



18^{ème} Journée Scientifique du GFP

Section Grand-Est

13 juin 2023 - ENSIC - Nancy

Programme et résumés des communications



<https://www.gfp-grand-est.cnrs.fr/journee-scientifique-gfp-grand-est-2023/>



Waters™ | TA Instruments

Mot d'introduction

Nous vous souhaitons la bienvenue à cette 18^{ème} journée scientifique de la section Est du groupe français d'étude et d'applications des polymères (GFP) et vous remercions pour votre participation qui contribue à l'animation et au succès de ces journées. Cette manifestation permet d'établir, de maintenir et de renforcer les liens dans la communauté très vaste et vivante des polyméristes du Grand-Est. Nous espérons vous donner envie de cultiver et approfondir ces interactions.

Nous tenons à remercier très chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué au succès de cette journée scientifique et ont permis d'assurer sa tenue dans des meilleures conditions. Aussi, nous tenons à remercier l'École Nationale Supérieure des Industries Chimique (ENSIC) qui nous accueille dans ses locaux, le pôle scientifique Énergie Mécanique Procédés Produits, la Fédération de Recherche Matériaux et Nanosciences Grand EST (FRMGE), l'entreprise TA instruments et les laboratoires du site grandville : Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) et Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) pour leurs soutiens financiers.

Khalid Ferji, président de la Section Est du GFP

Merci aux membres du Comité d'Organisation

Carole Arnal-Herault (LCPM, Nancy), Jérôme Babin (LCPM, Nancy), Alain Durand (LCPM, Nancy), Khalid Ferji (LCPM, Nancy), Anne Jonquieres (LCPM, Nancy), Christelle Kowandy (ICMR, Reims), Philippe Kunemann (IS2M, Mulhouse), Cécile Nouvel (LRGP, Nancy) et Jean-Luc Six (LCPM, Nancy)

Merci aux membres du Comité Scientifique

Florence Bally-Le Gall (IS2M, Mulhouse), Laure Biniek (ICS, Strasbourg), Christophe Bliard (ICMR, Reims), Khalid Ferji (Pdt GFP Grand-Est, LCPM, Nancy), Florian Jurin (UTINAM, Besançon), Christelle Kowandy (ICMR, Reims), Philippe Kunemann (IS2M, Mulhouse), Boris Lakard (UTINAM, Besançon), Stéphane Méry (IPCMS, Strasbourg), Cécile Nouvel (LRGP, Nancy), Eric Pollet (ICPEES, Strasbourg), Vincent Roucoules (IS2M, Mulhouse) et David Ruch (LIST, Luxembourg)

Merci à nos partenaires



Programme de la journée

8h45-9h15	Accueil des participants	
9h15-9h30	K. Ferji , Président du GFP Grand Est A. Durand , Directeur de l'ENSIC	Ouverture et présentation de la journée
9h30-10h00	N. Billon CEMEF, Sophia Antipolis	CI1- Cristallisation induite par la déformation dans les polymères amorphes. Description, cinétique et relation avec la structure de chaîne
10h00-10h20	M. Bouita (IJL - Nancy)	CO1 - Analyse thermique et mécanique des polymères PET et PEF par spectroscopie Raman.
10h20-10h40	T. Nabiyeva (ICS - Strasbourg)	CO2- Effect of solvent and drying method on the porous and crystalline structures of poly(vinylidene fluoride) aerogel
10h40-11h00	C. Arnal-Herault (LCPM - Nancy)	CO3 - Grafted multi-block copolymers with advanced design for CO ₂ capture.
11h00-11h30	Pause – Session POSTERS	
11h30-11h50	Q. Bourgogne (LEM3 - Metz)	CO4- Etude de l'évolution du comportement viscoélastique d'un PPSGF40 et de sa matrice selon différentes conditions environnementales et quantification de l'endommagement de l'interface fibre/matrice
11h50-12h10	S. Purushotaman (IJL - Nancy)	CO5 - Development of a comparative criterion for studying the semi-crystalline microstructure of PVDF using FTIR and Raman spectroscopy
12h10-12h30	H. Pierson (IJL - Nancy)	CO6 - Caractérisation mécanique et analyse microstructurale de Polyamides, suivi des paramètres d'endommagement dans des réservoirs à hydrogène
12h30-13h30	Pause Déjeuner Buffet	
13h30-14h	S. Halila (CERMAV, Grenoble)	CI2- Synthesis and Applications of Glyco-Amphiphiles
14h-14h20	S. Niang (LCPM - Nancy)	CO7 - Synthèse de copolymères bis-hydrophiles pour stabiliser des émulsions eau/eau.
14h20-14h40	C. SOARES (TA Instruments)	CO8- Caractérisation des batteries de leurs Matériaux de base aux cellules complètes.
14h40-15h00	J. Carneiro de Oliveira (IS2M - Mulhouse)	CO9 - Influence of surface chemistry on the morphology of plasma polymers: the generation of nanostructures from a bio-based precursor
15h00-15h30	Pause – Session POSTERS	
15h30-15h50	D. Chan-Seng (ICS - Strasbourg) M. Ponçot (IJL - Nancy)	CO10 - Fédération de Recherche Matériaux et Nanoscience du Grand Est (FRMNGE)
15h50-16h10	H. Tran Quoc (IS2M - Mulhouse)	CO11 - Formation of diffusion barrier layers on the surface of PDMS films by infrared laser irradiation
16h10-16h30	C. Suescun Gonzalez (ERPI/LRGP - Nancy)	CO12 - Distributed recycling of polymer blends for additive manufacturing
16h30-16h50	C. Moya-Lopez (LMOPS/LCPM - Nancy)	CO13 - Fabrication of gelatin-based nanocomposites as methodology to crystallize PLA nanoparticles
16h50-17h00	Remise du prix de la meilleure communication orale – Clôture de la journée	

Résumés des communications orales

CI1 - Cristallisation induite par la déformation dans les polymères amorphes. Description, cinétique et relation avec la structure de chaîne

Noëlle Billon

Mines Paris, Université PSL, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS, 06904 Sophia Antipolis, France

La cristallisation des polymères peut prendre place soit à partir de l'état fondu par germination-croissance de sphérolites. Elle est largement décrite dans la littérature et les manuels. Cependant, dans certains cas, ce changement de phase peut aussi prendre place depuis l'état solide, après une trempe. On parle alors de cristallisation froide, qui reste moins documentée. Le cas particulier où la cristallisation froide est amorcée par un étirage mécanique est appelé cristallisation induite par la déformation (SIC). Ce processus est observé aussi bien dans le caoutchouc naturel (CN) que dans les polyesters du type PET, PLA, PEF. Pour ces derniers, il est l'élément clef de leur mise en œuvre dans les domaines de l'emballage et des films techniques. Quant au CN, il contribue largement à sa tenue en fatigue. La cinétique, et la nature des précurseurs, de cristallisation dans la SIC reste un sujet d'étude et de controverses. On peut toutefois en décrire les grandes étapes en combinant la diffraction des rayons X ex situ et in situ avec des expériences de traction uni et biaxiale bien contrôlées, aussi bien qu'en condition industrielle lors de soufflage de bouteille. On en conclut que le SIC dans le PET consiste en l'apparition d'entités ordonnées dont les périodicités sont celles du cristal après une orientation minimale des chaînes polymères. C'est pendant l'étirage et le refroidissement qu'un perfectionnement prend place, sans conduire à un véritable cristal, sous tension. La cinétique de formation semble être directement liée à la contrainte, quelles que soient les conditions de traction imposées (température, vitesse de déformation). Cependant, la microstructure du PET peut évoluer après chargement en cas de recuit. Des différences notables entre le PEF, le PEF et le CN peuvent être expliquées par la nature des unités répétitives et des interactions qu'elles peuvent générer. La présente conférence fera une synthèse de tous ces aspects.

CO1 - Analyse thermique et mécanique des polymères PET et PEF par spectroscopie Raman

M. Bouita, J.P. Tinnes, M. Ponçot.

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F- 54000 Nancy, France.

Dans cette présentation, nous étudions le comportement thermique de deux types de polymères, le polyéthylène téréphthalate (PET) et le polyéthylène 2,5-furandicarboxylate (PEF), en utilisant la spectroscopie Raman. L'analyse de quelques zones spectrales nous a permis de déterminer avec précision le taux de cristallinité du PET et du PEF. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par la diffraction des rayons X à grand angle (WAXS), montrant une bonne concordance. Nos découvertes soulignent l'efficacité de la spectroscopie Raman pour déterminer le taux de cristallinité et suivre les changements conformationnels des polymères lors des cycles thermiques. La méthode apporte un éclairage précieux sur les modifications microstructurales durant une chauffe thermique, telles que la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion, offrant une alternative intéressante aux méthodes traditionnelles pour suivre le comportement des deux polymères en temps réel. Ensuite, Les taux de cristallinité obtenus ont été appliqués à un essai de traction, nous permettant de détecter et quantifier les mésophases, un état intermédiaire clé entre les états amorphe et cristallin des polymères. Cette capacité à détecter les mésophases nous permet de mieux comprendre les propriétés mécaniques des polymères et ainsi optimiser leur fabrication pour des applications spécifiques.

- [1] M. Bouita, J.-P. Tinnes, P. Bourson, M. Malfois, M. Ponçot "A new Raman spectroscopy bases method for monitoring the crystallinity ratio of polyethylene terephthalate". *Journal of Raman Spectroscopy*. (2022).
- [2] C. F. Araujo, M. M. Nolasco, Paulo J. A. Ribeiro-Claro, S. Rudić, A. J. D. Silvestre, P. D. Vaz, and A. F. Sousa "Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains". *Macromolecules* **51**. (2018).
- [3] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Monge, J.-M Haudin, N Sbirrazzuoli, N. Billon, "Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis". *Polymer* **187**. (2020).

CO2- Effect of solvent and drying method on the porous and crystalline structures of poly(vinylidene fluoride) aerogel

Turkan Nabiyeva,¹ Sruthi Suresh,² Alain Carvalho,¹ Guillaume Fleith,¹ Jérôme Combet,¹ Bhoje Gowd,² Laure Biniek¹

¹University of Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, Strasbourg, France,

²CSIR-National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum 695019 Kerama, India

Porous polymeric membranes have emerged as the core technology in many fields, from water filtration to energy materials since they represent a low-cost, easily manufactured material with highly tuneable properties¹. Among them, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes have received great attention because of their high electromechanical conversion efficiencies, thermal stability, chemical resistance and excellent mechanical strength². However, the structure-property relationships of its different crystalline phases are not systematically studied. In this work, a series of PVDF wet gels were prepared by immersion precipitation method in different solvents, providing selectively α , β , or γ crystalline phases. Obtained wet gels were dried using freeze and supercritical dryings to study the effect of the drying method on the porous structure of the gel. With both drying methods, we successfully produced crack-free and lightweight PVDF aerogels. The structures and properties of the fabricated aerogels were investigated with scanning electron microscopy (SEM), wide-angle X-ray scattering (WAXS), porosity, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It was found that different crystalline structure yielded different morphology (spherulite or fibrillar) and the amount of beta phase could be increased by quick gelation. The thermal conductivity of the PVDF aerogels was always stable being as low as 0.040 ± 0.002 W/(m.K).

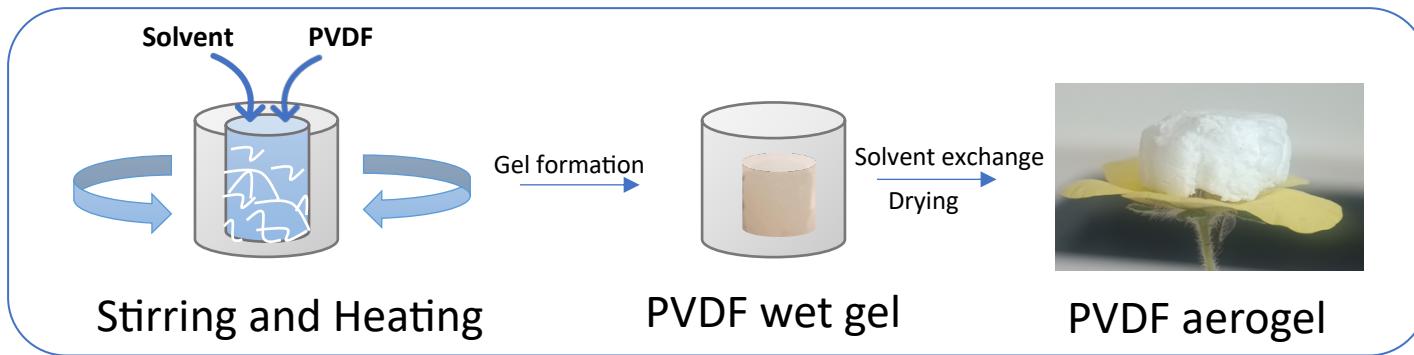


Figure. Systematic representation of gelation and drying process of PVDF.

- 1) Pulido B. A., C. Waldron, M.G. Zolotukhin, S.P. Nunes, *Journal of Membrane Science*, vol. 539, 2017, 187-96.
- 2) Jing Ji, N. Hashim, M.R.M. Abed, Kang Li, *Reactive and Functional Polymers*, vol. 86, 2015, 134-53.

CO3 - Grafted multi-block copolymers with advanced design for CO₂ capture

Carole Arnal-Herault¹ Xavier Solimando¹ Jérôme Babin¹, Denis Roizard², Danielle Barth², Marc Poncot³, Isabelle Royaud³, Pierre Alcouffe⁴, Laurent David⁴, et Anne Jonquieres¹

¹ Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, LCPM UMR CNRS-Université de Lorraine 7375 F-54000 Nancy, France

² Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, LRGP UMR CNRS-Université de Lorraine 7274 F-54000 Nancy, France

³ Institut Jean Lamour, IJL UMR-CNRS- Université de Lorraine 7198, F-54000 Nancy, France

⁴ Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP UMR CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1 5223, F-69622 Villeurbanne, France

Among the challenges of the International 2030 Agenda for Sustainable Development, CO₂ capture is an important target priority for limiting the effect of global warming on Earth's climate. Poly(ethylene oxide) (PEO)-containing multi-block copolymer membranes are well-known for their very interesting performances for CO₂ separations mainly due to the strong affinity of their ethylene oxide units for CO₂ molecules. Nevertheless, for high PEO soft contents, PEO crystallinity phenomena appear, representing an important limitation and inducing strong permeability decrease.

In this context, based on our previous work [1], new non-crystalline grafted multi-block poly(urea-imide) (PUI) copolymers with various PEO soft contents (Figure 1) were synthesized to overcome the former limitation and strongly improve the membrane properties for CO₂ capture [2-3]. The precise control of the original copolymer architecture involved an advanced design based on a three-step synthesis combining step-growth polycondensation, controlled radical polymerization, and "click" chemistry. The synthesis strategy ensured the quantitative control of the grafting rate (from 0 to 100%), the PEDEGA graft molecular weight (2000, 3600 and 5000 g/mol) and the copolymer soft content from 57 to the very high value of 85 wt% as checked by ¹H NMR.

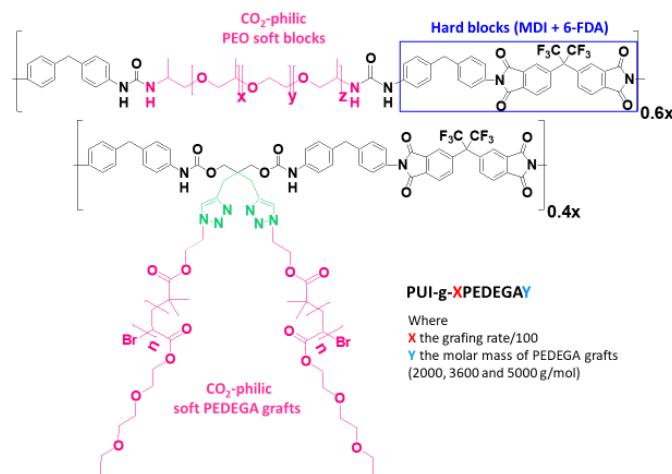


Figure 1. Chemical structure of the grafted PUI multi-block copolymers

The grafted multi-block copolymers with different grafting rates and graft molecular weights revealed an original morphology as shown by DSC, synchrotron SAXS and TEM experiments [2-3]. As the grafting sites were located on specific aromatic/aliphatic hard blocks, the grafting induced the swelling and dragging of these hard blocks in the soft phase, which was also greatly increased by grafting. Both effects were the strongest for the highest grafting rate (100%) and the longest grafts (PEDEGA 5000), showing the highest dispersion of the hard blocks bearing the CO₂-philic grafts within the highly permeable soft phase. The membrane properties for CO₂ and N₂ permeation resulted from this morphology and were correlated to the copolymer chemical structure and soft content (Figure 2).

The best membrane properties ($P_{CO_2} = 196$ Barrer; $\alpha_{CO_2/N_2} = 39$ at 2 bar and 35°C) were obtained for PUI-g-1PEDEGA5000 corresponding to the highest grafting rate and graft length. Compared to the non-grafted copolymer, the best grafted copolymer had much higher CO₂ permeability ($\times 17$). Furthermore, its ideal separation factor α_{CO_2/N_2} was maintained at high level because the hard blocks mixed within the soft phase limited the diffusion of N₂ even at very high soft content. The separation properties of the best grafted multi-block PUI copolymer were very close to the Robeson 2008 upper-bound, offering high-performance membranes for CO₂ capture [2].

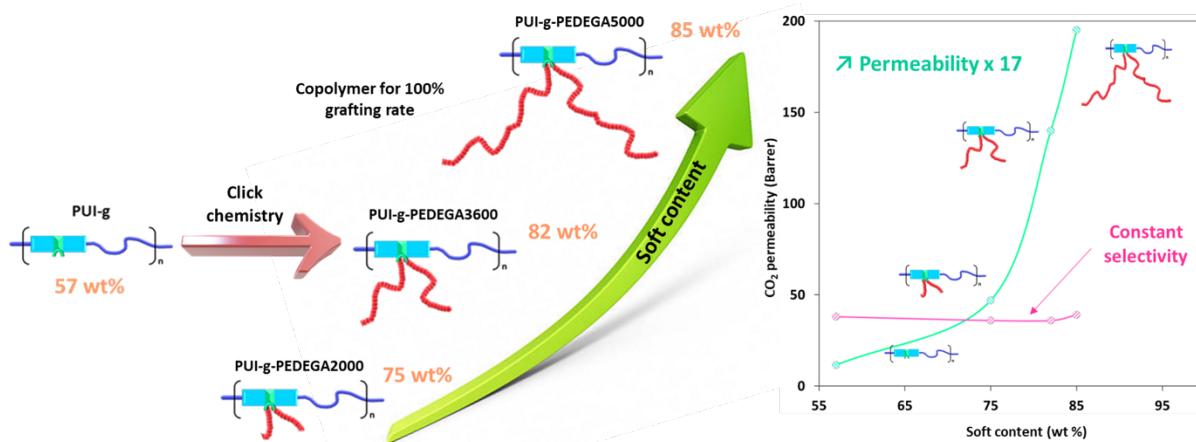


Figure 2. Influence of the soft content on the membrane permeability/selectivity for the multi-block PUI copolymers with the highest grafting rate (100%)

[1] X. Solimando, J. Babin, C. Arnal-Herault, M. Wang, D. Barth, D. Roizard, J-R. Doillon-Halmenschlager, M. Ponçot, I. Royaud, P. Alcouffe, L. David, A. Jonquieres, **Highly selective multi-block poly(ether-urea-imide)s for CO₂/N₂ separation: Structure-morphology-properties relationships**, *Polymer*, 2017; 131: 56-67

[2] X. Solimando, J. Babin, C. Arnal-Herault, D. Roizard, D. Barth, M. Ponçot, I. Royaud, P. Alcouffe, L. David, A. Jonquieres, **Controlled grafting of multi-block copolymers for improving membrane properties for CO₂ separation**, *Polymer*, 2022; 125:125164

[3] X. Solimando, J. Babin, C. Arnal-Herault, D. Roizard, D. Barth, M. Ponçot, I. Royaud, P. Alcouffe, L. David, A. Jonquieres, **New advanced design of CO₂-philic copolymer membranes for CO₂ capture**, *ESRF Highlights 2022*, 2023:135-137

CO4- Etude de l'évolution du comportement viscoélastique d'un PPSGF40 et de sa matrice selon différentes conditions environnementales et quantification de l'endommagement de l'interface fibre/matrice

Quentin Bourgogne², Pierre Chevrier¹, Vanessa Bouchart¹, Florence Dinzart¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, ENIM, LEM3, F-57000 Metz, France

² Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM), 1 route d'Ars Laquenexy, 57078 Metz

L'étude traite du comportement viscoélastique de composites de polysulfure de phénylène (PPS) renforcés par des fibres courtes de verre soumis à un vieillissement hydrique inférieur à la température de transition vitreuse. Le composite est une nuance industrielle qui doit conserver une stabilité de comportement à 70°C. Pour caractériser les effets du vieillissement, des essais de traction et des essais de spectrométrie mécanique (DMA) ont été réalisés sur une plage de température de l'ambiante à une température supérieure à la transition vitreuse. Les essais ont montré un décalage de la température de transition vitreuse entre les nuances naturelles et vieillies du composite et un effet de rajeunissement thermique. Les essais montrent un phénomène de dégradation de l'interface PPS/fibres de verre imputable à l'humidité infiltrée. Le comportement effectif du composite est investigué par un modèle micromécanique d'inclusion équivalente à enrobage fin et de comportement souple formulé dans l'espace de Laplace-Carson. L'analyse des effets de l'interphase et de sa dégradation par vieillissement hydrique est proposée sous la forme d'une loi de vieillissement identifiée par un modèle rhéologique. Il a été montré que le vieillissement a un impact prépondérant sur la dégradation de l'interface puisque cette dernière perd 15% de sa résistance suite au vieillissement, pour seulement 4% de perte due à la température.

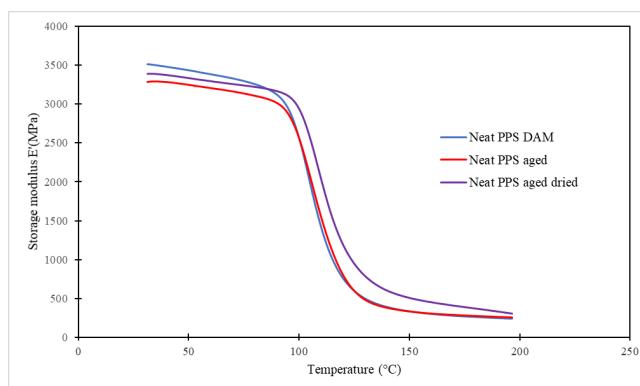


Figure 1. Analyse DMA du composite PPS-fibres de verre, naturel, vieilli et rajeuni

CO5- Development of a comparative criterion for studying the semi-crystalline microstructure of PVDF using FTIR and Raman spectroscopy

Sreelakshmi Moozhiyil Purushotaman¹, Maïté Fernandes Tronco¹, Marc Ponçot¹, Nathanael Guigo², Isabelle Royaud¹, Nandakumar Kalarikkal³, Sabu Thomas³, Didier Rouxel¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, F-54000, Nancy, France

² Université Côte d'Azur, Institut de Chimie de Nice, UMR CNRS 7272, 06108 Nice, France

³ International and Interuniversity Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Mahatma Gandhi University, Kerala, India

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a widely explored piezoelectric polymer for the development of energy harvesting devices [1]. Even though thermodynamically stable, the α phase of PVDF is non-electroactive and the piezoelectric properties of PVDF rely on the fraction of the electroactive β and γ phases, especially the β phase [2]. Owing to this fact, researchers across the globe put in great efforts to achieve higher fraction of β phase by using different sample fabrication techniques, adding fillers, and employing post treatments such as mechanical stretching and poling [3,4,5]. The precise quantification of each phase therefore becomes crucial for the better understanding of the effect each of these processes. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) is one of the commonly used technique for this purpose. A comparison of FT-IR with Raman spectra obtained by in situ coupling with DSC can help increase the accuracy of the process of calculation. Hence, an attempt to define a criterion for an in-depth interpretation of the semi-crystalline microstructure of PVDF by performing FT-IR and Raman analysis on PVDF films prepared by different techniques and subjected to different temperatures was undergone in this study.

- 1) S. Mishra, L. Unnikrishnan, S.K. Nayak, S. Mohanty. *Macromolecular Materials and Engineering*, volume 304 (1), 2019, 1800463.
- 2) A.J. Lovinger. *Macromolecules*, volume 15 (1), 1982, p. 40.
- 3) A.B. Da Silva, C. Wisniewski, J.V.A. Esteves, R. Gregorio. *Journal of materials science*, volume 45 (15), 2010, p. 4206.
- 4) Y. Xin, J. Zhu, H. Sun, Y. Xu, T. Liu, C. Qian. Xin, Y., Zhu, J., Sun, H., Xu, Y., Liu, T., & Qian, C. (2018). *Ferroelectrics*, Vol 526 (1), 2018, p. 140.
- 5) M. Arjun Hari, L. Rajan, C.K. Subash, S. Varghese. Mater. Today Proc. 46 (2021) 5781–5784.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.715>.

CO6- Caractérisation mécanique et analyse microstructurale de Polyamides, suivi des paramètres d'endommagement dans des réservoirs à hydrogène

Hugo Pierson¹, Abdesselam Dahoun¹, Marc Ponçot¹ Julien Sorbe², Quentin Deshoulles²

¹ Université de Lorraine, CNRS, IJL, F- 54000 Nancy, France

² Faurecia Clean Mobility, Bois-sur-Près, 25550 Bavans, France

Dans le contexte écologique actuel, le « tout électrique » semble de mise, mais en parallèle, les moteurs alimentés en hydrogène se développent également et nécessitent un dimensionnement critique des réservoirs pour une application dans les futurs véhicules. Ils doivent répondre à de très nombreux critères, tels que : rigidité, légèreté, encombrement minimal, imperméabilité, vieillissement suite aux nombreux cycles de pression (de l'ordre de 700 bars) et de température, etc. Un réservoir est constitué d'une coque externe en composite (fibre de carbone + résine époxy) assurant la rigidité, des embases métalliques pour le relier au reste de la tuyauterie, et d'une membrane en polymère thermoplastique (le « liner ») assurant l'imperméabilité du système. L'objectif de l'étude est d'apprécier l'influence de la microstructure du polymère sur ses propriétés macroscopiques pour proposer un modèle de fatigue qui permettrait de prédire la durée de vie du liner. Ce travail est mené dans le cadre d'une thèse CIFRE avec l'entreprise Forvia.

Il est alors très important de caractériser précisément la microstructure du matériau (Polyamide 6 ou Polyamide 11) et son évolution en service et ainsi d'identifier les micromécanismes de déformation mis en jeu selon les sollicitations thermomécaniques multiaxiales dès sa mise en forme. Dans cet exposé, nous allons donc présenter dans un premier temps les essais mécaniques réalisés (Vidéotraction^{1,2} et DMA) sur les différents matériaux pour mettre en évidence les différences sur les propriétés mécaniques macroscopiques selon le matériau et le moyen de mise en forme utilisé. Dans un deuxième temps, nous étudierons en détail la microstructure de nos matériaux grâce à des moyens de DSC, spectroscopie RAMAN³, et diffraction des rayons X^{4,5}. Ces méthodes permettent de déterminer l'évolution, en fonction de la déformation et/ou de la microstructure, de l'orientation des chaînes, du taux de cristallinité et de l'endommagement volumique (taille, forme et répartition des cavités). Après une étude post mortem, les essais mécaniques seront réalisés *in situ* avec un couplage par spectroscopie Raman et diffraction de rayons X. A partir de ces données, nous choisirons les paramètres qui semblent les plus pertinents à suivre pour définir un critère d'endommagement limite du matériau. La discussion des résultats sera le point de départ pour le développement du modèle qui prédira le comportement en service et à long terme des réservoirs.

(1) G'sell, C.; Jonas, J. J. Determination of the Plastic Behaviour of Solid Polymers at Constant True Strain Rate. *J. Mater. Sci.* 1979, 14 (3), 583–591.

(2) G'Sell, C.; Hiver, J. M.; Dahoun, A.; Souahi, A. Video-Controlled Tensile Testing of Polymers and Metals beyond the Necking Point. *J. Mater. Sci.* 1992, 27 (18), 5031–5039.

(3) Ponçot, M.; Martin, J.; Chaudemanche, S.; Ferry, O.; Schenk, T.; Tinnes, J. P.; Chapron, D.; Royaud, I.; Dahoun, A.; Bourson, P. Complementarities of High Energy WAXS and Raman Spectroscopy

Measurements to Study the Crystalline Phase Orientation in Polypropylene Blends during Tensile Test.
Polymer 2015, **80**, 27–37.

(4) Tencé-Girault, S.; Lebreton, S.; Bunau, O.; Dang, P.; Bargain, F. Simultaneous SAXS-WAXS Experiments on Semi-Crystalline Polymers: Example of PA11 and Its Brill Transition. *Crystals* 2019, **9** (5), 1–17.

(5) Pepin, J.; Gaucher, V.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. In-Situ SAXS/WAXS Investigations of the Mechanically-Induced Phase Transitions in Semi-Crystalline Polyamides. *Polymer* 2019, **175**, 87–98.

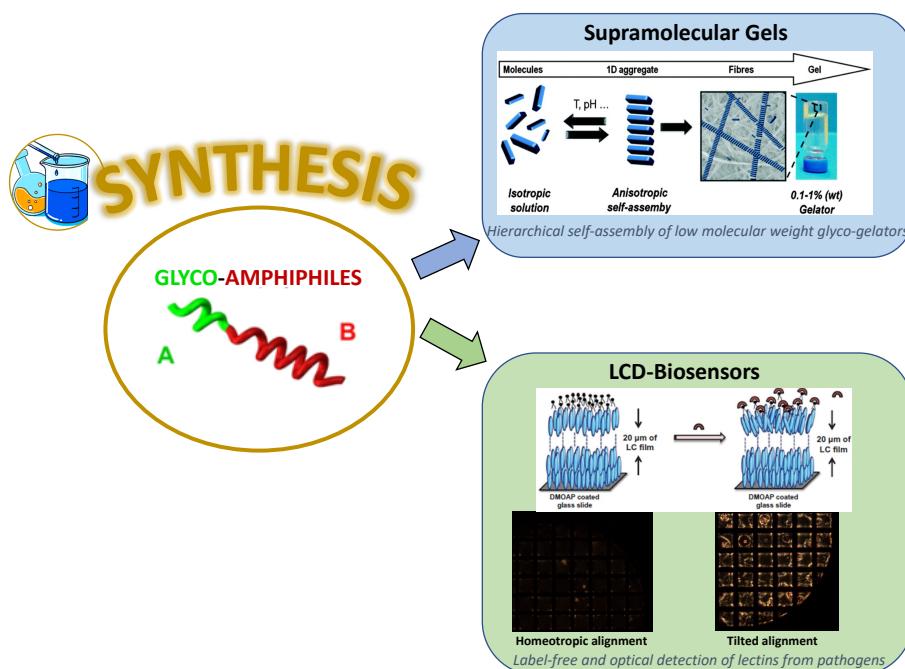
CI2 - Synthesis and Applications of Glyco-Amphiphiles

Sami Halila¹

¹ Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales CNRS – Université Grenoble Alpes – France

Carbohydrates are Ubiquitous in Nature and consist a huge feedstock of renewable and biodegradable materials. Moreover, they cover most of the living cells and are now recognized as major actors in many biological processes by interacting with various carbohydrate-binding proteins such as lectins, growth factors, enzymes and so on. As a result, carbohydrates present many opportunities for intervention in disease diagnosis and therapy. However, carbohydrates are scarcely found alone since they are linked to lipids (glycolipids, glycosphingolipids) forming the cell wall, to proteins (glycoproteins, proteoglycans) inducing 3D conformation and increasing stability and others. Despite the elegant carbohydrate chemistries devised by glycochemists, an effective and modular synthetic approach that meets the ever increasing interest in the preparation of functional carbohydrate derivatives is needed. Over the last decade, a continuous effort has been devoted to my research for the use of chemo-, stereo- and site-selective modification of the reducing-end of carbohydrates without the use of protecting groups in the spirit of click chemistry for the production of functional carbohydrate derivatives and mainly glyco-amphiphiles with self-assembly properties in bulk or in solution.

During my talk, I will focus my presentation on the synthetic strategies allowing the modification of the reducing end of low-molecular weight carbohydrates by integrating hydrophobic segments leading to glyco-amphiphiles. Next, I will show how glyco-amphiphiles have been applied in various fields including self-assembly in solution (nanoparticles, gels) and with an opening on liquid crystal based-biosensor taking advantages on interaction with pathogenic carbohydrate-binding proteins.



CO7 - Synthèse de copolymères bis-hydrophiles pour stabiliser des émulsions eau/eau

S.NIANG¹, K. FERJI¹, J-L. SIX¹.

¹ LCPM, UMR 7375 CNRS-Université de Lorraine, 1 rue Grandville, BP20451, 54000 NANCY

Les émulsions présentent un potentiel croissant d'applications dans les domaines de la cosmétique, de l'agro-alimentaire ou du biomédical. Les émulsions huile dans eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) sont les plus connues en raison de leur capacité à encapsuler, respectivement des molécules hydrophobes ou hydrophiles dans les gouttelettes dispersées [1]. Le principal problème de ces émulsions est le solvant organique résiduel qui nécessite une purification intense pour éliminer les dernières traces pouvant s'avérer nocives pour l'application visée. Une méthode alternative pour transporter des molécules hydrophiles et éviter l'usage des solvants organiques est de recourir à une émulsion eau dans eau(E/E). Cette émulsion est composée deux phases contenant des polymères hydrophiles incompatibles. La stabilisation de ces émulsions E/E contre la coalescence des gouttelettes demeure cependant encore un sujet de recherche car les deux phases ont une polarité proche et l'interface E/E est diffuse. Contrairement aux émulsions H/E et E/H, cette interface E/E ne peut pas être stabilisée simplement par des tensioactifs moléculaires [2].

L'objectif du projet ANR WATCAPS réunissant l'IMMM (Le Mans) et le LCPM (Nancy) est d'étudier la stabilisation de l'interface E/E par une couche stabilisatrice composée de copolymères bis-hydrophiles. Dans le cadre de cette présentation, des copolymères bis-hydrophiles greffés à base d'un polysaccharide neutre et naturel (dextrane, Dex) et de poly(méthacrylate d'oligo(éthylène glycol)) (POEGMA) seront décrits. Après avoir optimisé l'homopolymérisation de deux OEGMA de longueur différente par photopolymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)[3]en présence, d'un agent de transfert macromoléculaire multifonctionnel dérivé du dextrane a tout d'abord été produit[4], puis employé pour obtenir des copolymères Dex-g-POEGMA. Enfin, ces copolymères ont été marqués par une sonde fluorescente pour mieux visualiser leur localisation au sein de cette émulsion E/E.

- [1] Z. Fang et B. Bhandari, *Trends Food Sci. Technol.*, 2010, 21, 10, 510-523.
- [2] A. Gonzalez-Jordan, T. Nicolai, et L. Benyahia, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 530, 505-510.
- [3] K. Ferji, P. Venturini, F. Cleymand, C. Chassenieux, et J.-L. Six, *Polym. Chem.*, 2018, 9, 21, 2868-2872.
- [4] D. Ikkene, A. A. Arteni, H. Song, H. Laroui, J.-L. Six, et K. Ferji, *Carbohydr. Polym.*, 2020, 234, 115943.

CO8 - Caractérisation des batteries de leurs Matériaux de base aux cellules complètes

Christophe SOARES – TA Instruments¹

¹ 5 Rue Jacques Monod, 78280 Guyancourt, Email christophe_soares@waters.com

Les batteries trouvent une utilisation importante dans des applications allant de l'électronique grand public aux appareils médicaux et de nos jours les véhicules électriques qui représentent le principal moteur du marché des batteries. Cela découle d'une poussée mondiale vers les véhicules électriques comme moyen de réduire les émissions de gaz à effet de serre et comme levier économique afin de dynamiser le monde du transport.

Toutes les batteries sont composées de différents organes et matériaux qui ne cessent d'évoluer. Ces améliorations nécessitent d'analyser et de tester les matériaux afin de garantir leurs spécifications.

Les chercheurs sur les batteries continuent d'améliorer la densité d'énergie et l'énergie spécifique des batteries en étudiant de nouvelles chimies des matériaux pour obtenir des batteries plus petites et plus légères pour de futures applications.

Chaque étape d'amélioration ou de création de nouvelles batteries pose des problèmes et questions sur la chimie des matériaux qu'ils convient d'analyser et de caractériser. Les solutions Waters-TA Instruments permettent aujourd'hui aux chercheurs et industriels de caractériser une batterie de ces matériaux de base jusqu'à la cellule complète assemblée.

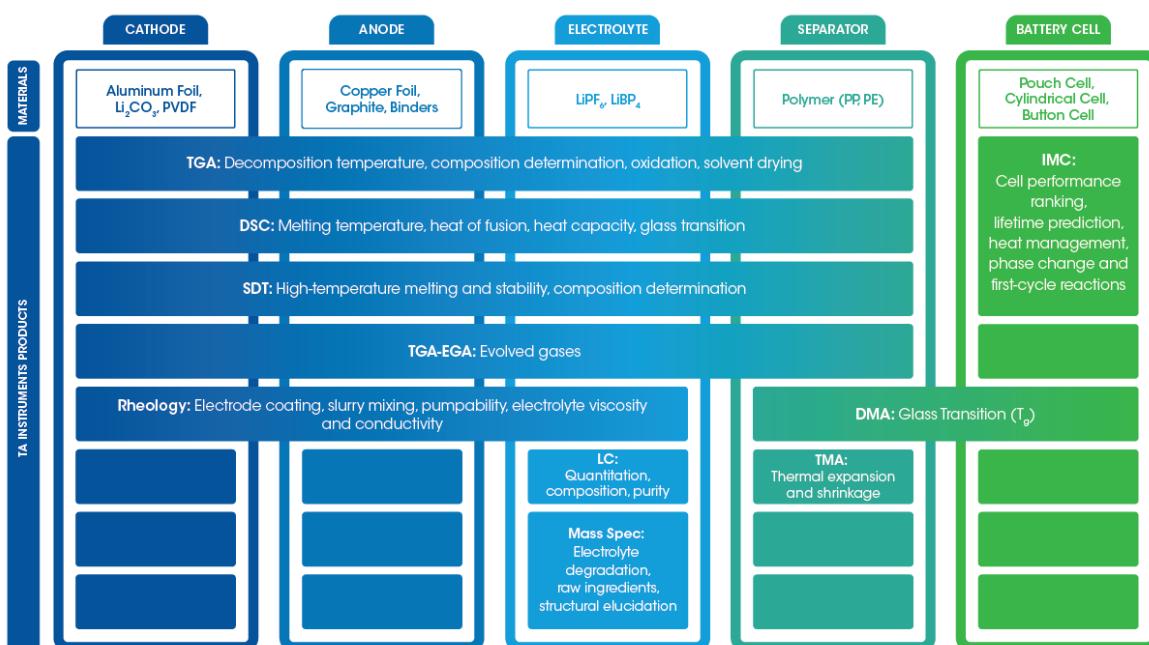


Figure. Instruments permettant l'analyse des matériaux d'une batterie.

CO9 - Influence of surface chemistry on the morphology of plasma polymers: the generation of nanostructures from a bio-based precursor

Jamerson Carneiro de Oliveira^{1*}, Paul Covin¹, Aissam Airoudj¹, Florence Bally-Le Gall¹, Vincent Roucoules¹

¹ Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, CNRS, IS2M UMR 7361, 68100, Mulhouse, France

The use of bio-based precursors for plasma polymerization allows to bring a recognized coating technology closer to the demands for sustainable procedures. One type of promising bio-based functional polymers derives from plant secondary metabolites¹. Among those, a component of several essential oils, citronellal is a monoterpane containing an aldehyde functional group. Those chemical properties make citronellal a prospective precursor for functional polymers. In this work, the deposition rates of citronellal plasma polymers were evaluated at different input powers, duty cycles and spatial distributions in the reactor. Furthermore, the effect of the chemistry of the substrate's surface on the morphology of the plasma polymers was assessed. At the same deposition condition and position in the reactor, the formation and growth of plasma polymers was affected by the substrate chemistry that was either methyl- or hydroxyl-terminated. The analysis of the growth of the nanostructures formed in methylated surfaces revealed a distinguishable growth in the normal direction to the surface, leading to nanostructures that grow with increasing deposition time. A different behavior was observed in hydroxyl-rich surfaces, in which by increasing the deposition time the nanostructures disappeared and a homogeneous thin film was formed. Those results highlight that tailoring surface chemistry is an effective strategy to control the formation and growth of nanostructures through plasma polymerization. The formation of nanostructures during plasma polymerization have been previously analyzed as a function of some characteristics of the plasma phase², but the consideration of the surface chemistry diversifies the variables that have to be considered in such complex analysis. This work is part of initial efforts from our research group to complement that knowledge.

Acknowledgements

The authors thank the financial support provided by the ANR (National Agency for Research, ANR-22-CE51-0018-01).

1. Al-Jumaili, A.; Kumar, A. et al., Plant Secondary Metabolite-Derived Polymers: A Potential Approach to Develop Antimicrobial Films. *Polymers* 2018, 10, 515; doi:10.3390/polym10050515.
2. Brioude, M.; Laborie, M-P. et al., Controlling the Morphogenesis of Needle-Like and Multibranched Structures in Maleic Anhydride Plasma Polymer Thin Films. *Plasma Process Polym* 2014, 943–951; doi: 10.1002/ppap.201400057.

CO10 - Fédération de recherche matériaux et nanosciences grand EST (FRMGE)

D. Chan-Seng¹ et M. Ponçot²

¹ Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, F-67000 Strasbourg, France

²Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, F-54000, Nancy, France

La Fédération Matériaux et Nanosciences (FRMNGE) développe des synergies entre les structures de recherche académiques de la région Grand Est. Elle répond à des enjeux sociaux majeurs dans les domaines de la santé, de l'énergie, de l'environnement et de l'information et la communication. Elle favorise l'excellence et l'attractivité scientifique à travers la formation et l'innovation. Elle permet d'initier des projets à très fort potentiel de rupture et à portée internationale.

La FRMNGE est structurée en plusieurs axes scientifiques (Biomatériaux, Nanomatériaux et Polymères et composites) chacun correspondant à un type de matériaux étudiés et animé par deux coordinateurs.

Au-delà d'une présentation générale de la fédération, de son histoire et de ses enjeux, cette présentation mettra l'accent sur la nouvelle intégration du rassemblement des polyméristes Lorrains (SFPL créé en 2019) en tant qu'axe dédié de la FRMNGE dans sa nouvelle mouture 2023-2028. Sa structuration, son mode de fonctionnement et son développement à l'ensemble des acteurs de la région Grand Est seront décrits de manière à rassembler et inciter les laboratoires susceptibles de trouver leur intérêt dans une telle entité « sans mur »..

CO11 - Formation of diffusion barrier layers on the surface of PDMS films by infrared laser irradiation

Hung Tran Quoc¹, Asad ur Rehman², Thierry Vandamme², Valeriy Luchnikov¹

¹ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse, France

² INSERM, Centre de Recherche en Biomédecine de Strasbourg (CRBS), Université de Strasbourg, Strasbourg, France

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) has been widely developed as a diffusion membrane. Modifying PDMS surfaces by physical or chemical modification (e.g., oxygen plasma, UV-ozone treatment, etc.) enhances its applications in various fields, such as packaging materials, medical equipment, pharmaceuticals, and microfluidics. However, the existing PDMS-based membranes face numerous problems, like brittleness, instability of surface properties (notably, contact angle instability), or small thickness insufficient for performing the barrier function. To resolve these issues, we have developed a fast and simple approach for direct fabrication of a diffusion barrier on the PDMS surface using a mid-infrared ($\lambda=10.6\text{mm}$) CO₂ laser. The irradiation effects were investigated by modulating working distance, laser power, scanning velocity, and number of scanning passes. In the optimal treatment conditions, a highly crosslinked, yet elastic 70mm thick barrier layer was obtained. The contact angle decreased from 124° for pristine PDMS to 98°, and remained stable for at least 3 days. The ATR, EDX, and XPS analyses confirmed the formation of the SiO_x structure on the modified surface based on the decrease of the methyl group signal, the increase in the oxygen/silicon ratio from XPS and EDS, together with the shift of Si(2p) binding energy. The diffusion barrier properties of the films imitating the transdermal drug release patches were investigated with the use of Rhodamine B and Donepezil (an anti-dementia drug). The release kinetics obtained with the Franz cell exhibited a correlation between the number of scans and the diffusion rate through the modified membrane.

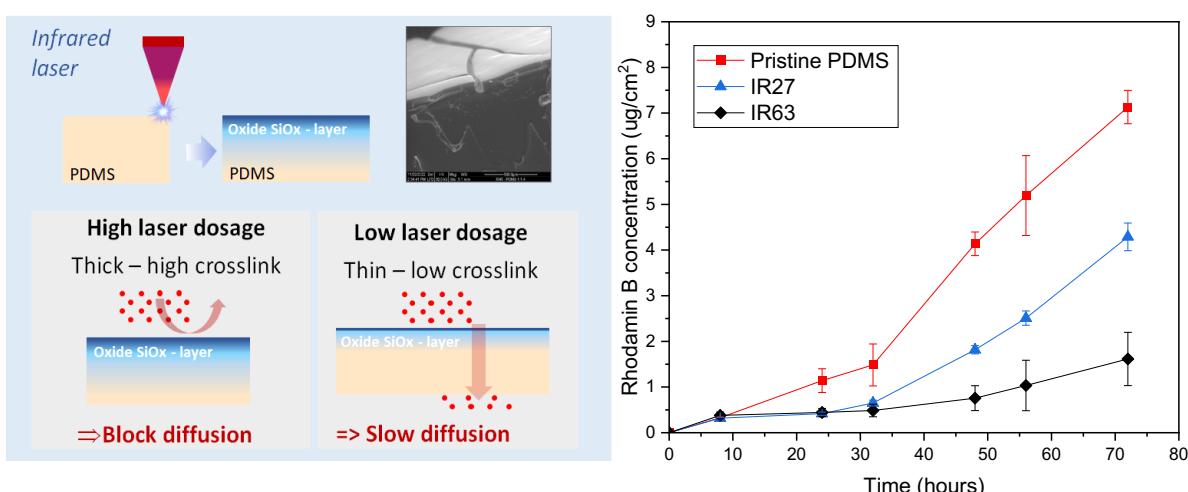


Fig 1. Cumulative amount of diffused Rhodamine B vs. time through the barrier layers of IR27, IR63 and pristine PDMS.

CO12 - Distributed recycling of polymer blends for additive manufacturing

Catalina Suescun Gonzalez^{1,2}, Hakim Boudaoud¹, Cécile Nouvel², Joshua M Pearce³, Fabio A Cruz Sanchez¹

¹ Université de la Lorraine, Equipe de Recherche sur les Processus Innovatifs, Nancy, France

² Université de la Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy, France

³ Western University, Department of Electrical & Computer Engineering Western University, London, Canada

Le recyclage des plastiques apparaît désormais comme un enjeu majeur de la société et reçoit une attention importante de la part des scientifiques, des décideurs politiques et du grand public. Toutefois si l'on considère l'analyse cycle de vie du processus de recyclage centralisé actuel on voit que la revalorisation est loin d'être efficace [1]. Afin de pallier à cette limitation, l'impression 3D (I3D) a permis de trouver de nouvelles façons de répondre via le recyclage distribué de certains déchets plastiques à une échelle locale [2,3]. Récemment, parmi les techniques d'impression 3D par fusion de matière polymère, le procédé Fused Granular Fabrication (FGF) permet de réduire le nombre d'opérations de fusion/extrusion nécessaires à la revalorisation de la matière. Cette technologie ouvre la voie à l'utilisation de nouveaux matériaux recyclés [4], toutefois, une limitation provient des impuretés présentes dans ces déchets, tel que le mélange avec des polymères incompatibles, qui réduisent les propriétés des matériaux. Afin de répondre à cette problématique, l'impression directe de déchets post-consommation multi-matériaux combinée à une utilisation de compatibilisant afin d'améliorer les propriétés des mélanges de polymères a été explorée dans cette étude. Nous avons considéré ici un déchet courant à savoir une bouteille d'eau (Figure 1) de la marque Cristalline®.

Après la collecte, le corps de la bouteille et son bouchon ont été séparés afin de caractériser, chimiquement et thermiquement, chaque matériau et de déterminer la composition de la bouteille (~90% de PET dans le corps et ~10% de PEHD dans le bouchon). Les matériaux ont été caractérisés confirmant les structures et les propriétés initiales des deux polymères. De plus, l'intégralité de la bouteille, sans séparation des deux plastiques, a été traité pour être finalement imprimés par une suite d'opérations facilement implémentables localement: broyage, tamisage, lavage et séchage. Ensuite, les matériaux ont été mélangés sans compatibilisant dans l'imprimante FGF et les propriétés macroscopiques des objets ont été évaluées (par exemple, essai de traction et Charpy). Enfin, un objet fonctionnel a été imprimé. Les résultats ont montré la faisabilité de l'utilisation de déchets post-consommation mixtes (plastiques PET/PEHD) comme matière première pour l'impression 3D directe sans compatibilisant et la capacité de l'imprimante 3D FGF à produire des objets à grande échelle. Dans un second temps, l'utilisation de trois compatibilisants, réactifs ou non réactifs ont été testée afin d'améliorer les propriétés du matériau et de faciliter son impression et des échantillons injectés ont été produits pour comparaison.

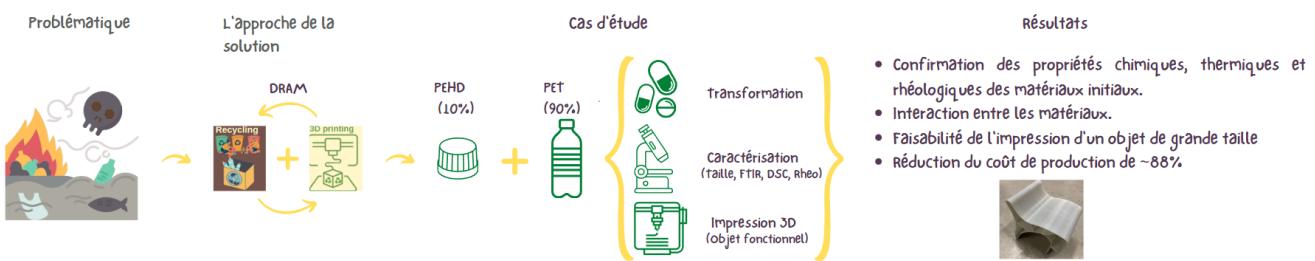


Figure 1. Représentation graphique de l'approche recyclage distribué à l'échelle locale *via* l'impression 3D

- [1] Godswill, A *et al.* Impacts of Plastic Pollution on the Sustainability of Seafood Value Chain and Human Health. 5, 93 (2019).
- [2] Cruz Sanchez, F. A *et al.* Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for the circular economy. Journal of Cleaner Production 264, 121602 (2020).
- [3] Pavlo, S *et al.* 3D-Printing Based Distributed Plastic Recycling: A Conceptual Model for Closed-Loop Supply Chain Design in 2018.
- [4] Woern, A. *et al.* Fused Particle Fabrication 3-D Printing: Recycled Materials' Optimization and Mechanical Properties. Materials 11, 1413 (2018).

CO13 - Fabrication of gelatin-based nanocomposites as methodology to crystallize PLA nanoparticles

Carmen Moya-Lopez ^{1,2}, David Chapron ¹, Patrice Bourson ¹, Carolina Hermida-Merino ³, Daniel Hermida-Merino ^{1,3}

¹ LMOPS, Centrale Supelec, University of Lorraine, 2 Rue Edouard Belin, 57070, Metz, France

² LCPM, UMR Université de Lorraine/CNRS 7375

³ Departamento de Física Aplicada, CINBIO, Universidade de Vigo, Campus Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, Spain

Nanoparticles (NP) are drug delivery systems that improve the stability and solubility of the encapsulated drugs, improving safety and efficacy of the treatment [1]. Polylactide (PLA) is among the most commonly used polymers for NP formulation development due to its biocompatibility. Besides, PLA presents a wide variety of nanostructured derivatives featuring different physicochemical properties, which might enable attaining a wide variety of drug release rates [2]. However, PLA is typically copolymerized with hydrophilic monomers such as glicolic acid which usually limits their physicochemical properties to the characteristic features of the amorphous phase [3] that neutralize the PLA chirality effect on the molecular mobility relaxation process that typically affect drug release [4].

Herein, a series of bionanocomposites based on gelatin hydrogels and PLA-NP have been developed as a straightforward methodology to anneal PLA-NP and achieve the desired drug release rate while increasing its hydrophilic character. The gelatin matrix confers the mechanical properties to administrate locally the therapeutic agent as well as supporting the PLA-NP upon annealing to customize their release profile whilst retaining the bioactive functions and offering the support for combined therapeutic agents with different release profiles.

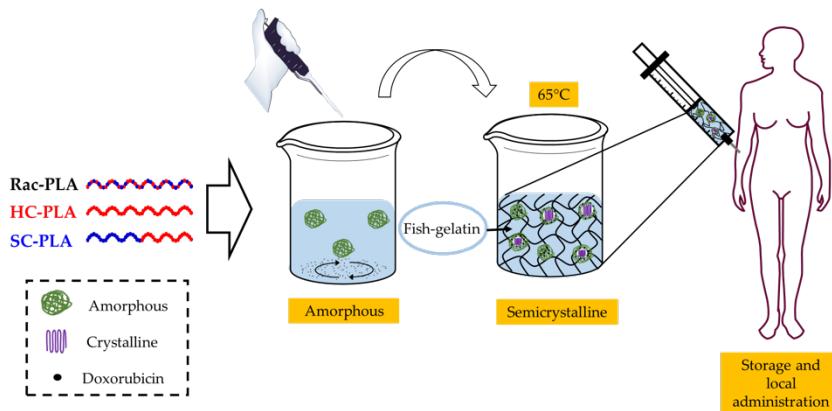


Figure. Graphical abstract.

- 1) M.J. Mitchell, M.M. Billingsley, R.M. Haley, R. Langer, M.E. Wechsler, N.A. Peppas, *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2021**, 20, 101–124
- 2) H. Tsuji, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, 107, 97–35

-
- 3) K. Scheuer, D. Bandelli, C. Helbing, C. Weber, J. Alex, J.B. Max, A. Hocken, O. Stranik, L. Seiler, F. Gladigau, U. Neugebauer, F.H. Schacher, U.S. Schubert, K.D. Jandt, *Macromolecules*, **2020**, *53*, 8340-8351
- 4) N. Varol, X. Monnier, L. Delbreilh, A. Saiter, K. Fatyeyeva, E. Dargent, *Express Polym. Lett.*, **2020**, *14*, 48-62



18^e Journée Scientifique
GFP-Section Est, 13 juin 2023

Résumés des communications par affiche

PA1 - Elaboration d'une matrice structurée d'hydrogels à dissolution contrôlée

Laura Pagaben ¹, Florian Jurin ¹

¹ Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS, Université de Franche-Comté, F-25030 Besançon Cedex, France.

Les hydrogels sont des réseaux 3D de polymères hydrophiles préparés à partir de polymères biosourcés ou synthétiques. Les hydrogels présentent de nombreuses propriétés caractéristiques telles que la capacité de gonflement, la résistance mécanique, une sensibilité envers un environnement physiologique et une structure poreuse permettant leurs utilisations dans des domaines variés tels que l'agriculture, le traitement de l'eau ou le biomédical ¹⁻².

C'est dans le contexte biomédical que ce situe cette étude. Les hydrogels étudiés sont formulés à partir de l'alcool polyvinyle (PVA), un polymère synthétique biocompatible, non toxique et biodégradable, la K-carraghénane (KC) un polysaccharide biosourcé extrait d'algues rouges marines connues pour ses propriétés gélifiantes et des particules d'oxyde de zinc (ZnO) utilisé pour ses propriétés antibactériennes et anti-UV. Le but de l'étude est de développer via une méthodologie commune des hydrogels qui peuvent être utilisé comme encre pour de l'impression 3D et dont les structures formées pourront avoir des propriétés de solubilité différentes.

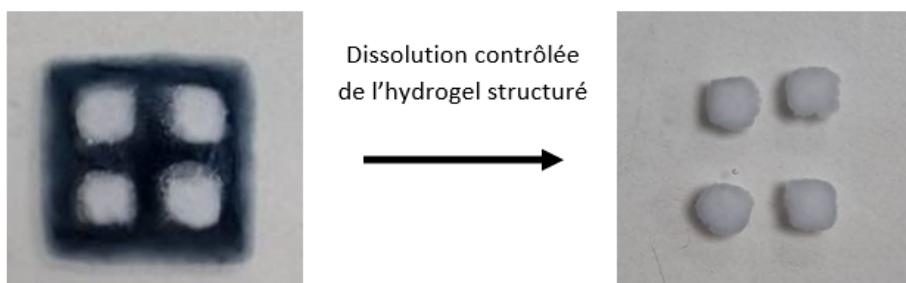


Figure. Image de dissolution d'un hydrogel structuré PVA/KC/ZnO

Les auteurs remercient la région Bourgogne Franche-Comté pour le soutien financier apporté aux projets HYDROCAP.

1. Baniasadi, H.; Madani, Z.; Ajdary, R.; Rojas, O. J.; Seppala, J., Ascorbic acid-loaded polyvinyl alcohol/cellulose nanofibril hydrogels as precursors for 3D printed materials. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2021**, *130*, 112424.
2. Jiang, P.; Yan, C.; Guo, Y.; Zhang, X.; Cai, M.; Jia, X.; Wang, X.; Zhou, F., Direct ink writing with high-strength and swelling-resistant biocompatible physically crosslinked hydrogels. *Biomaterials Science* **2019**, *7* (5), 1805-1814.

PA2 - Control of π -interactions in (macro)molecular systems for (opto)electronic applications : the power of siloxane chains

L. Colin¹, J. Shaya¹, F. Mathevet^{2,3}, J.C. Ribierre^{3,4}, B. Heinrich¹, L. Mager¹ and S. Méry^{1*}

¹ IPCMS, UMR7504 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg cedex

² IPCM, Sorbonne université, 4 Place Jussieu, 75252 Paris cedex

³ OPERA, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

⁴ School of Physics and Astronomy, St. Andrew Univ.UK.

The performance and stability of electronic and photonic devices are intimately linked to how molecules organize themselves and interact with each others. Thus, the transport of charges in organic semiconductors takes place in a preferred direction where the stacks of π -conjugated systems are the most favorable. Conversely, in photoactive materials of electro-optical devices (light emitting diodes, laser diodes...), it is necessary to spatially separate the photoemissive systems to avoid luminescence quenching. This control of self-association can be achieved by acting on three parameters : i) the nature of the π -conjugated species, ii) the functionalization by flexible chains (usually aliphatics) and iii) the geometrical parameters.

In most cases, flexible chains that are used for functionalization are (branched) aliphatic chains. However, the use of siloxane chains have recently attracted much interest for their extreme flexibility and their strong ability to segregate from most chemical groups.[1-4]

In this communication, we will illustrate the remarkable role of siloxane chains to control the π -interactions of molecular systems through two examples. In the first example, we will show how siloxane chains can improve the stacking of π -conjugated polymer semiconductors, ultimately leading to a significant enhancement of the charge transport properties.[1] In the second example, we will demonstrate the singular role of siloxane chains to prevent the cristallisation of oligofluorenes to lead to highly fluorescent non-volatile liquid semiconductors at room temperature.[2]

- [1] N. Kamatham, O. A. Ibraikulov, P. Durand, J. Wang, O. Boyron, B. Heinrich, T. Heiser, P. Lévêque, N. Leclerc, S. Méry, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 2007734
- [2] J.C. Ribierre, L. Zhao, M. Inoue, P.O. Schwartz, J.H. Kim, K. Yoshida, A.S.D. Sandannayaka, H. Nakamoto, L. Mager, S. Mery, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3103
- [3] J. Shaya, G. Correia, B. Heinrich, J.C. Ribierre, K. Polychronopoulou, L. Mager, S. Méry. *Molecules* **2022**, 27, 89.
- [3] J. Shaya, J.C. Ribierre, G. Correia, Y.J. Dapp, F. Mathevet, L. Mager, B. Heinrich, S. Méry. *Molecules* **2023**, 28, 2038

PA3 - Decorating upconversion nanoparticles with hyperbranched polymers for applications in theranostics

Alireza Kavand,¹ Christian Blanck,¹ Frédéric Przybilla,² Yves Mély,² Nicolas Anton,³ Thierry Vandamme,³ Christophe Serra,¹ Delphine Chan-Seng¹

¹ Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, F-67000 Strasbourg, France

² Université de Strasbourg, CNRS, Laboratoire de bioimagerie et pathologies UMR 7021, F-67000 Strasbourg, France

³ Université de Strasbourg, INSERM, Regenerative nanomedicine UMR_S 1260, F-67000 Strasbourg, France

Lanthanide-doped upconversion nanoparticles (UCNPs) are nanoparticles able to convert near-infrared excitation light into visible emission light.¹ These nanoparticles have attracted the interest of researchers due to their interesting optical properties including minimal autofluorescence background, low photobleaching and photoblinking, and increased light penetration depth in biological tissues.^{2,3} The use of UCNPs has been explored for bioimaging and therapeutic applications, mainly focusing on photodynamic therapy.⁴ This presentation will focus on the design of nanohybrids consisting in an UCNPs modified at their surface to grow hyperbranched polymers from their surface by self-condensing vinyl polymerization under RAFT polymerization conditions. 5-Fluorouracil, an anticancer drug used as model, was then encapsulated through either passive loading in the polymer corona or conjugation to the polymer backbone. The structure of these hyperbranched polymers was tuned aiming at triggered drug release by inserting redox-sensitive branching points to induce the drug release specifically inside the tumor cells.

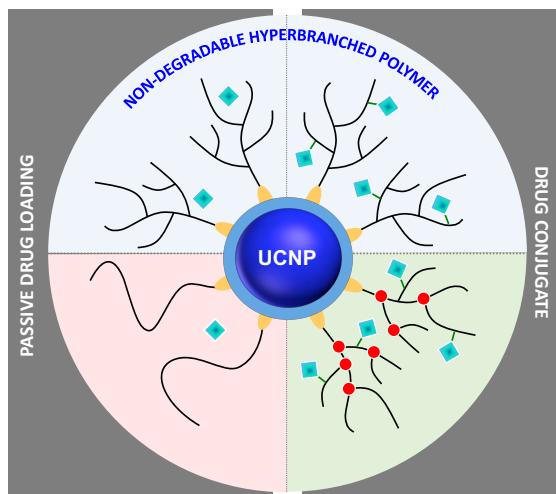


Figure. Tuning of the structure of the polymers grown from the surface of UCNPs to improve the capacity of the nanohybrids to act as drug carriers.

- 1) Guanying Chen, Hailong Qiu, Paras N. Prasad, Xiaoyuan Chen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5161
- 2) Emmanuel Ruggiero, Silvia Alonso de Castro, Abraha Habtemariam, Luca Slassa, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 13012
- 3) Xiang Wu, Guanying Chen, Jie Shen, Zhanjun Li, Yuanwei Zhang, Gang Han, *Bioconjugate Chem.* **2015**, *26*, 166
- 4) Hailong Qiu, Meiling Tan, Tymish Y. Ohulchanskyy, Jonathan Lovell, Guanying Chen, *Nanomaterials* **2018**, *8*, 344

PA4 - Influence des paramètres du procédé PISA en émulsion sur la cinétique de polymérisation et les propriétés finales des nano-objets polymères formulés

Erika Paola Fonseca Parra,¹ Jean-Luc Six ,² Khalid Ferji,³

¹ LCPM, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy

Ces dernières années, le procédé de polymérisation PISA (Autoassemblage induit par polymérisation) a suscité un grand intérêt en raison de sa capacité à produire des nano-objets polymères *in situ*, dans l'eau ou dans des solvants organiques, en une seule étape¹. Ces nano-objets sont étudiés pour de nombreuses applications, notamment en biomédecine² pour améliorer le transport des médicaments, ainsi que dans les domaines cosmétiques et alimentaires pour la stabilisation des émulsions³. En plus d'être polyvalent et rapide, ce procédé présente l'avantage de produire des dispersions concentrées en nano-objets (jusqu'à 30% en poids) ce qui est un avantage pour une future production à grande échelle. Lorsqu'il est mené en phase aqueuse par exemple, ce procédé peut être réalisé en émulsion (cas des monomères organosolubles) ou en dispersion (monomères hydrosolubles)^(1,4).

En dispersion, le procédé PISA a permis un accès facile et direct à des nano-objets aux morphologies diverses et variées (sphériques, cylindriques et vésiculaires)^(5,6,7). Cependant, malgré l'élégance du procédé PISA en dispersion, cette approche est limitée par le faible nombre de monomères respectant les prérequis en terme de solubilité dans l'eau. Le procédé PISA en émulsion s'applique quant à lui à une gamme plus large de monomères, mais seuls des nano-objets aux morphologies cinétiquement figées (sphères et nanoparticules cœur/couronne) sont généralement reportés dans la littérature¹.

L'objectif de ce travail est d'approfondir l'étude du procédé PISA en émulsion afin de débloquer ses verrous scientifiques et technologiques et permettre alors l'accès à des nano-objets aux morphologies avancées telles que les vésicules. Dans notre cas, un système modèle composé de méthacrylate de glycidyle (monomère hydrophobe) et de poly(méthacrylate de glycérol) employé comme stabilisant stérique, est mis en œuvre. En recourant à la polymérisation RAFT pour conduire le procédé PISA en émulsion de ce système modèle, nos résultats préliminaires montrent une influence notable du procédé de polymérisation, mais aussi de la composition du milieu réactionnel, sur la vitesse de polymérisation, la taille des nano-objets formulés et la stabilité des suspensions colloïdales finales.

1. D. Ikkene, J-L. Six, K. Ferji, European Polymer Journal **2023**, 188, 0014-3057.
2. ME. Davis , ZG. Chen, DM. Shin. Nat Rev Drug Discov **2008** 7(9), 771-82.
3. H.M. Shewan, J.R. Stokes. J.Food Eng **2013**, 119(4), 781-792.
4. J-L. Six, K. Ferji, Polymer chemistry **2019**, 10, 45-53.
5. K. Ferji, P. Venturini, F. Cleymand, C. Chassenieux, J-L. Six, Polymer Chemistry **2018**, 9(21), 2868–2872.
6. D. Ikkene, A. A. Arteni, M. Ouldali, J-L. Six, K. Ferji, Polymer chemistry **2020**, 11(29), 4729–4740.
7. D. Ikkene, A.A. Arteni, M. Ouldali, G. Francius, A. Brûlet, J-L. Six, K. Ferji, **2021** Biomacromolecules, 22(7) 3128–3137.

PA5 - Design and Characterization of pH-Responsive Amphiphilic Glyco-Nanocarriers for Drug Delivery for the Treatment of Cancer

Wan Nurhidayah WAN HANAFFI,^{1,2} Jean Luc SIX,¹ Khalid FERJI¹

¹ Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France

² Department of Immunology, School of Medical Sciences, Universiti Sains Malaysia

Stimuli-responsive nanocarriers (SPRN) in general, and pH-responsive nanocarriers in specific, have gained tremendous interest. The acidic tumor pH was exploited to achieve high local drug concentrations and to minimize overall systemic exposure¹. Their ability to exhibit sharp and reversible changes in response to environmental pH conditions has made them suitable for various applications such as drug delivery². The pH variation from the bloodstream (pH 7.4) to intracellular compartments of cells ($\text{pH} \leq 5.0$) has been of particular interest. In this work, we are proposing potential nanostructures for drug delivery systems. As polysaccharides can be derived from natural sources in a well-characterized and reproducible way⁽³⁾, we used dextran as the core component. Dextran is a neutral and hydrophilic polysaccharide with inherent nontoxicity, biodegradability, and excellent biocompatibility properties^{(4) (5)}. By carefully developing nanostructures with incorporated the amphiphilic glycopolymers (AGPs) as hydrophilic backbone and pH-sensitive hydrophobic grafts, the pH-responsive behavior of the system could allow for a triggered drug release on cancer site.

Nanostructures were *in-situ* synthesized in water *via* photo-mediated RAFT polymerization-induced self-assembly (PISA) technique. Initially, a macromolecular chain transfer agent, DexCTA was prepared through a partial modification of dextran hydroxyl groups by an acid carboxylic terminated trithiocarbonylthio RAFT agent. The selected water-soluble monomers forming water-insoluble polymeric chains at neutral pH (after reaching a critical size) were grown from DexCTA in milli-Q water, under 405 nm irradiation, to produce amphiphilic grafted copolymers that *in situ* self-assembled. Several manipulations were performed by varying the proportion between two monomers: pH-responsive monomers, DEAEMA and the hydrophobic comonomers, HPMA. Nanostructures compositions were assessed using NMR. The suspensions were equilibrated in buffer at 37 °C with pH ranging from 4.5 to 7.0 mimicking the environment of normal and extracellular cancer tissues to determine the hydrodynamic radius, R_H of the nanostructures using DLS, pH sensitivity behavior, and the turbidity effects by UV-visible spectroscopy. The evolution of R_H followed by the change of pH was also assessed by DLS and the morphology verified by the TEM.

The results revealed favorable pH responsive properties of the nanostructures as the nanostructures remain collapsed in basic conditions and begin to swell in more acidic environment. There is no change in turbidity for the 100:0 (HPMA: DEAEMA) as HPMA doesn't possess pH-sensitive properties in contrary with nanostructures composed of DEAEMA and HPMA. At neutral pH, the solution was turbid. The more acidic the solution, the turbidity decreased. There is an increase of R_H , when pH changes from 5 to 4.5. The protonation of the amine group of DEAEMA leads to structure swelling. With the increase of radius and the decrease of turbidity in an acidic environment, the pH-sensitive properties of particles were proved. These results warrant further investigation such as *in-situ* observation of drug release from pH-responsive nanostructures will help us to clarify the mechanism of drug release, which will lead to the development of high-performance drug delivery system systems.

- [1] Gerweck, LE., et al., *Mol. Cancer Ther.* **2006** (5), 1275–1279
- [2] Ofridam, F., et al., *Pol. Adv.Tech.* **2021**, 32 (4), 1455-1484.
- [3] Alvarez-Lorenzo, C., et al., *Adv Drug Deliv Rev* **2013**, 65 (9), 1148-71
- [4] Heinze, T., et al., *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 205, 199-291
- [5] Six, J.-L and Ferji, K., *Polymer Chemistry* **2019**, 10 (1), 45-53

PA6 - Enhancing Fertilizer Release through Cross-linked Clay as Soil-Targeted Nutrient Carriers

Mehdi KHOLOUD^{1,2}, Mohammed LAHCINI^{2,3}, Redouane BENIAZZA², Khalid FERJI¹, Jean-luc SIX¹

¹ LCPM, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France

² CBS-GPE, Université Mohammed VI Polytechnique, 43150, Ben Guérir, Maroc

³ IMED-Lab, Université Cadi Ayyad, 40000, Marrakech, Maroc

Modern agriculture faces the challenge of producing more food for a growing global population while minimizing environmental impacts. Inefficient fertilizer use is a critical issue leading to nutrient losses and soil pollution. More precisely, uncontrolled fertilization practices, without considering crop needs or environmental factors, result in significant nutrient losses through leaching, volatilization, and soil fixation [1]. The utilization of eco-friendly controlled-release fertilizers can represent a promising pathway that would enable enhanced fertilizer use efficiency (FUE) by synchronizing the release of nutrient elements with the specific needs of crops [1-3].

This study explores the potential of the Moroccan Rhassoulite clay as a carrier for controlled release fertilizers by utilizing a crosslinking technique called pillaring. This latter involves the introduction of metal ions or molecules into the clay interlayers to create a stable and porous structure. The complex microstructure of the pillared interlayered clay (PILC) hinders the movement of water molecules and nutrients, thereby enabling controlled release of nutrients. Characterization of pillared and non-pillared clays through X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed the influence of pillaring on basal spacing, thermal stability, and interlayer structure. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) provided morphological insights. Granulation methods, such as wet co-granulation and dry compaction, were used to blend pillared clay with fertilizer. Incorporating pillared clay into fertilizers improved physical properties, particularly caking tendency and crushing strength of the granules. The evaluation of the phosphate fertilizers release kinetics is currently underway using a Sand-column release protocol, but the initial findings show promising results. This study is part of a global research initiative that aims to explore the potential of bio-sourced raw materials in designing enhanced efficiency fertilizers. Specifically, it focuses on investigating amphiphilic pH-responsive chitosan-based copolymers, while also exploring mineral cross-linking of clay and the intercalation of chitosan within clay interlayers.

1) M. Calabi-Floody, J. Medina, C. Rumpel, L.M. Condron, M. Hernandez, M. Dumont, M.L. Mora, *Advances in Agronomy*, 147, **2018**, 119-157, 0065-2113.

2) F. Zulfiqar, M. Navarro, M. Ashraf, N.A. Akram, S. Munné-Bosch, *Plant Science*, 289, **2019**, 110270, 0168-9452.



18^e Journée Scientifique

GFP-Section Est, 13 juin 2023

-
- 3) A.Dobermann, T. Bruulsema, I.Cakmak, B.Gerard, K.Majumdar, M.McLaughlin, P.Reidsma, B.Vanlauwe, L.Wollenberg, F.Zhang, X.Zhang, *Global Food Security*, Volume 33, **2022**, 100636, 2211-9124.