Wirocius A.-L.	O37
Woisel P.	O30