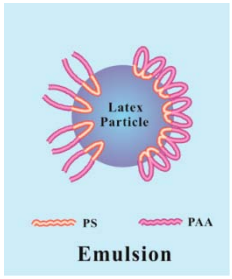
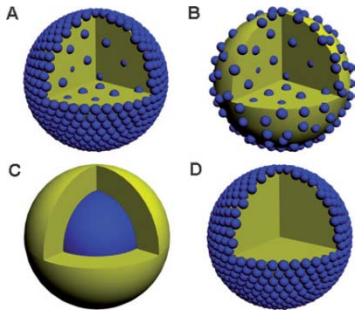
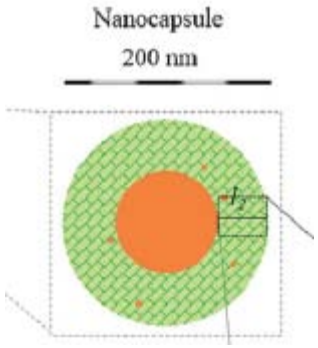
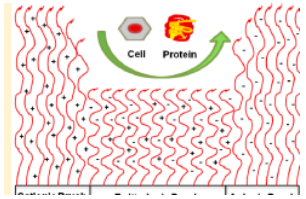
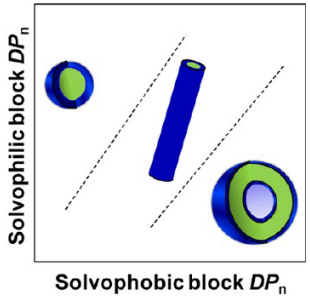
Chimie des polymères synthétiques en milieux dispersés et chimie de surface





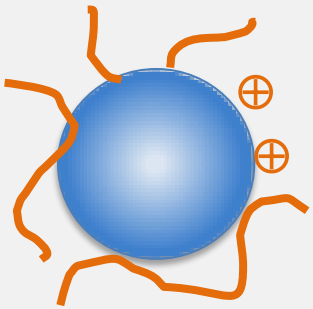






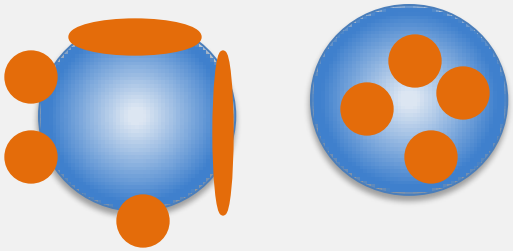
Polymérisation en milieu dispersé

Les thématiques différentiantes



Stabilisants

Latexes nanocomposites



Stabilisants inorganiques

Latex

Microgel

Nanogel

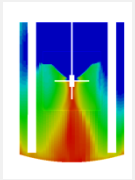
Capsules

Colloïdes multi-fonctionnels

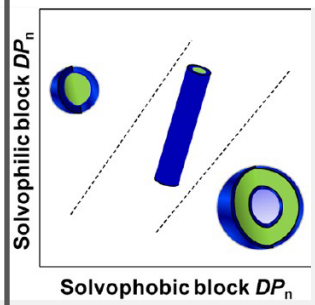
Stabilisation d'émulsions liquides par des polymères

Contrôle polymérisation

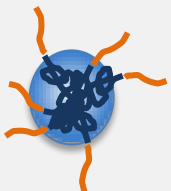
Procédés



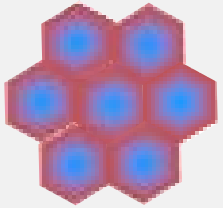
Particules anisotropes et milieux dispersés



Contrôle stabilisant + polymérisation
⇨Contrôle morphologie (PISA)



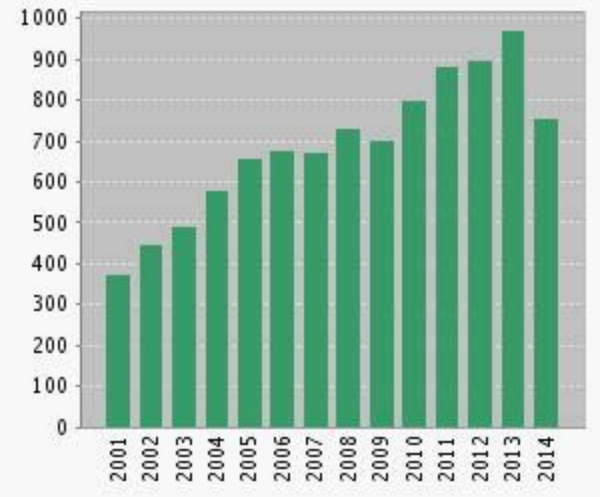
Relation chimie – structure – propriétés films



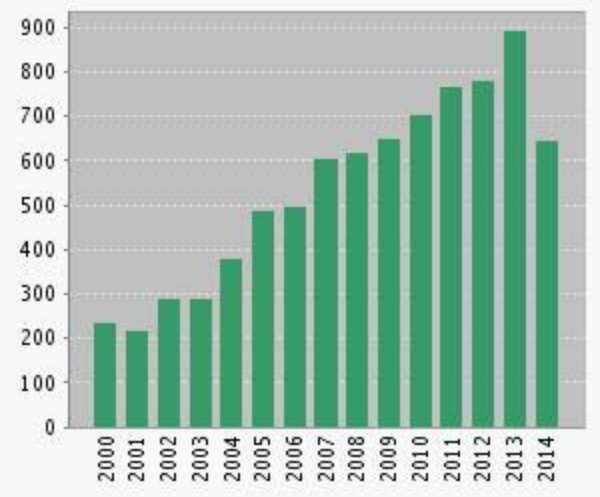
Polymérisation en milieu dispersé

Web of Science Nov 2014
Published Items in Each Year

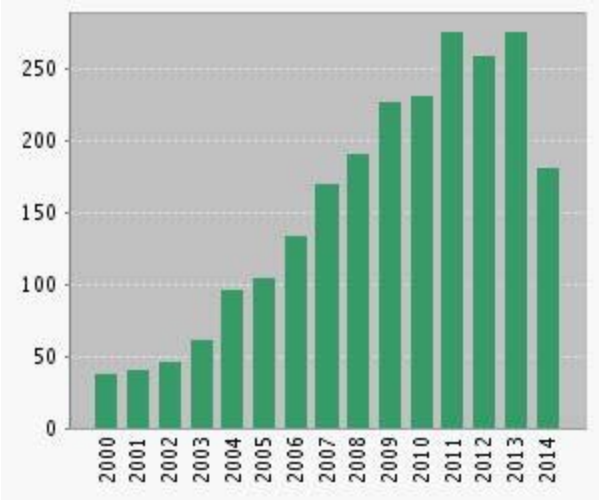
Emulsion polymerization



Dispersion polymerization

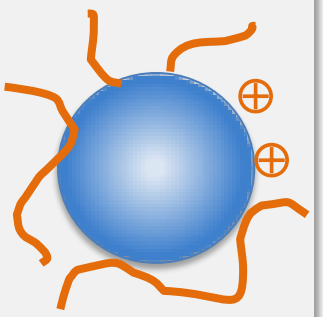


Miniemulsion polymerization



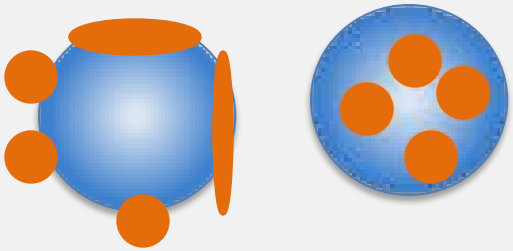
Polymérisation en milieu dispersé

Les thématiques différentiantes



Stabilisants

Latexes nanocomposites



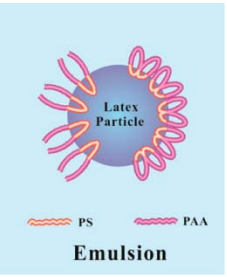
Stabilisants inorganiques

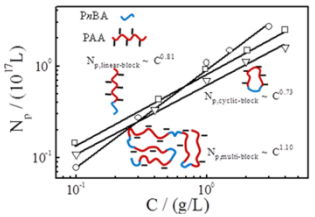
Polymérisation en milieu dispersé

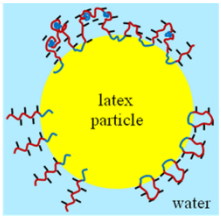
Stabilisant: Synthèse et utilisation de copolymères amphiphiles

2000 – 2005
Copolymères à blocs, greffés
polyélectrolytes

2012-2014
Evaluation de l'impact d'architectures complexes



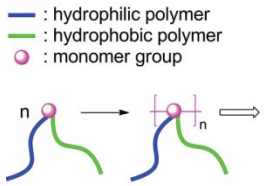


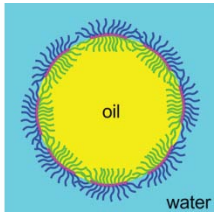


L. Li, J. Zhu et al.
Macromolecules **2013**, 46, 2808

L. Li, X. Ye
Macromolecules **2014**, 47, 2487

PS, PBA latex

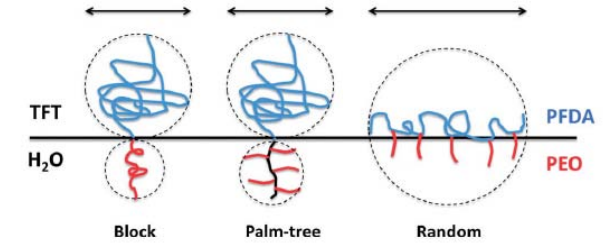




C. Cheng
Macromolecules **2012**, 45, 4623

Polynorbornene latex

↑ ***Surface tension***



HEMA dispersion polymerization
P. Dubois, C. Jérôme et al.
Polym. Chem., **2014**, 5, 5273

Polymérisation en milieu dispersé

Stabilisant: Synthèse et utilisation de copolymères amphiphiles

2000-2010
Stabilisants mixtes « bio-sourcé-pétrosourcé »:
polysaccharides modifiés

Hydrophobically modified polysaccharide
A. Durand, E. Marie et al. et al. *Langmuir* **2004,** 20, 6956
J. Esquena et al. *Langmuir* **2005**, 21, 4837-4841
J. Esquena, J. Forcada Langmuir **2010**, 26(11), 7717–7724

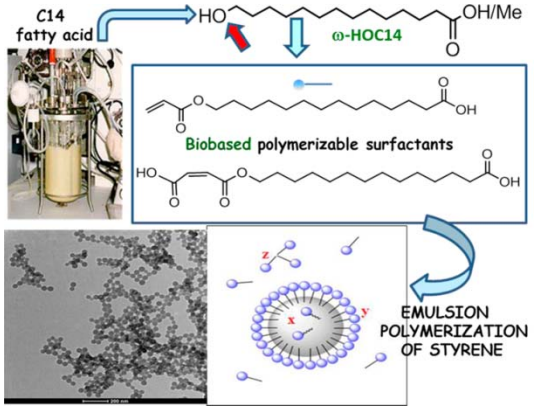
2014 Tendances:
vers **des stabilisants 100 % bio-sourcés** pour la synthèse de latex

Polymérisation en milieu dispersé

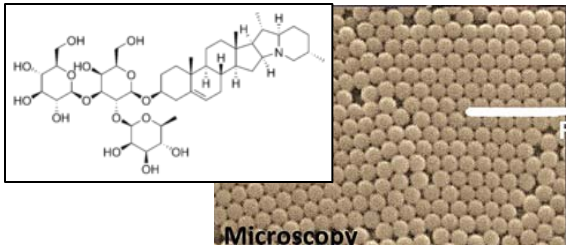
Stabilisants biosourcés

Stabilisants moléculaires

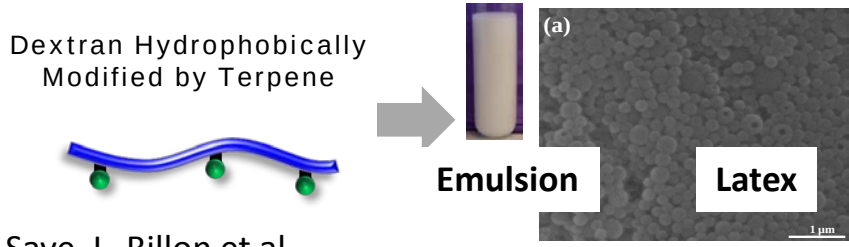
Stabilisants polymérisables à partir d'acide gras
M. Cunningham, R. Gross et al.
Macromolecules **2014**, 47, 113



Saponines: Surfactant extraits de plantes végétales
S. Reynaud, B. Grassl et al.
Biomacromolecules **2014**, 15, 856



Stabilisants macromoléculaires



M. Save, L. Billon et al.
Biomacromolecules **2014**, 15, 242.

Starch nanoparticles

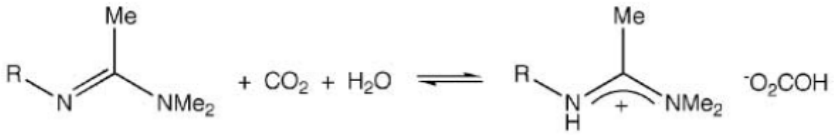
S. Boufi *et al*., RSC Adv., **2014**, 4, 42638–42646

Comparaison stabilisants polymères biosourcés vs stabilisants de synthèse…
** Impact structure des polysaccharides ou synthons biosourcés??*
** Structures autre que copolymères greffés ?*

Polymérisation en milieu dispersé

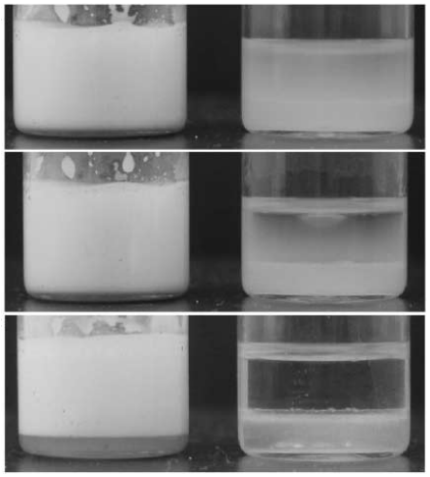
Stabilisation réversible : « CO2 switchable latex »

Switchable Surfactants
P. G. Jessop, M. Cunnigham et al.
Science, **2006,** 313, 958

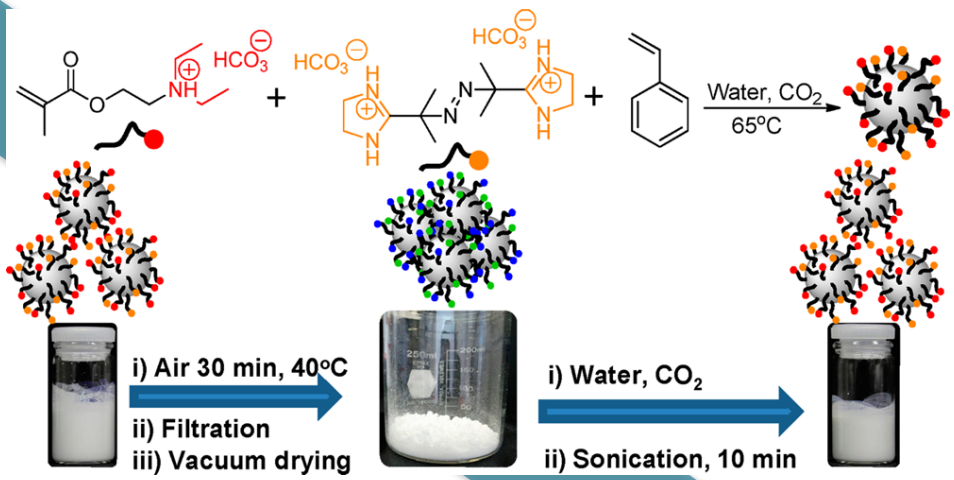


Alkyl amidine

CO2 **Argon**



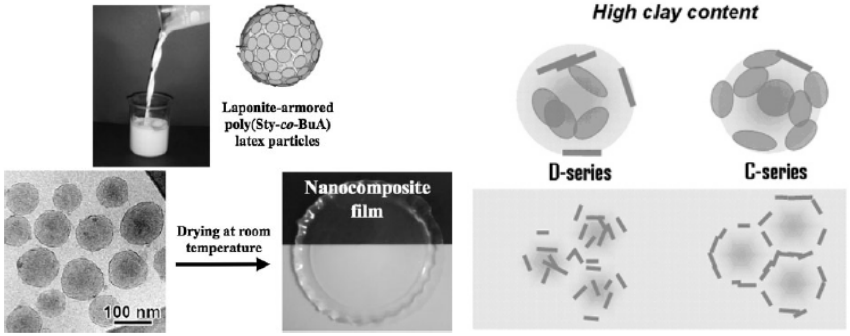
Hexadecane/H2O



P. G. Jessop, M. Cunnigham et al.
Macromolecules **2012**, 45, 666
ACS Macro Lett. **2012**, 1, 1103

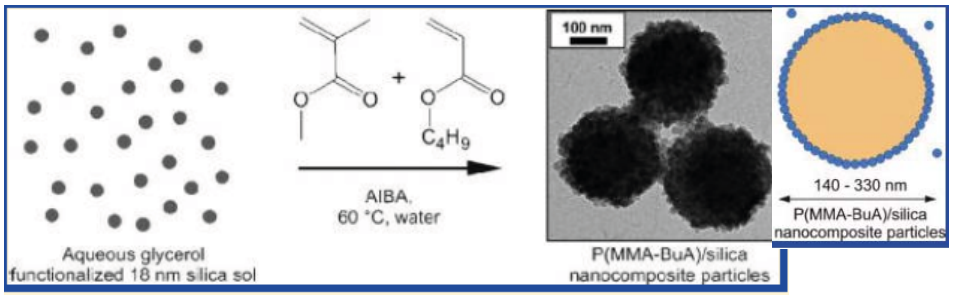
Polymérisation en milieu dispersé

Stabilisation de latex par des particules inorganiques



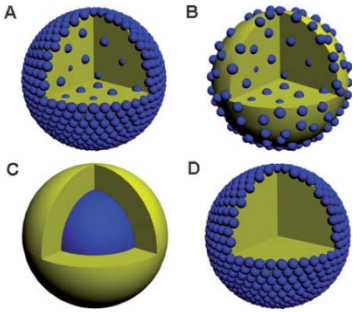
Argiles

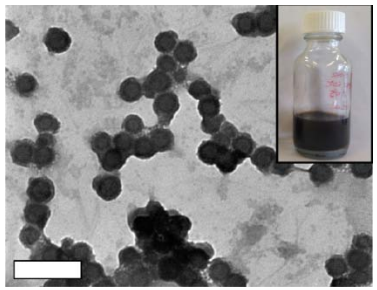
E. Bourgeat-Lami et al.
Polymer **2010,** 51, 6
Macromol. Rapid Commun. **2010,** 31, 1874
J. Leiza, S. Bon et al.
Langmuir **2013**, 29, 2397



SiO2 nanoparticles / P4VP/PS

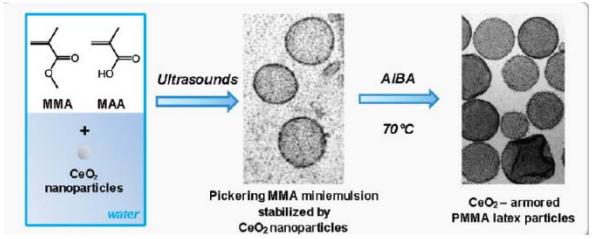
S.P. Armes et al.:
Langmuir, **2007**, 23, 11812
J. Mater. Chem**., 2008**, 18, 5722
Langmuir **2011**, 27, 11129
Polym. Chem., **2012**, 3, 172





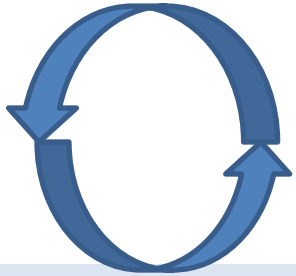
Graphene oxide / PS

P. Zetterlund *et al.*
ACS Macro Lett. **2013**, 2, 630



Cerium oxide / PMMA

E. Bourgeat-Lami , M. Lansalot et al.
Langmuir **2012**, 28, 6163



Colloïdes nanocomposites par polymérisation radicalaire

Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes composites par polymérisation radicalaire

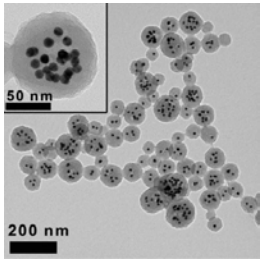
Latex sphérique: encapsulation de nanoparticules

(SiO2, TiO2, Fe2O3, CeO2, Gold, Silver)

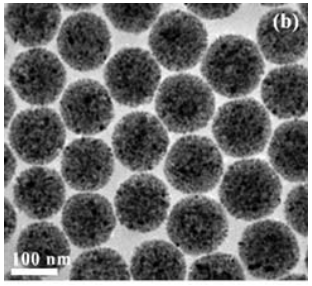
Revues:

« Organic/Inorganic Composite Latexes »
M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami
Adv Polym Sci **2010,** *233, 53*

Organic-inorganic nanocomposites synthesized via miniemulsion polymerization
J. Hu, M. Chen, L. M. Wu,
Polymer Chemistry **2011,** 2, 760

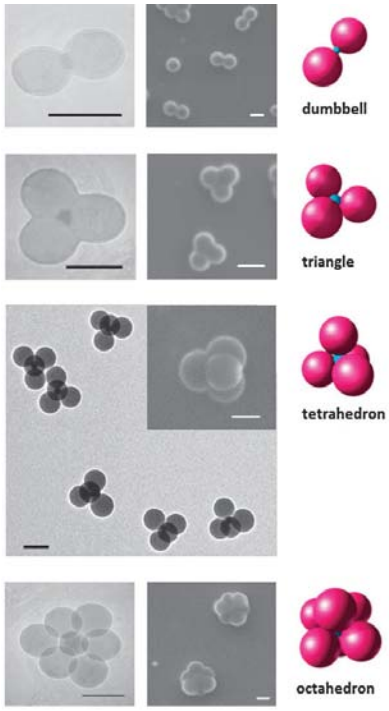


Encapsulated Gold
C. Hawker et al.
JPSA **2010**, 48, 1594



Encapsulated SiO2
E. Bourgeat-Lami
Langmuir **2012**, 28, 6021

Molécules colloïdales composites

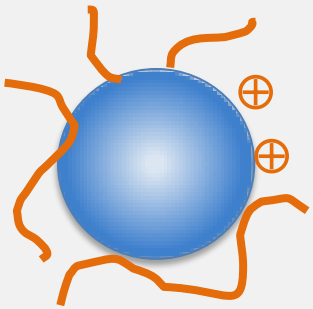


Design and elaboration of colloidal molecules: **an overview**
E. Duguet, S. Ravaine et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 941

E. Duguet, S. Ravaine, Bourgeat-Lami et al Angew. Chem., Int. Ed., **2009**, 48, 361.

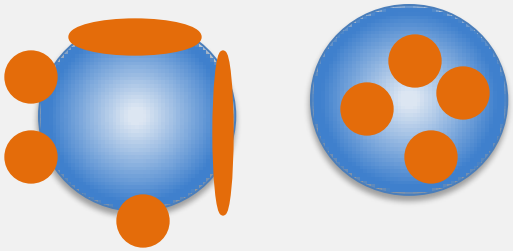
Polymérisation en milieu dispersé

Les thématiques différentiantes



Stabilisants

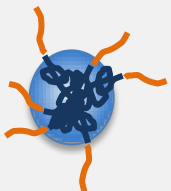
Latexes nanocomposites



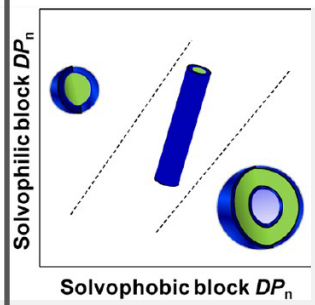
Stabilisants inorganiques

Contrôle polymérisation

Contrôle stabilisant + polymérisation
⇨Contrôle morphologie (PISA)



Particules anisotropes et milieux dispersés



Polymérisation en milieu dispersé

Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion / miniémulsion

2000

❑ Développement de la CRP en miniémulsion

2004

❑ **Fait marquant**:
Contrôle de la polymérisation en émulsion vraie ensemencée
Charleux et al. *Angewandte* **2004**, 43, 6186 (Nitroxides)
K. Matyjaszewski et al. *JACS* **2006**, *128*, 10521 (ATRP)

2010

P. Lacroix-Desmazes et al. *Angewandte* **2008,** 47, 1294 (RITP)

2014

Transposition des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlées **en milieu dispersé**

Méthodes
NMP, RAFT, ATRP, AGET ATRP, RITP, OMRP

Macromolecules — **Article Revue** — Perspective — pubs.acs.org/Macromolecules

Polymer Nanoparticles via Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersions: Design and Applications

Michael J. Monteiro*,† and Michael F. Cunningham*,‡

†Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane QLD 4072, Australia
‡Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada K7L 3N6

dx.doi.org/10.1021/ma300170c | *Macromolecules* 2012, 45, 4939–4957

Polymérisation en milieu dispersé

Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion / miniémulsion

2000

❑ Développement de la CRP en miniémulsion

2004

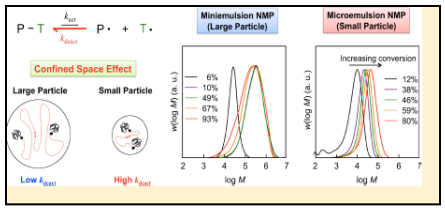
❑ **Fait marquant**:
Contrôle de la polymérisation en émulsion vraie ensemencée

Transposition des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlées **en milieu dispersé**

Méthodes
NMP, RAFT, ATRP, AGET ATRP, RITP, OMRP

2010

❑ Mise à profit effet compartimentalisation (effet confinement + ségrégation)



2014

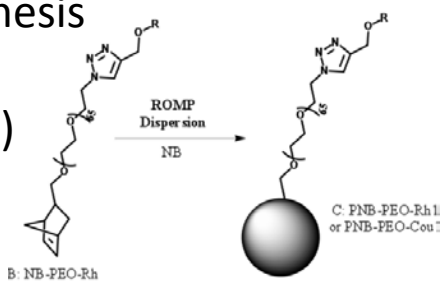
Contrôle Mn élevées + Vp élevée
P. Zetterlund et al. *ACS Macro Lett*. 2012, 1, 748
M. Okubo et al. *Macromolecules* 2012, 45, 7884
M. Cunningham et al. *Polym. Chem*., 2013, 4, 1803
Polymères hyperbranchés ou en étoile
H. Gao et al. *JACS*, 2012, 134, 15680
Monteiro et al. *Polym. Chem*. 2013, 4, 592

Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes polymères synthétisés par polymérisation en milieu dispersé ≠ radicalaire en chaîne

Dispersion Ring Opening Methathesis Polymerization (**ROMP**) of Norbornenyl-poly(ethylene oxide)

V. Héroguez et al.JPSA**, 2012**, 50, 1746
JPSA, **2013**, 51, 176
Biomacromolecules **2013**, 14, 2396



The environmental influence in enzymatic polymerization of aliphatic polyesters in bulk and aqueous mini-emulsion

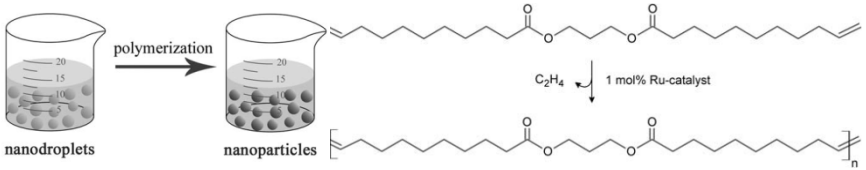
Sofia Målberg, Anna Finne-Wistrand, Ann-Christine Albertsson*

Department of Fibre and Polymer Technology, School of Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44, Stockholm, Sweden

Polymer **2010**, 51, 5318

Acyclic diene metathesis (**ADMET**) polymerization reactions in aqueous miniemulsion

M. A. R. Meier, K. Landfester *JPSA* **2014**, 52, 1300



Light-mediated **thiol–ene step-growth** radical polymerization in miniemulsion

A. Chemtob et al. ACS MacroLett. **2014**, 3, 958

Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether in aqueous media

F. Ganachaud et al. *Polym. Ch*em., **2013**, 4, 1883

Polymérisation en milieu dispersé

Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion / miniémulsion

2000

❑ Développement de la CRP en miniémulsion

2005

❑ **Fait marquant**: Contrôle de la polymérisation en émulsion vraie ensemencée

2010

❑ Mise à profit effet compartimentalisation (effet confinement + ségrégation)

2014

2005-2007

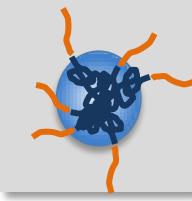
Premier travaux: utilisation **stabilisant macromoléculaire réactif + contrôle polymérisation**

Gilbert, Hawkett et al.
Macromolecules 2002 + 2005, 38, 2191
B. Charleux, M. Save, et al.
Chem. Commun. 2005, 615
Soft Matter 2006, 2, 223
Macromol. Rapid Com. 2006, 27, 399
Macromolecules 2007, *40, 6500*
F. D'Agosto, M. Lansalot et al.
Macromol. Rapid Comm. 2007, 28, 1325
C. Pan et al.
Macromolecules 2007, 40, 8897

2008-2014

Méthodologie de rupture (PISA)

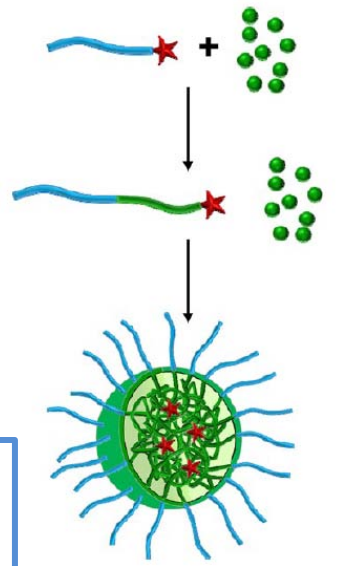
Polymérisation en milieu dispersé



Rupture / domaine en émergence: polymérisation induite par auto-assemblage (PISA)

Polymérisation radicalaire contrôlée en milieu dispersé:

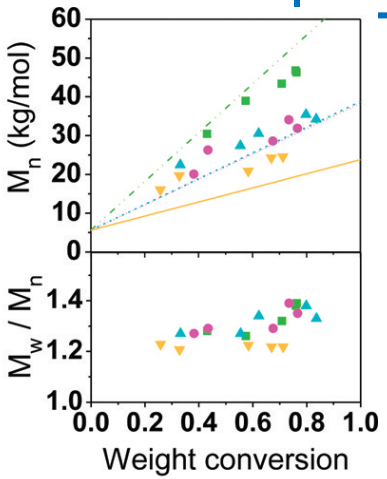
- Absence de tensio-actif
- Polymérisation batch, haut taux de solide
- Utilisation d'un stabilisant polymère hydrosoluble réactif ⇒ auto-assemblage in-situ copolymère amphiphile

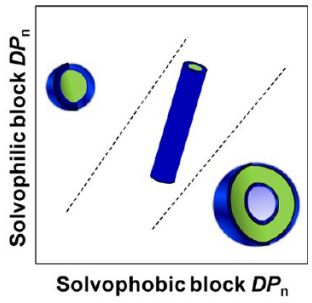


Contrôle précis **des caractéristiques macromoléculaires**

+

Elaboration directe de particules de **morphologies variées** (sphères, vésicules, cylindres, fibres)





Polymérisation en milieu dispersé

Macromolecules — Article Revue — Perspective — pubs.acs.org/Macromolecules

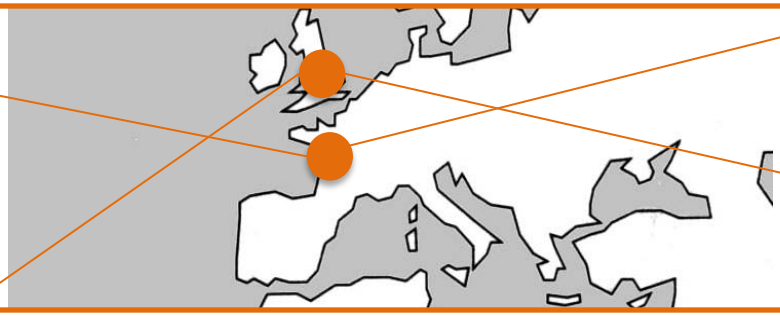
Méthodologie PISA

Polymerization-Induced Self-Assembly: From Soluble Macromolecules to Block Copolymer Nano-Objects in One Step

Bernadette Charleux,*,† Guillaume Delaittre,‡ Jutta Rieger,§ and Franck D'Agosto†

†Université de Lyon, Univ Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, C2P2 (Chemistry, Catalysis, Polymers & Processes), Team LCPP UPMC Univ. Paris 6, Sorbonne Universités and CNRS, Laboratoire de Chimie des Polymères, UMR 7610,

dx.doi.org/10.1021/ma300713f | *Macromolecules* 2012, 45, 6753−6765



JACS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY — Article Revue — Perspective — pubs.acs.org/JACS

Polymerization-Induced Self-Assembly of Block Copolymer Nano-objects via RAFT Aqueous Dispersion Polymerization

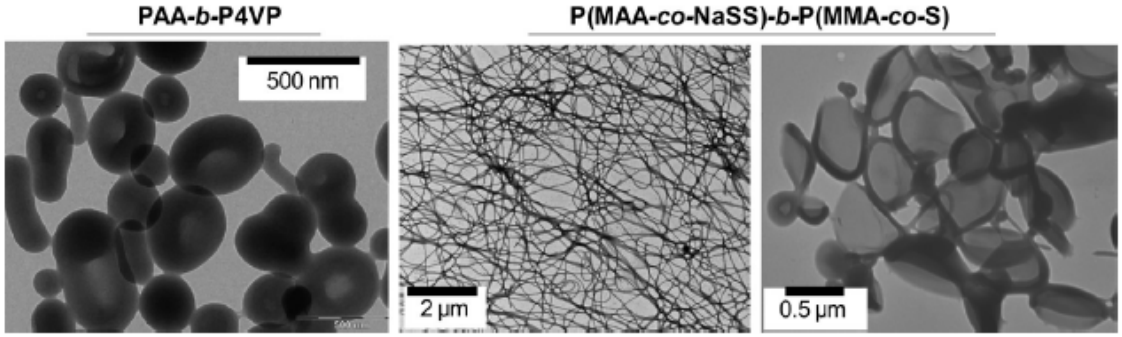
Nicholas J. Warren and Steven P. Armes*

Department of Chemistry, University of Sheffield, Brook Hill, Sheffield, Yorkshire S3 7HF, U.K.

dx.doi.org/10.1021/ja502843f | *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 10174−10185

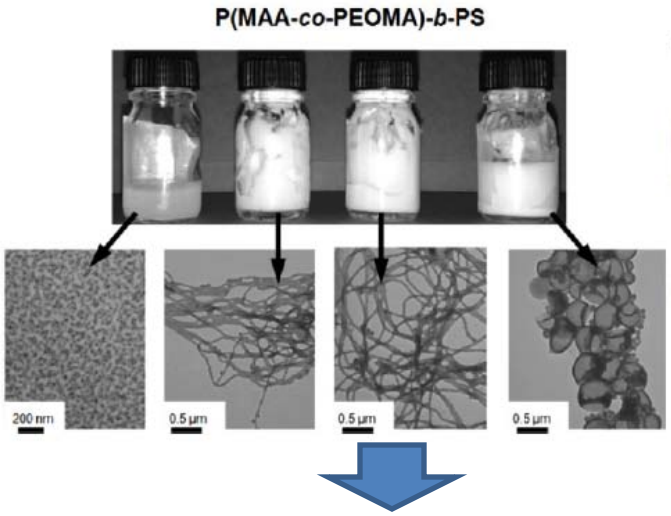
Polymérisation en milieu dispersé

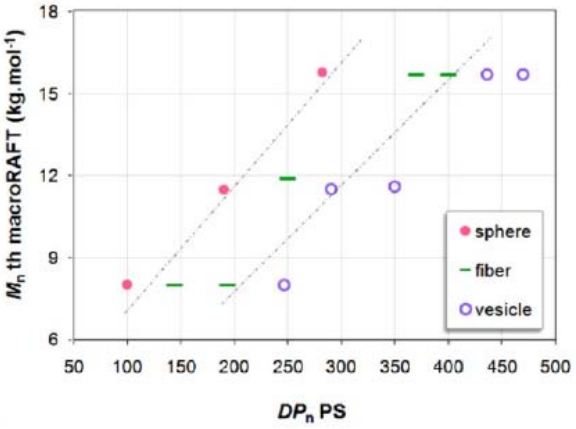
PISA en émulsion



Voie Nitroxydes

B. Charleux et al.
Chem. Commun. 2009, 2887.
ACS Macro Lett. 2012, 1, 47−51





Méthodologie RAFT

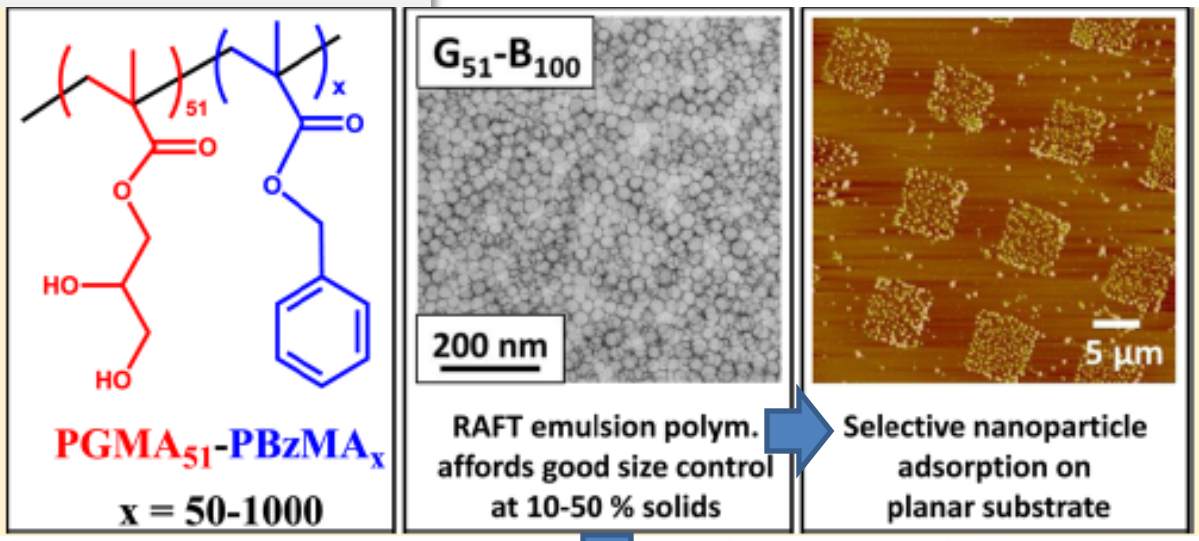
B. Charleux, J. Rieger, F. D'Agosto, M. Lansalot.et al.
Macromolecules 2014, 47, 3461
Macromolecules 2013, 46, 6013
Macromolecules 2011, 44, 4149–4158
Macromol. Rapid. Com. 2011, 32, 1270
Macromolecules 2010, 43, 6302

Etude des propriétés viscoélastiques des nanofibres

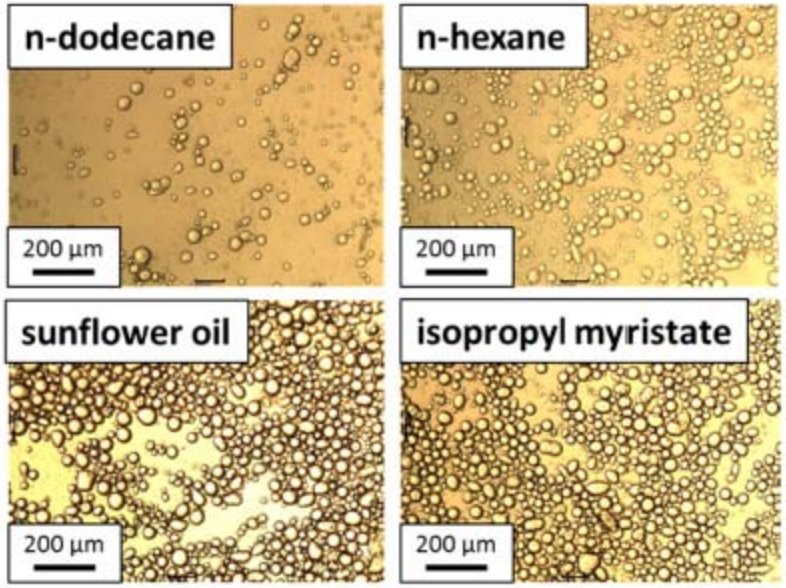
B. Charleux, P. Cassagnau, W. Zhang
Soft Matter, 2013, 9, 2197
Macromolecules 2012, 45, 5273

Polymérisation en milieu dispersé

PISA en émulsion



Pickering emulsion

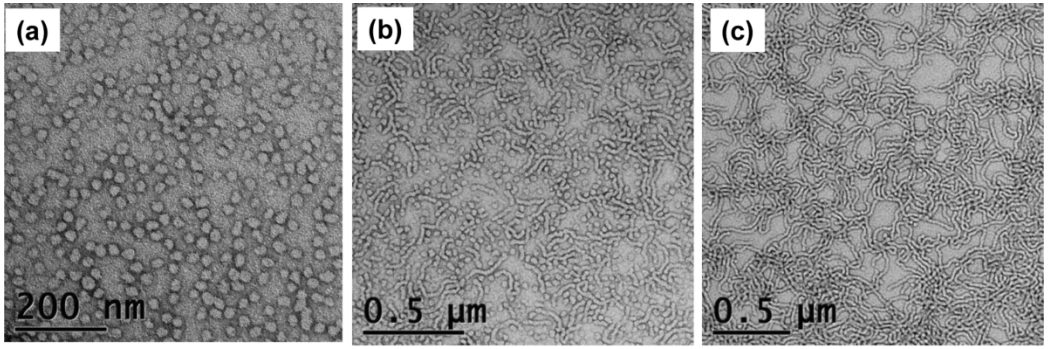


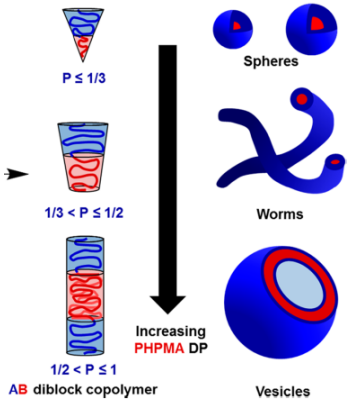
Méthodologie RAFT

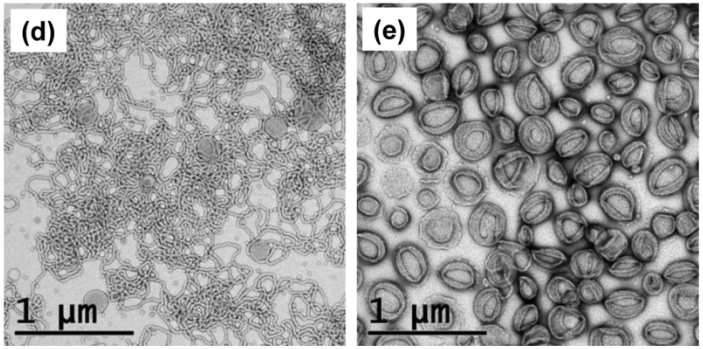
S.P. Armes et al.
Macromolecules **2014**, 47, 5613

Polymérisation en milieu dispersé

PISA en dispersion aqueuse et non aqueuse

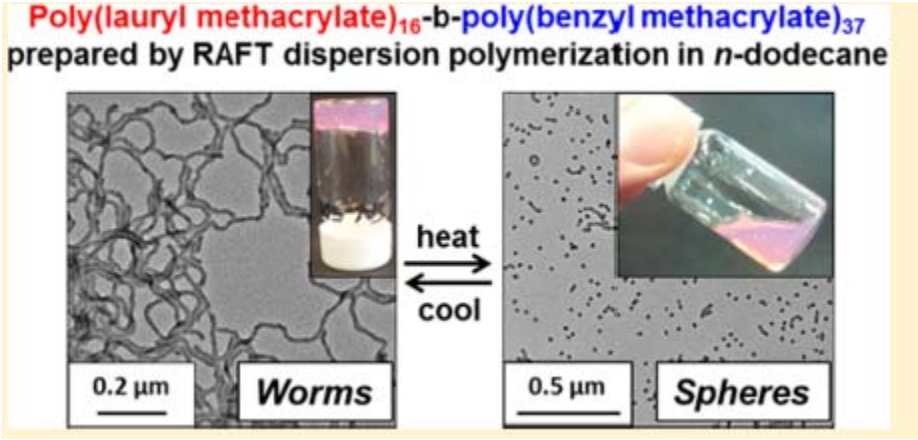






RAFT aqueous dispersion polymerization ,
PGMA–PHPMA at 10% w/w solids.

S.P. Armes et al. *Macromolecules* **2013**, 46, 769



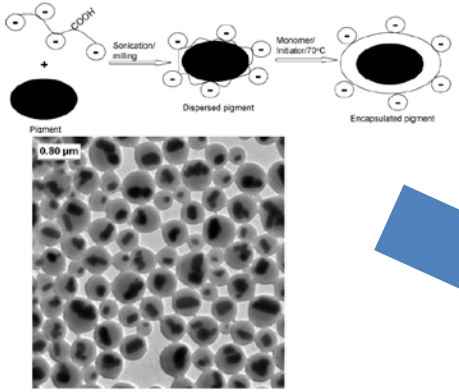
S.P. Armes et al. *JACS* **2014,** 136, 5790

Polymérisation en milieu dispersé

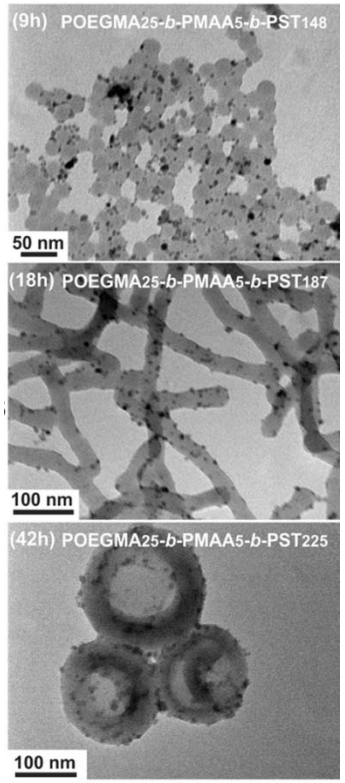
Latex nanocomposite à partir stabilisant réactif RAFT

Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using Macro-RAFT (PBA-co-PAA) Copolymers»

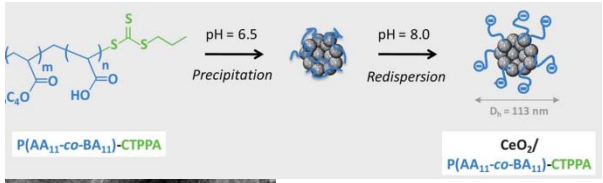
B. Hawkett et al. *Langmuir* **2008**, 24, 2140-2150

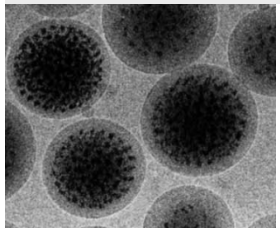


Vers des particules **nanocomposites à morphologies variées**



Pigment, CeO2 encapsulation





E. Bourgeat-Lami, F. D'Agosto, M. Lansalot
Polym. Chem., **2013**, 4, 607.
P. Lacroix-Desmazes et al.
Polym. Chem., **2013**, 4, 5656

PISA + réduction sels

POEGMA-b-PMAA-b-PS / Iron oxide or gold NPs

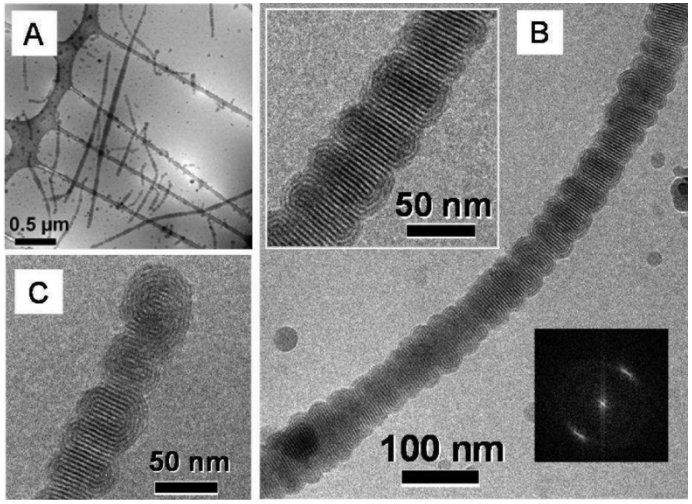
C. Boyer, T. Davis et al.
Langmuir **2014**, 30, 10493
ACS Macro Lett. **2014**, 3, 591

Polymérisation en milieu dispersé

Tendances polymérisation en milieu dispersé (idem polym. homogène + auto-assemblage)

⇨ **vers des particules de formes anisotropes**

- Méthodologie PISA
- Polymérisation en émulsion/dispersion/miniémulsion



Self-Assembly of Poly(ionic liquid)s: Polymerization, Mesostructure , Formation, and Directional Alignment in One Step (aqueous precipitation polymerization)

A. H. E. Müller, M. Antonietti JACS **2011**, 133, 17556

How Shape Influences Uptake: Interactions of Anisotropic Polymer Nanoparticles and Human Mesenchymal Stem Cells

(Non-spherical particles show fewer uptake by cells than their spherical)

D. Crespy, K. Landfester, Small, **2012**, 8, 2222

Polymérisation en milieu dispersé

Les thématiques différentiantes

Latex

Microgel
Nanogel

Capsules

Colloïdes multi-fonctionnels

Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes multifonctionnels

Introduction de **nouvelles fonctionnalités** dans les colloïdes polymères
(sonde fluorescente, fonctions stimulables, molécule bioactive …)

A Coat of Many Functions

Dmitry Shchukin[1] and Helmuth Möhwald[2]

Smart coatings are designed to be sensitive to various external and internal stimuli, thereby enhancing the surface functionality of materials.

Dmitry Shchukin and Helmuth Möhwald
Science **341**, 1458 (2013);
DOI: 10.1126/science.1242895

Passive properties of coating (barrier, color, adhesion) + **sensitive part** (pH, light, T°, humidity, craks) ⇨ self-healing, bioactivity, detection)
+ **active functionalities** (antireflection, antifungal, anticorrosion)

Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes multifonctionnels

Multifunctional nanoworms by aqueous dispersion polymerization

M. Monteiro et al. *JACS*, **2014**, 136, 5824

Temperature-directed morphology transformation (TDMT)

Spherical latex

R_1-PNIPAM$_n$S(C=S)SC$_4$H$_9$
+
R_2-PNIPAM$_n$S(C=S)SC$_4$H$_9$
+
R_3-PNIPAM$_n$S(C=S)SC$_4$H$_9$
+
R_4-PNIPAM$_n$S(C=S)SC$_4$H$_9$

styrene

AIBN, SDS, H_2O

70 °C

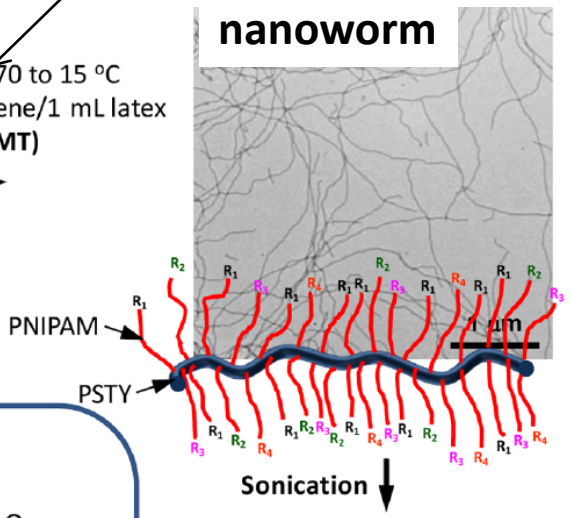
SDS

Cool from 70 to 15 °C
with 20 µL toluene/1 mL latex
(TDMT)

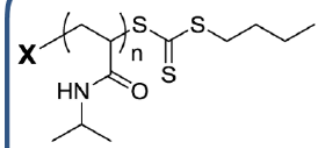
~10 wt%; D ~ 170-240 nm

X-P(NIPAM$_n$-b-STY$_m$)-S(C=S)SC$_4$H$_9$

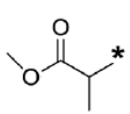
X=R1+R2+R3+R4 ;(Ratio=0.4:0.2:0.2:0.2)



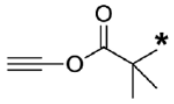
MacroCTA



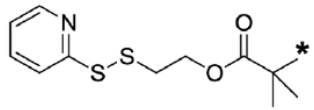
X-PNIPAM$_n$S(C=S)SC$_4$H$_9$



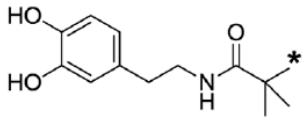
R_1



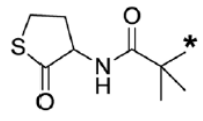
R_2 (alkyne; Alk)



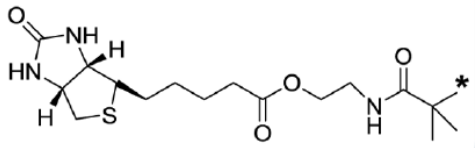
R_3 (pyridine disulfide;PDS)



R_4 (dopamine; Dopa)



R_5 (β-thiolactone, TLA)

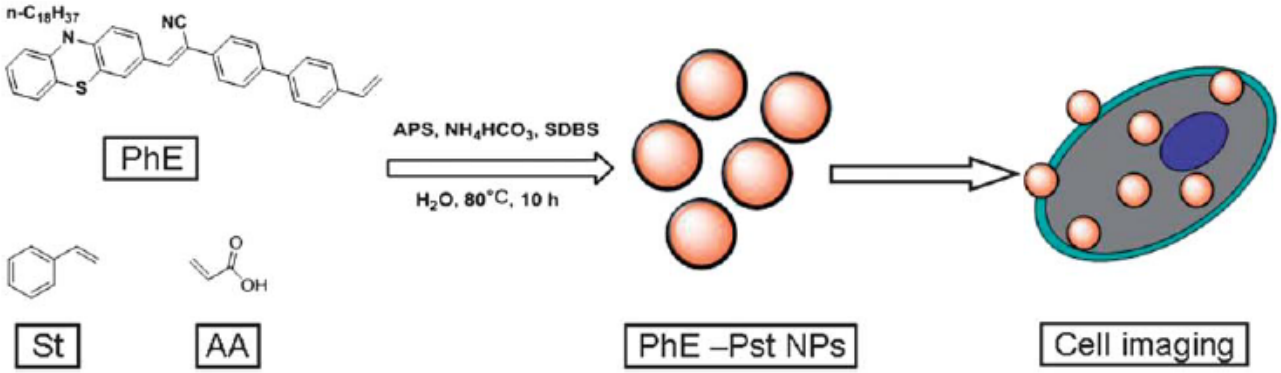


R_6 (biotin)

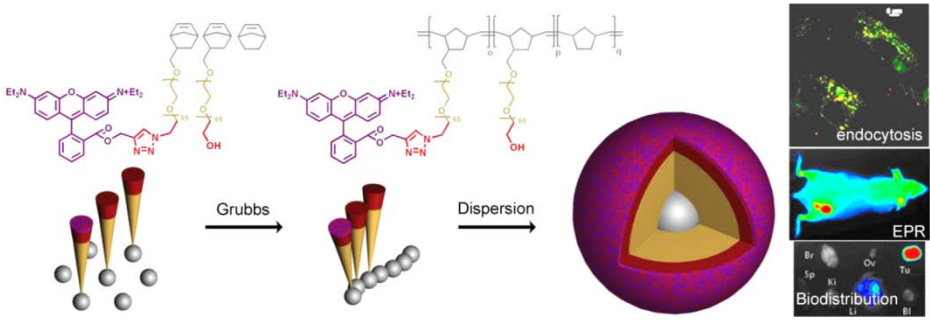
Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes fonctionnels

Fluorescent organic nanoparticles via emulsion polymerization
Y. Wie et al. Polym. Chem., **2014**, 5, 399



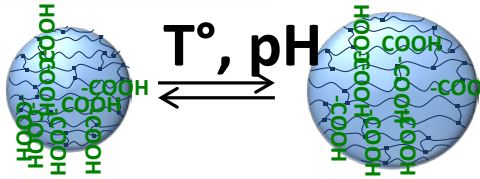
Nanoparticles Produced by ROMP for Highly Selective In Vivo Tumor Targeting (dispersion polym)
V. Héroguez, M. Grégoire, P. Bertrand, C. Blanquart et al. *Biomacromolecules* **2013**, 14, 2396



NB: ***Large champ d'investigation en science des polymères concernant la formation de colloïdes fonctionnels bioactifs par synthèse de copolymères en milieu homogène: formation de particules par auto-assemblage ou nanoprecipitation: voir thème « auto-assemblage »***

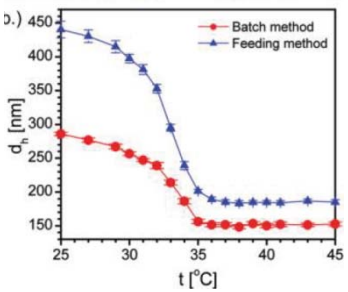
Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes fonctionnels: Microgels stimuli-répondants



2000

Contrôle de la **microstructure** des microgels de PNiPAM
+ étude **transition de phase en réponse à de multiples stimuli (pH, T°)**



J. Forcada
RH Pelton, T. Hoare
W. Richtering
T. Hellweg
L.A. Lyon

2007

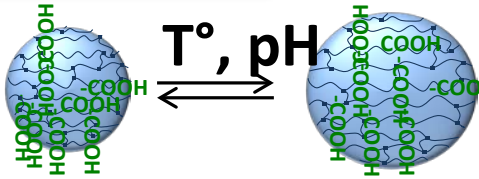
2014

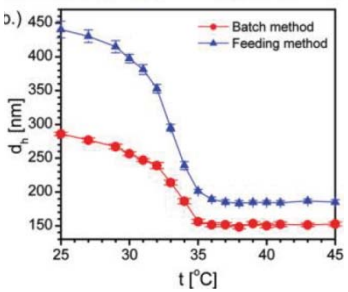
Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes fonctionnels: Microgels stimuli-répondants

2000

Contrôle de la **microstructure** des microgels de PNiPAM
+ étude **transition de phase en réponse à de multiples stimuli (pH, T°)**

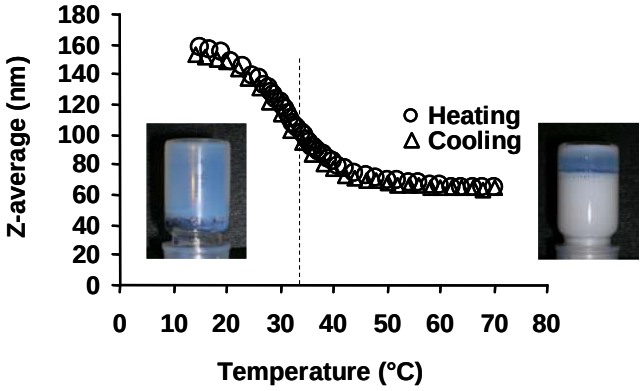




J. Forcada et al., RH Pelton, T. Hoare et al., W. Richtering et al. , T. Hellweg, L.A. Lyon

2007

Méthodologie PISA appliquée à la synthèse de nanogels stimuli-répondants: ↑ taux de solide 2 à 20 wt-% pendant la synthèse



G. Delaittre, M. Save, B. Charleux
Macromol. Rapid. Commun. **2007**, *28*, 1528.

2014

C. Hawker, G.D. Stucky, Z. An et al. *JACS* **2007**, 129, 14493
J. Rieger, B. Charleux et al. *Soft Matter*, **2011**, 7, 3482
Z. An et al. *Macromolecules* **2011**, 44, 2524
G. Delaittre, M. Save, J. Rieger, B. Charleux, *Polym. Chem*, **2012**, 3, 1526
Z. An et al. Macromolecules **2014**, 47, 1144

Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes fonctionnels: Microgels stimuli-répondants

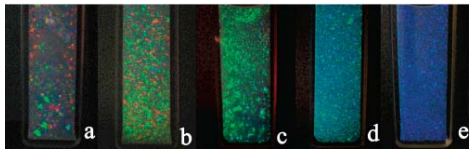
2005 **Functional materials** :

- Uptake and release of active species : polymer-based carriers of interest for medical, cosmetic, plant health applications

  Lyon et al. *Biomacromolecules* **2005**
  Pelton et al. *Langmuir* **2008**
  Hoare et al. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. **2013**

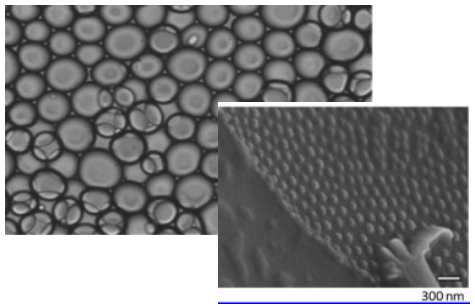
- Photonic crystals in solution

  Lyon et al. *JACS* 2003
  Cai et al. *Langmuir* 2007
  Kawaguchi et al. *J. Phys. Chem. C*. **2007**



- Stabilizers of pickering emulsions

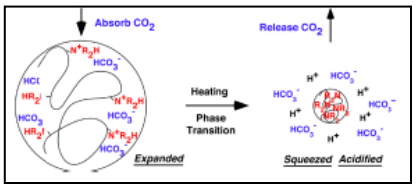
  Armes et al. *Langmuir* 2013
  Schmidt et al. *Langmuir* 2014
  Pich et al. *Langmuir* 2014



2014

- responsive CO_2-absorbents

  Hoshino et al. *JACS* 2012

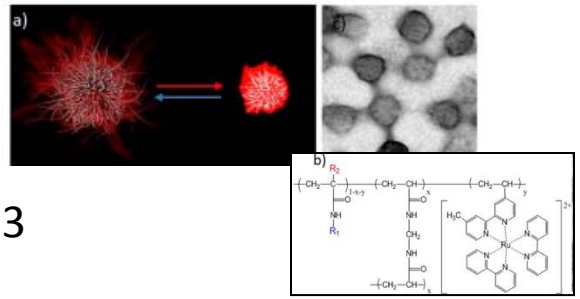


Polymérisation en milieu dispersé

Colloïdes fonctionnels: Microgels stimuli-répondants

2005

Functional materials :

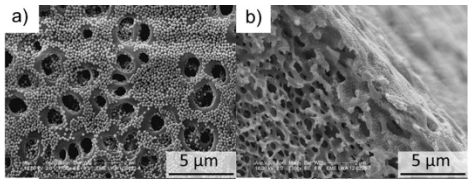


- Amplifier of electrogenerated chemiluminescence in collapse state

Ravaine et al. *JACS* 2013

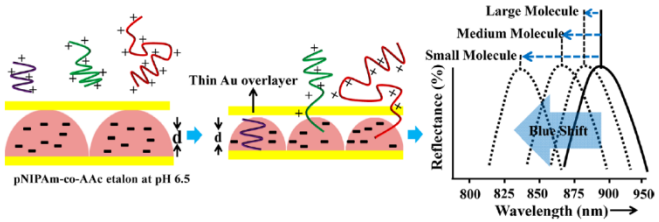
- Temperature-Modulated Water Filtration Using Microgel-Functionalized Hollow-Fiber Membranes

Pich et al. *Angew. Chem. Int* 2014



- Optical devices from multiresponsive microgels

Serpe et al. *Macromolecules* 2014

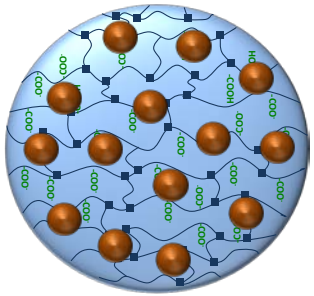


2014

Polymérisation en milieu dispersé

Microgels stimuli-répondants hybrides

2004



PNiPAM

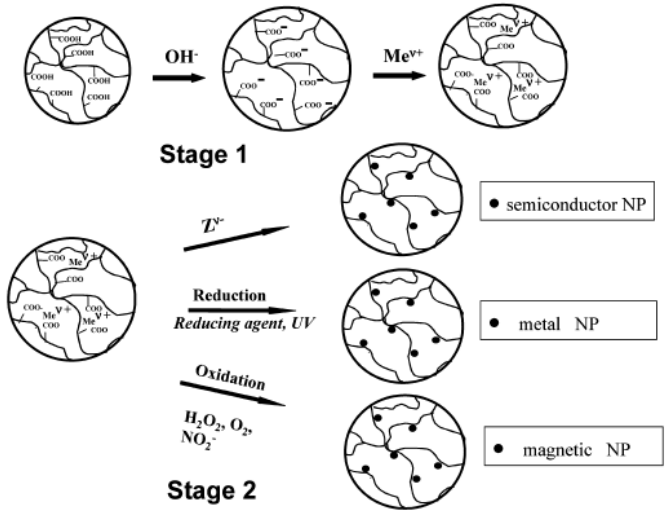
Kumacheva et al. *JACS* **2004**
Lee et al. *JPSA* **2012**

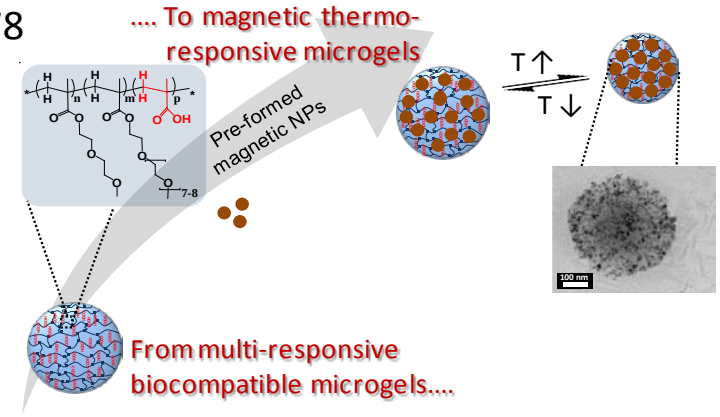
PVCL

Pich et al. *Langmuir* **2004**

P(OEGMA-co-ME$_2$OMA)

M. Save, L. Billon et al.
Macromol. Rapid. Com. **2014**,
DOI: 10.1002/marc.201400578

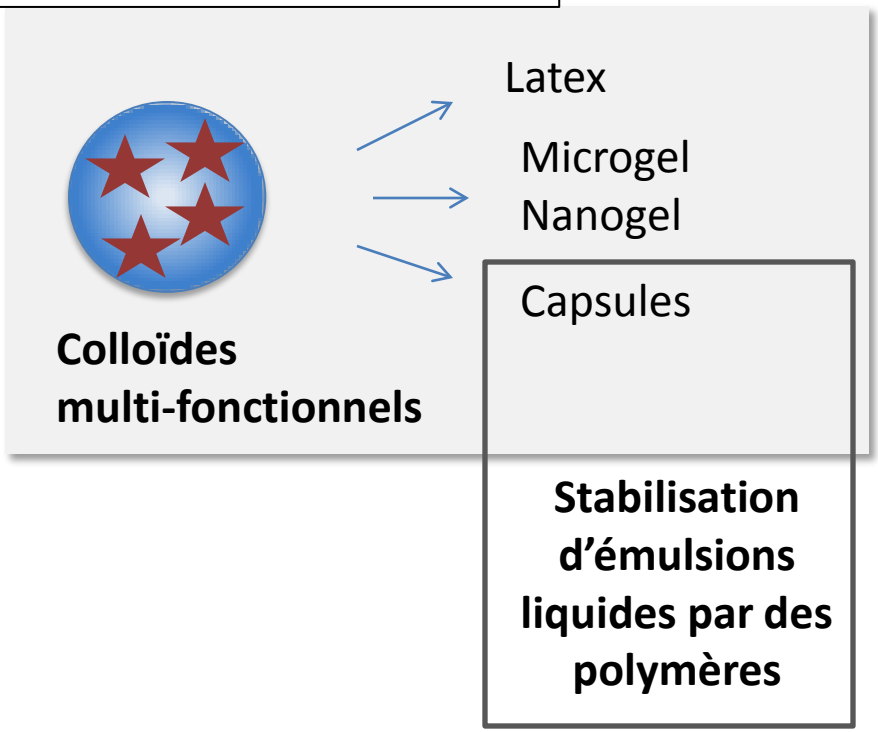




2014

Polymérisation en milieu dispersé

Les thématiques différentiantes

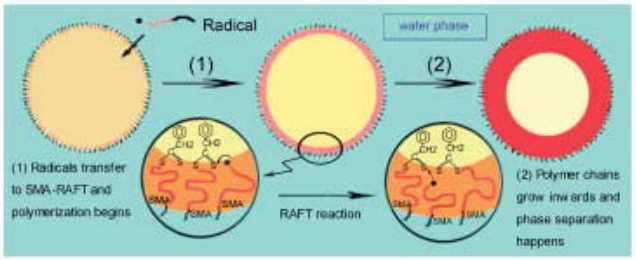


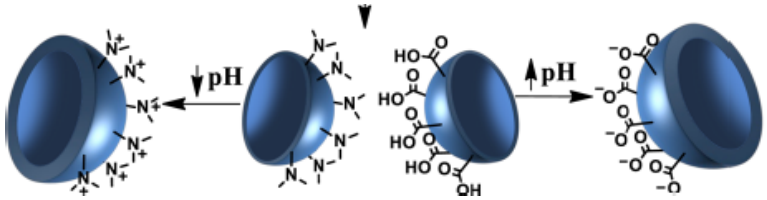
Polymérisation en milieu dispersé

Domaine en croissance: Synthèse de nanocapsules

Ecorce de polymère obtenue par polymérisation interfaciale

Interfacial RAFT polymerization





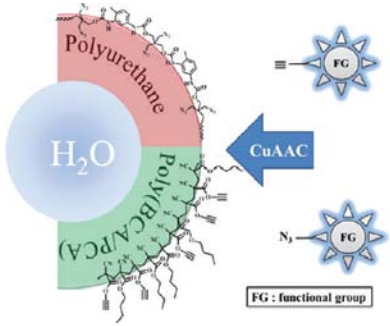
M. Stenzel, P. Zetterlund et al. *ACS Macro Lett*. **2014**, 3, 935

Y. Luo *Macromol. Rapid Commun*. **2006**, 27, 21

B. Klumperman *Macromol. Chem. Phys*. **2006**, 207, 861

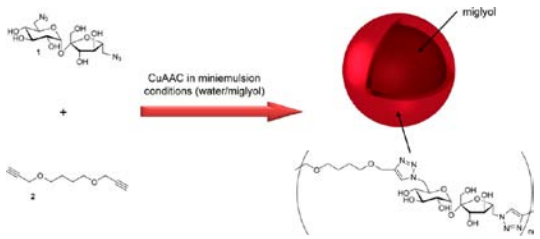
Interfacial polycondensation + functionalization by Click Chemistry

K. Landfester et al. *Macromolecules* **2012**, 45, 3419−3427



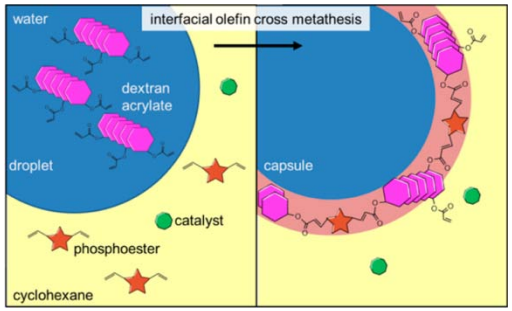
Interfacial polyaddition in miniemulsion: click chemistry

J. Bernard, N. Sintes-Zydowicz, E. Fleury ACS Macro Lett. **2012**, 1, 1074



Interfacial cross-metathesis

C K. Weiss, F. R. Wurm, K. Landfester et al. ACS Macro Lett. **2014**, 3, 40



Polymérisation en milieu dispersé

Domaine en croissance: Synthèse de nanocapsules

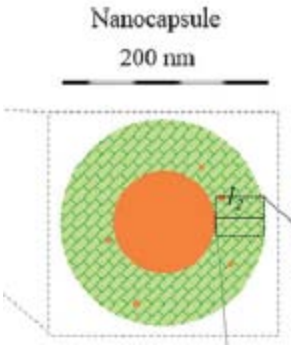
Ecorce de polymère obtenue par polymérisation en miniémulsion induite par séparation phase polymère/huile

Revue:

JPSA **2010**, 48, 493–515

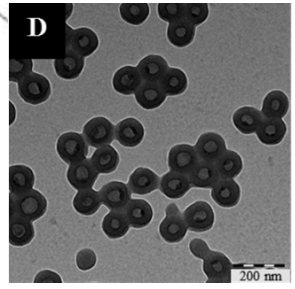
From Polymeric Particles to Multifunctional Nanocapsules for Biomedical Applications Using the Miniemulsion Process

KATHARINA LANDFESTER, ANNA MUSYANOVYCH, VOLKER MAILÄNDER
Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany



pH-Sensitive Nanocapsules with Barrier Properties: Fragrance Encapsulation and Controlled Release

Ines Hofmeister,[†,‡] Katharina Landfester,[†] and Andreas Taden*[,†,‡]
[†]Max Planck Institute for Polymer Research, 55128 Mainz, Germany
[‡]Henkel AG & Co. KGaA, Adhesive Research, 40191 Düsseldorf, Germany



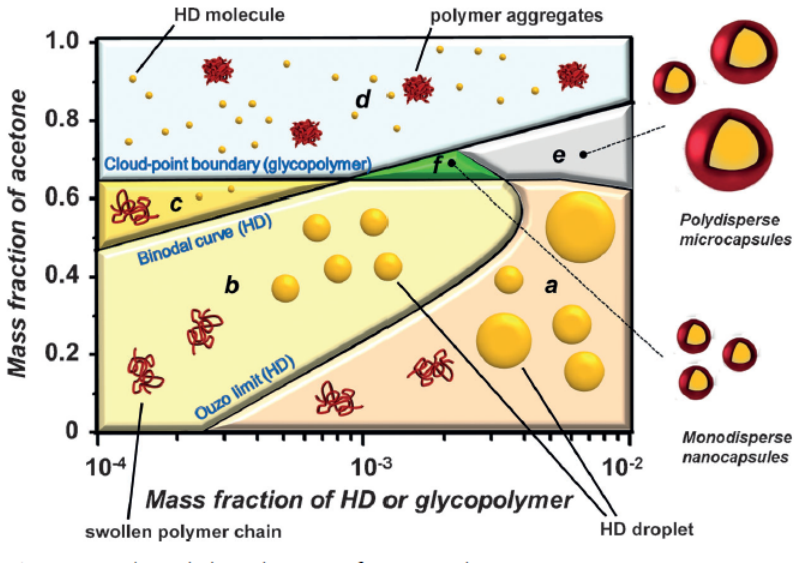
Macromolecules **2014**, 47, 5768
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, ASAP

Synthesis: MMA-MAA miniemulsion polymerization in the presence of hydrophobic oil: phase separation of growing polymer chains which are incompatible with the hydrophobicoil.

Polymérisation en milieu dispersé

NB: beaucoup d'autres procédés d'émulsification ou de nanoprécipitation permettent de préparer des nanocapsules: ***hors du champs spécifique de la chimie réalisée en milieu dispersé***

Ex: Functional nanoapsules by nanoprecipitation



Interfacial Click chemistry during emulsification

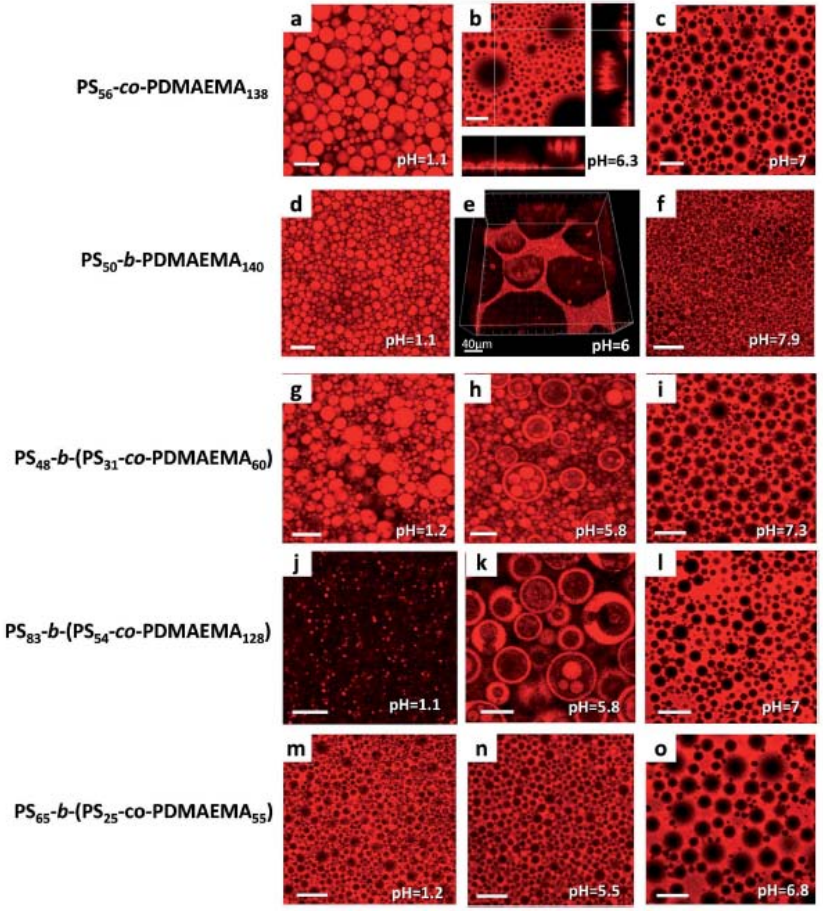
J. Babin, C. Nouvel, A. Durand, M. Léonard, J.-L. Six et al. *Carbohydr. Polym.***2013**, 93, 537-546

J. Bernard, F. Ganachaud et al. Angew. Chem**. 2014**, 126, 7030

Stabilisation d'émulsions liquides par polymères

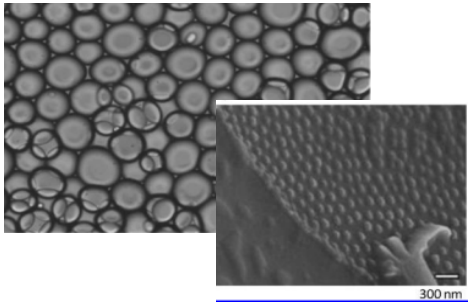
Stabilisation d'émulsion multiples par **des copolymères « stimuli-responsive »**

P. Perrin, P. Guenoun, N. Pantoustier et al.
Advanced Materials, **2013**, 25, 2844-2848
Soft Matter, **2014**, 10, 7073



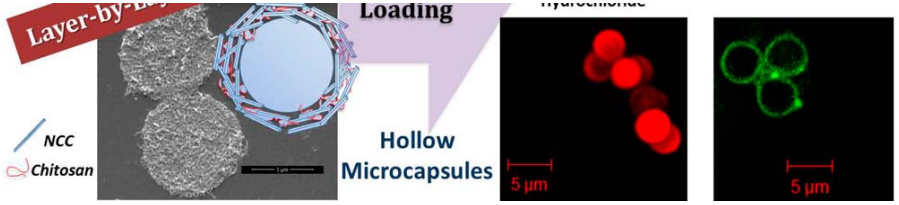
Emulsions pickering stabilisées par des **microgels polymères**

Armes et al. Langmuir **2013**, 29, 5466
Pich et al. Langmuir **2014**, 30, 7660
V. Schmidt, V. Ravaine, F. Leal Calderon
Langmuir **2014**, 30 , 1768
Langmuir **2013**, 29 , 12367
Langmuir **2012**, 28 , 3744



Emulsions stabilisées par des **nanocelluloses cristallines et chitosan**

S. Patil *et al.*, ACS Appl. Mater. Interf., **2014,** 6, 20093

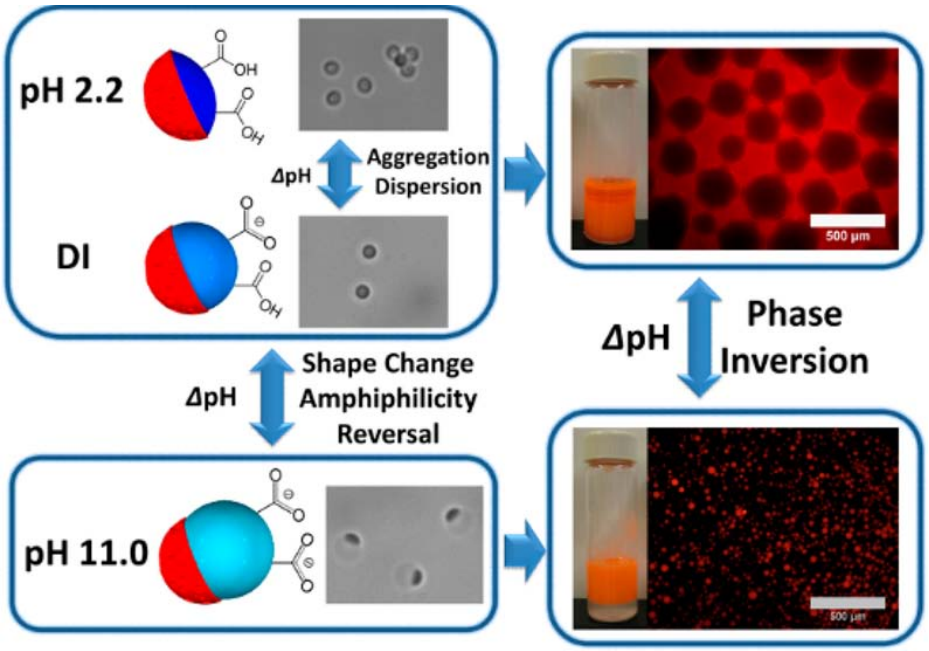


Stabilisation d'émulsions liquides par polymères

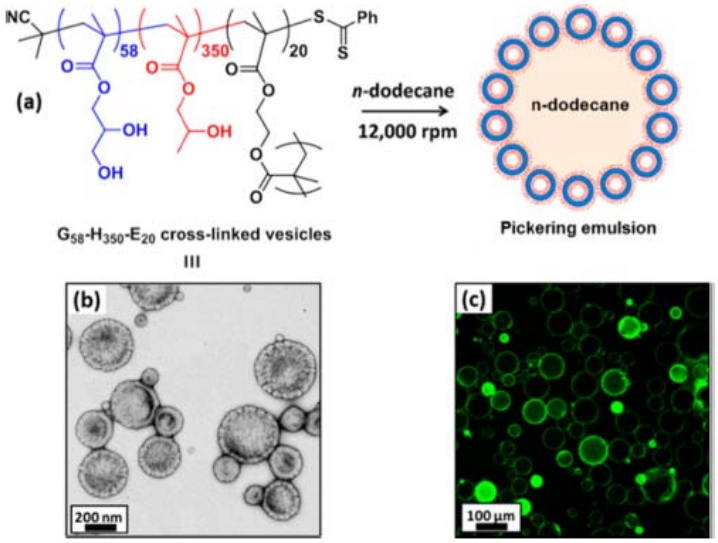
Tendances/émergence

pH-responsive amphiphilic **Janus particles** as stabilizer for thermodynamically stable **Pickering emulsions**

D. Lee, *JACS* **, 2014**, 136, 9999.



PS-PAA

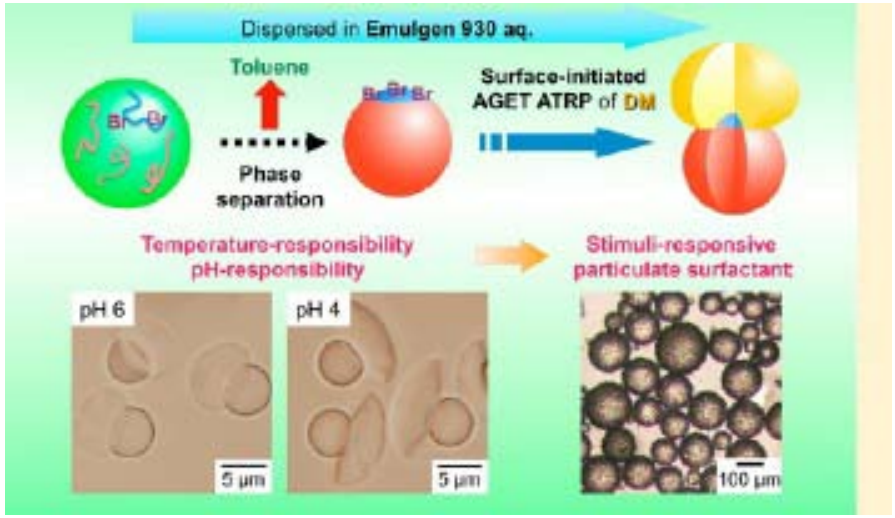


Cross-linked **vesicles** for **Pickering emulsion**

S. P. Armes *JACS*, **2012**, 134, 12450

Polymérisation en milieu HOMOGENE + formation particules multicompartimentées par séparation phase

Tendances/émergence



Preparation of Stimuli-Responsive "Mushroom-Like" Janus Polymer Particles as Particulate Surfactant by Site-Selective Surface-Initiated AGET ATRP in Aqueous Dispersed Systems

Tomoe Yamagami,[†] Yukiya Kitayama,[†] and Masayoshi Okubo*[,†,‡]

M. Okubo et al. Langmuir **2014**, 30, 7823−7832

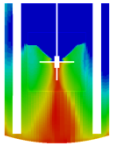
Evaporation solvant + séparation de phase PS-PMMA + **Greffage de brosses** par ATRP

Chimie des polymères → **Particules Janus** → **Pickering Emulsions**

Polymérisation en milieu dispersé

Les thématiques différentiantes

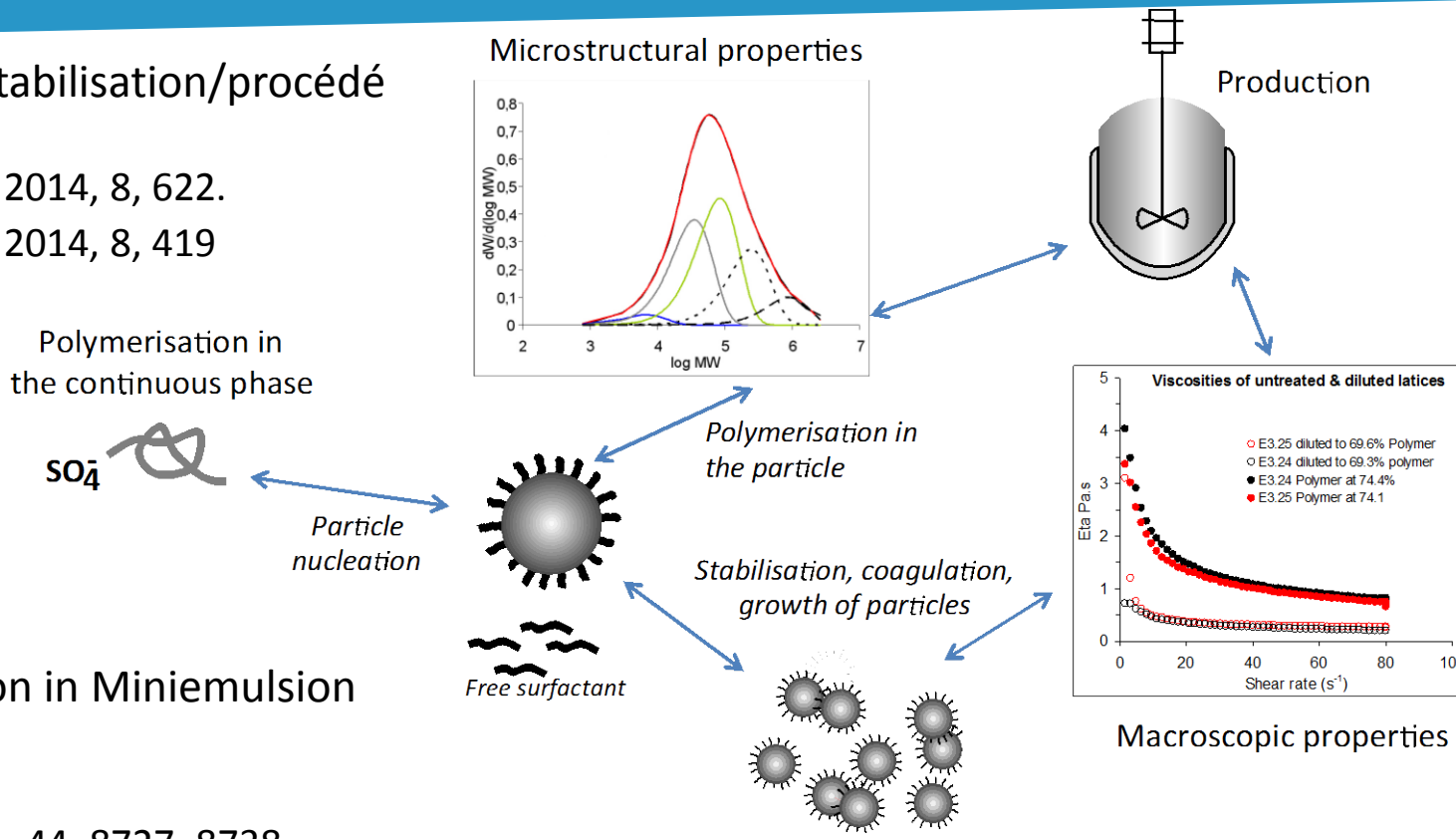
Procédés



Procédés de Polymérisation en milieu dispersé

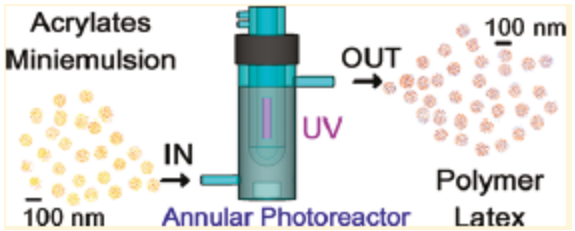
Relation cinétique/stabilisation/procédé

T. Mc Kenna et al.
Macromol. React. Eng. 2014, 8, 622.
Macromol. React. Eng. 2014, 8, 419



Photopolymerization in Miniemulsion

J. Asua et al.
A.Chemtob et al.
Macromolecules **2011**, 44, 8727–8738
ACS Macro Lett. **2014**, 3, 958–962



Synthèse de particles dans le CO2 supercritique

S. Howdle et al.
Polymer Chemistry **2013**, 4, 3791
JACS **2012**, 134, 4772
P. Lacroix-Desmazes
Macromol. Chem. Phys. 2008, 209, 535.

Procédés de Polymérisation en milieu dispersé

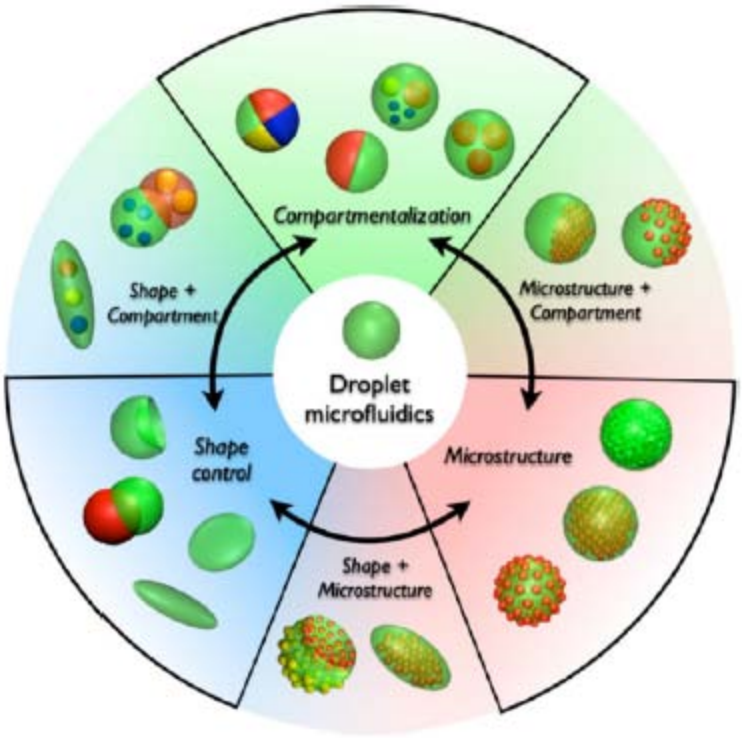
Synthèse en milieu dispersé et microfluidique ?

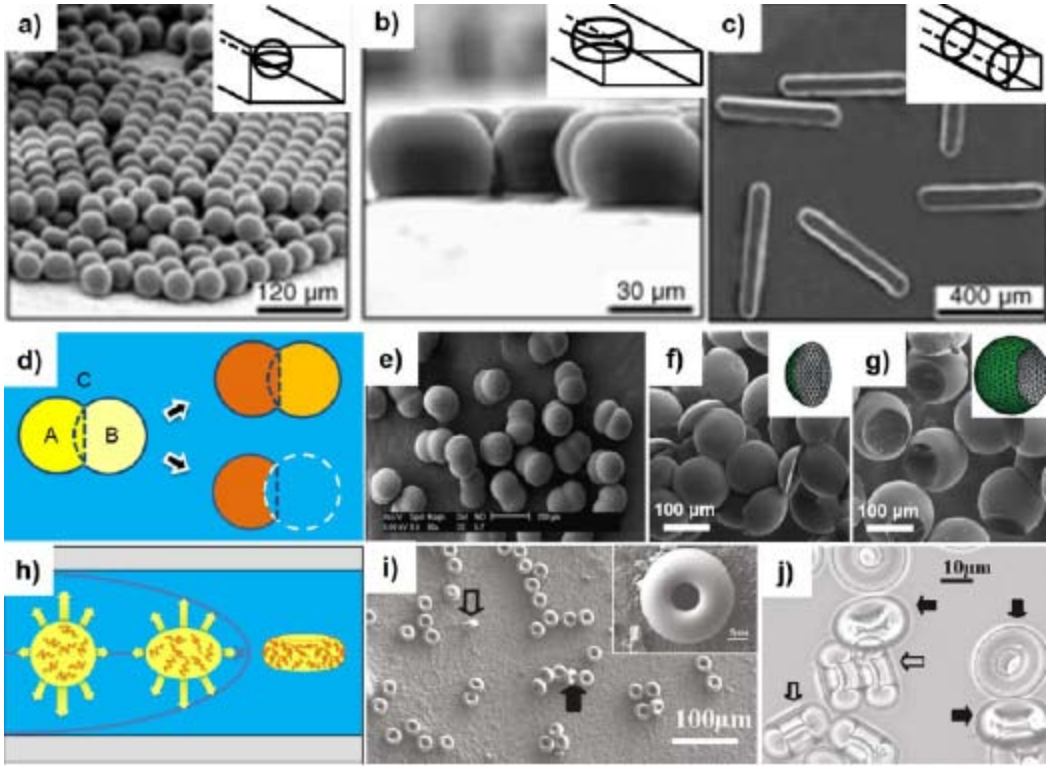
Article Revue

Droplet Microfluidics for Producing Functional Microparticles

Ju Hyeon Kim,[†,‡] Tae Yoon Jeon,[†,‡] Tae Min Choi,[†] Tae Soup Shim,[†,‡] Shin-Hyun Kim,[*,†] and Seung-Man Yang[†,‡,§]

SH. Kim et al. Langmuir **2014**, 30, 1473





Tailles ~ 100 µm
>> Tailles synthèse milieux dispersés (< 1µm)

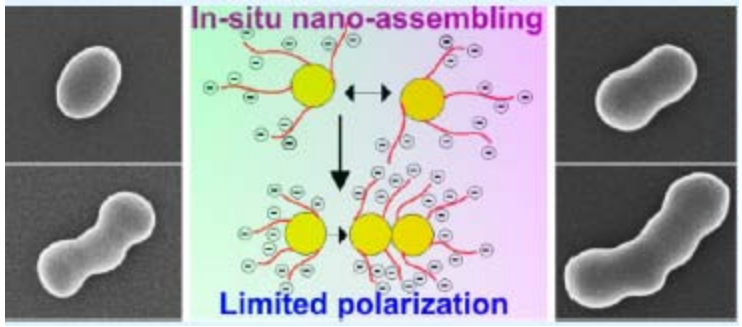
Emulsification of resin or hydrogel precursor
⇒photo-réticulation
⇒ core-shell (shell solidification)

Procédés de Polymérisation en milieu dispersé

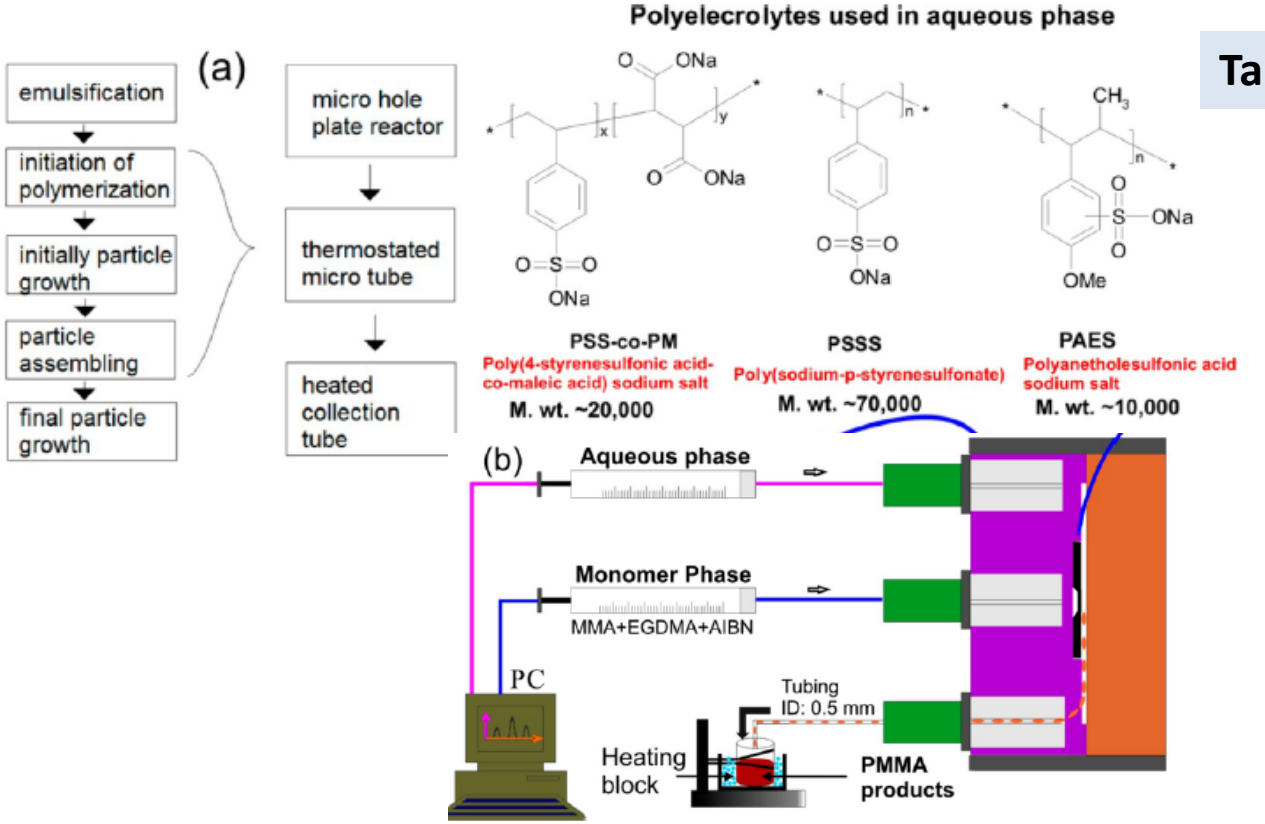
Synthèse en milieu dispersé et microfluidique ?

Single-Step Microfluidic Synthesis of Various Nonspherical Polymer Nanoparticles via in Situ Assembling: Dominating Role of Polyelectrolytes Molecules

N. Visaveliya ACS Appl. Mater. Interfaces **2014**, 6, 11254

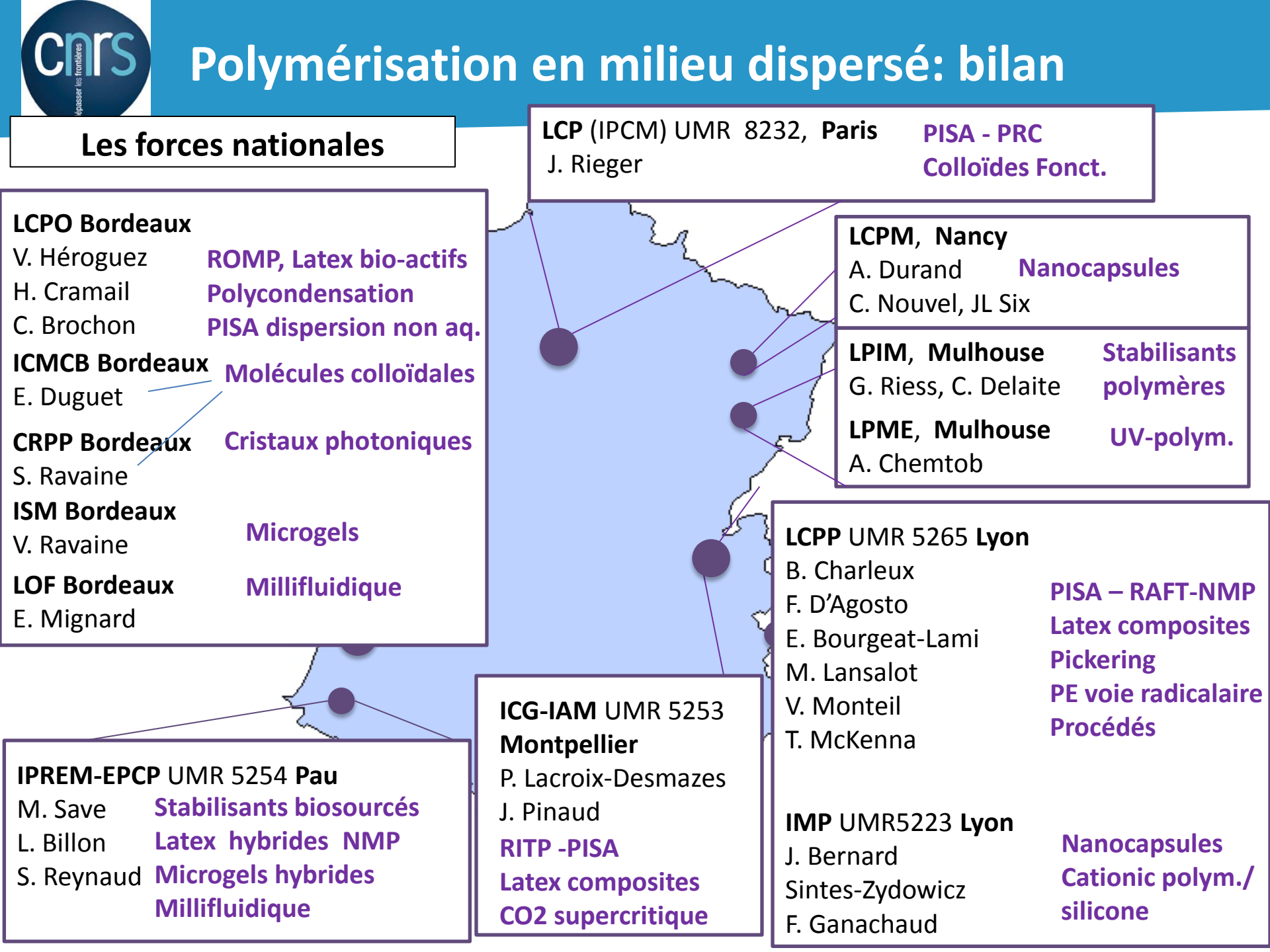


Taille particule < 500 nm



Polymérisation en milieu dispersé: bilan

Les forces nationales



LCP (IPCM) UMR 8232, **Paris**
J. Rieger
PISA - PRC
Colloïdes Fonct.

LCPO Bordeaux
V. Héroguez — **ROMP, Latex bio-actifs**
H. Cramail — **Polycondensation**
C. Brochon — **PISA dispersion non aq.**

ICMCB Bordeaux
E. Duguet — **Molécules colloïdales**

CRPP Bordeaux
S. Ravaine — **Cristaux photoniques**

ISM Bordeaux
V. Ravaine — **Microgels**

LOF Bordeaux
E. Mignard — **Millifluidique**

LCPM, **Nancy**
A. Durand — **Nanocapsules**
C. Nouvel, JL Six

LPIM, **Mulhouse**
G. Riess, C. Delaite — **Stabilisants polymères**

LPME, **Mulhouse**
A. Chemtob — **UV-polym.**

LCPP UMR 5265 **Lyon**
B. Charleux
F. D'Agosto
E. Bourgeat-Lami
M. Lansalot
V. Monteil
T. McKenna
PISA – RAFT-NMP
Latex composites
Pickering
PE voie radicalaire
Procédés

IMP UMR5223 **Lyon**
J. Bernard
Sintes-Zydowicz
F. Ganachaud
Nanocapsules
Cationic polym./ silicone

ICG-IAM UMR 5253 **Montpellier**
P. Lacroix-Desmazes
J. Pinaud
RITP -PISA
Latex composites
CO2 supercritique

IPREM-EPCP UMR 5254 **Pau**
M. Save — **Stabilisants biosourcés**
L. Billon — **Latex hybrides NMP**
S. Reynaud — **Microgels hybrides**
Millifluidique

Polymérisation en milieu dispersé: bilan

Les forces internationales

J.P. A. Heuts **Latex composites**
Pays Bas

M. Cunningham **NMP in emulsion**
Canada
P. Jessop **CO2 -switchable**
Canada
T. Hoare, R. Pelton **Microgels**
Canada

S.P. Armes, **UK** **PISA - RAFT**
S. Bon, **UK** **Pickering Emulsion**

M. Okubo **NMP, OMRP in émulsion**
Japon

K. Landfester **Miniemulsion Polym.**
D. Crespy **Latex Fonctionel/composites**
Allemagne **Nanocapsules**
A. Pich, **Allemagne** **Microgels**
T. Hellweg, **Allemagne**
S. Mecking, **Allemagne** **PE dispersion**

K. Matyjaszewski **ATRP**
USA **(mini)emulsion**
A. Lyon **Microgels**
USA

J. Asua **Procédés/Modélisation**
J. Leiza **Latex composites**
J. Forcada **Microgels**
PolyMat, Espagne **Morphologies**
Consortium on **Films**
Polymerization in Dispersed Media:
ARKEMA FORESA
BASF NUPLEX RESINS
ALLNEX STAHL
SOLVAY SYNTHOMER
WACKER

C. Pan **PISA RAFT**
Chine **Dispersion**

A. Van Herk **Cinétique**
Singapour **Latex Composites**
Capsules

M. Monteiro **RAFT émulsion**
Australie
P. Zetterlund **NMP émulsion/cinétique**
M. Stenzel **Latex composite**
Australie **Particules bioactives**
B. Hawkett **PISA latex composites**
Australie

Stabilisation d'émulsions liquides par polymères

Les forces nationales

SIMM UMR 7615, **Paris**
P. Perrin, N. Pantoustier
CEA, Saclay
P. Guenoun

Copolymères stimuli-responsive stabilisants d'émulsions multiples

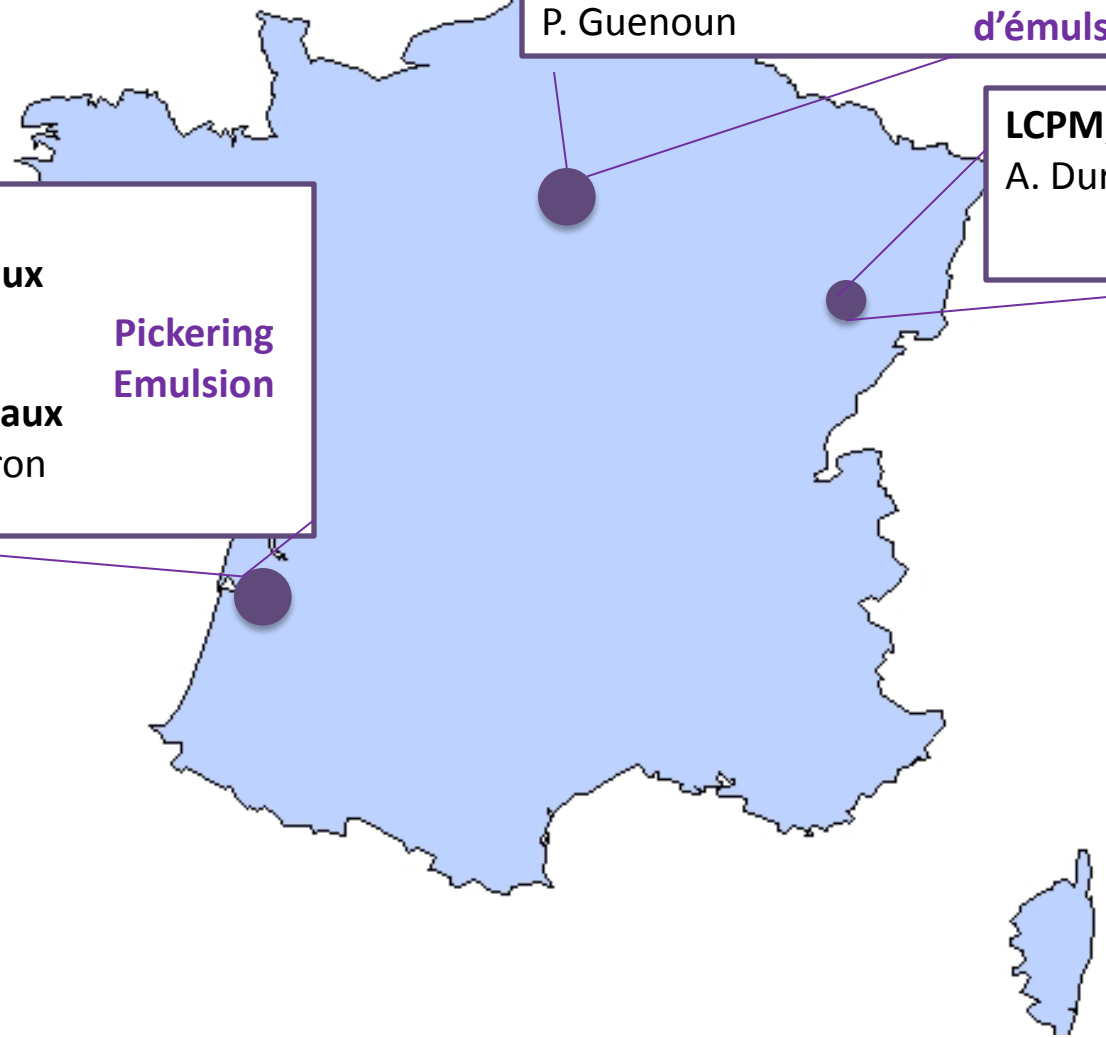
LCPM, **Nancy**
A. Durand

Stabilisants polysaccharides Miniémulsion liq.

CRPP Bordeaux
V. Schmitt

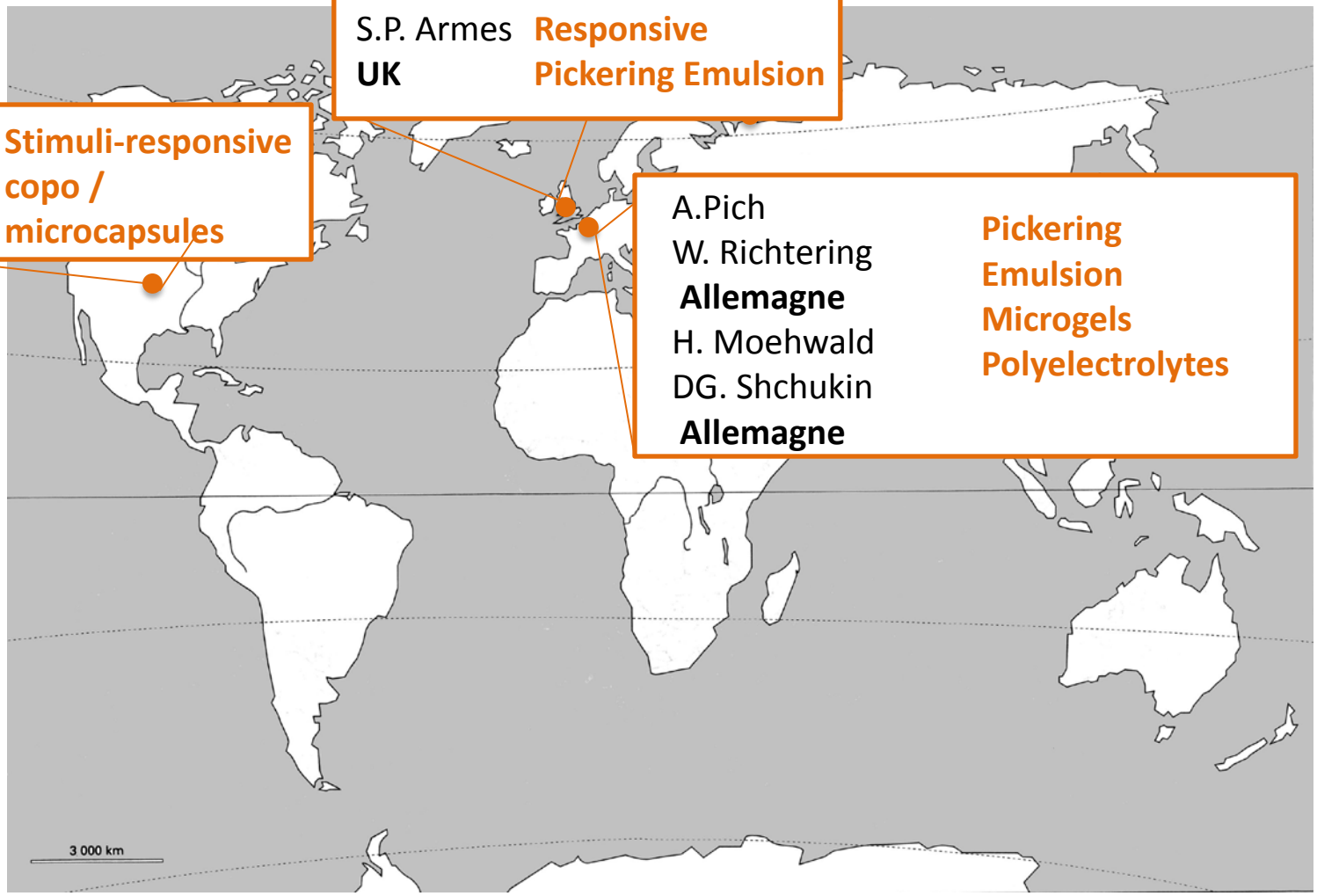
CBMN Bordeaux
F. Leal-Calderon

Pickering Emulsion



Stabilisation d'émulsions liquides par polymères

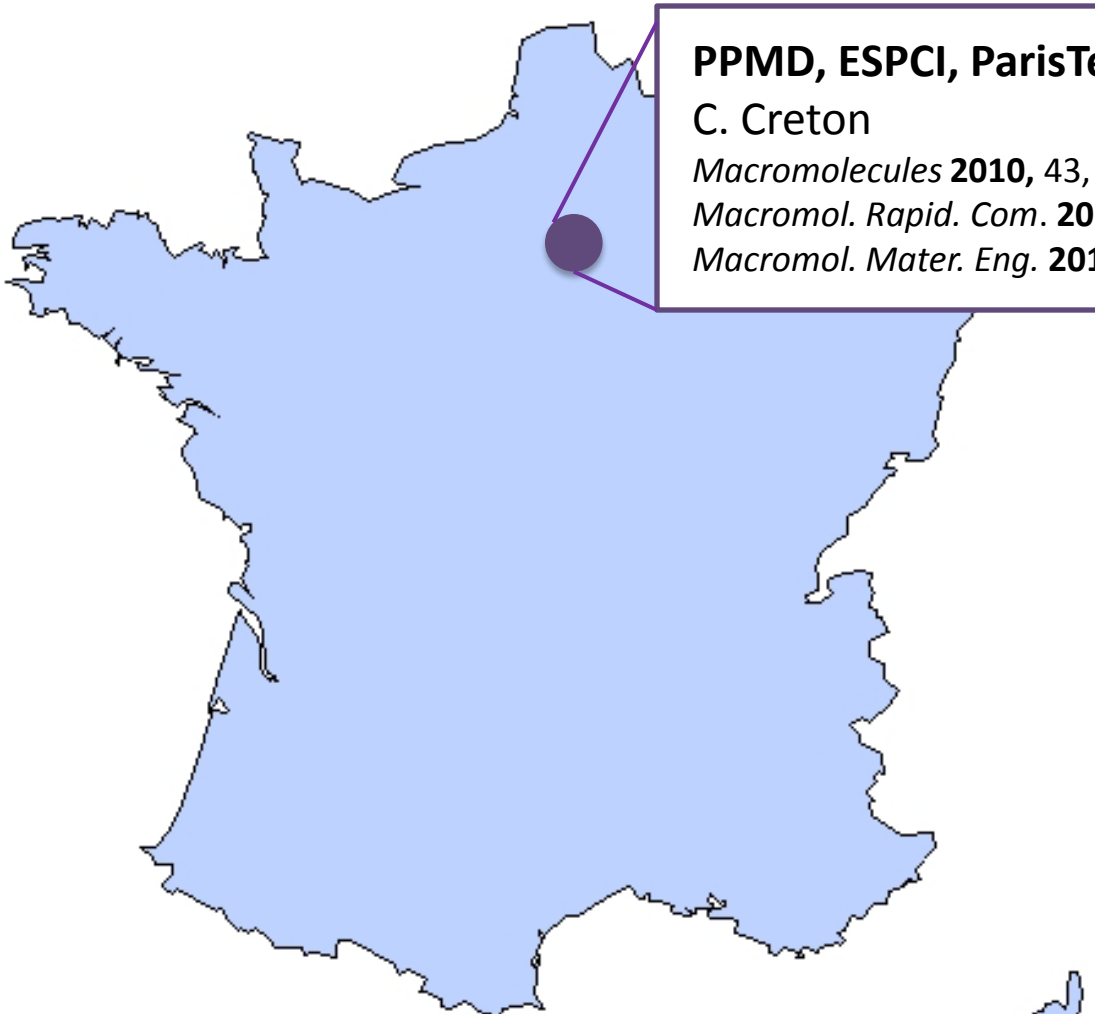
Les forces internationales



Polymérisation en milieu dispersé

Propriétés des films de latex

Les forces nationales



PPMD, ESPCI, ParisTech

C. Creton

Macromolecules **2010,** 43, 8924–8932

Macromol. Rapid. Com. **2013**, 34, 1524

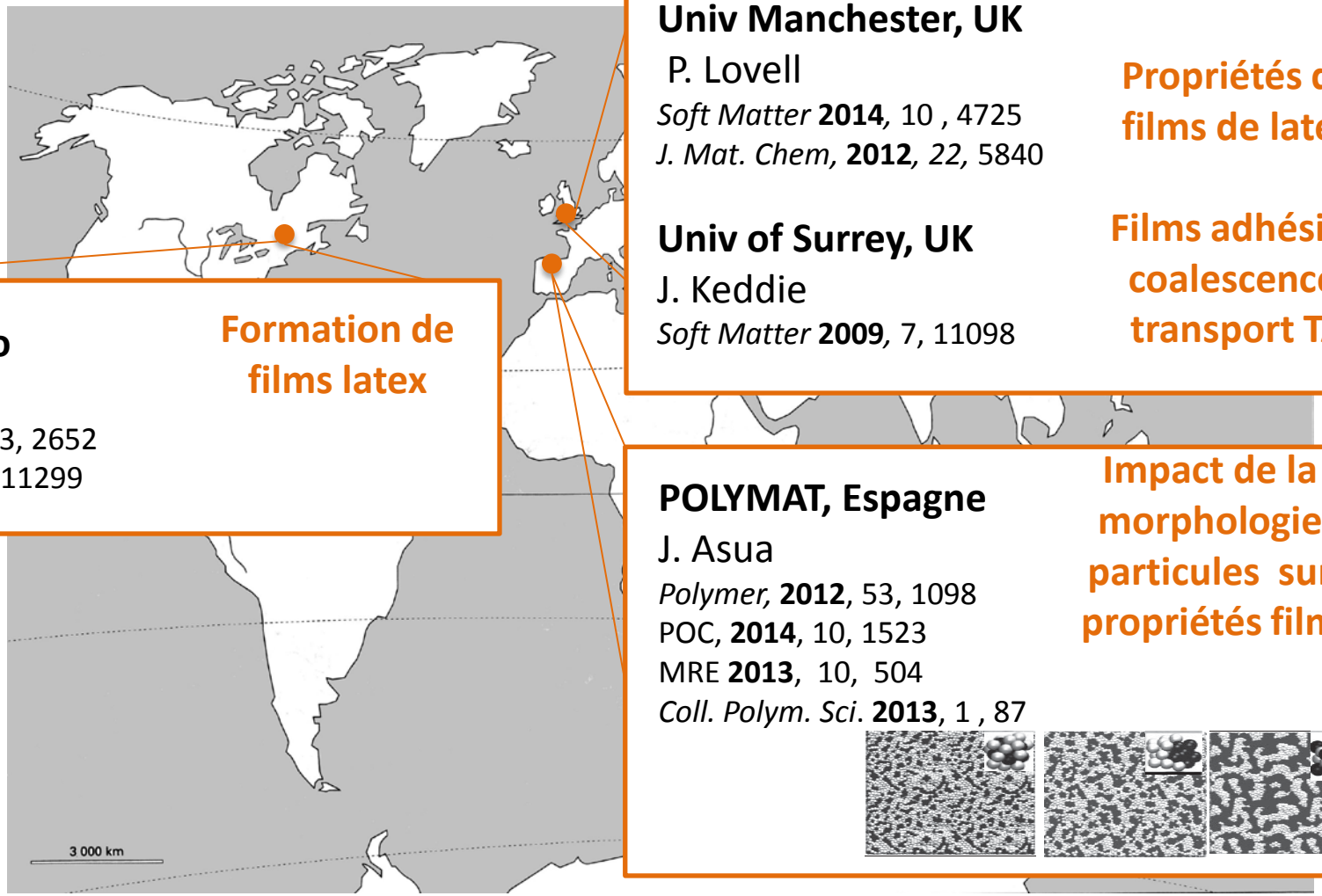
Macromol. Mater. Eng. **2013**, 6, 612

Propriétés rhéologiques, d'adhésion de films latex (hybrides, PISA…)

Polymérisation en milieu dispersé

Propriétés des films de latex

Les forces internationales



Univ Manchester, UK
P. Lovell
Soft Matter **2014**, 10 , 4725
J. Mat. Chem, **2012**, *22*, 5840

Univ of Surrey, UK
J. Keddie
Soft Matter **2009**, 7, 11098

Propriétés de films de latex

Films adhésifs, coalescence, transport TA

Univ Toronto
M. Winnik
Polymer **2012**, 53, 2652
JACS **2011**, 133, 11299

Formation de films latex

POLYMAT, Espagne
J. Asua
Polymer, **2012**, 53, 1098
POC, **2014**, 10, 1523
MRE **2013**, 10, 504
Coll. Polym. Sci. **2013**, 1 , 87

Impact de la morphologie particules sur propriétés film

BILAN Chimie Polymère Milieux Dispersés

- Domaine bien représenté en France
- Domaines bien installés: synthèse de colloïdes fonctionnels/hybrides

par polymérisation en émulsion, miniémulsion, dispersion, précipitation (phase aqueuse et organique)

- Tendances:
  - vers des particules anisotropes

Contrôle polymérisation

Propriétés des dispersions innovantes

Stabilisation émulsions Pickering

BILAN Chimie Polymère Milieux Dispersés

• Domaine bien représenté en France

•Domaines bien installés: synthèse de colloïdes fonctionnels/hybrides

par polymérisation en émulsion, miniémulsion, dispersion, précipitation (phase aqueuse et organique)

• Tendances:

- vers des particules anisotropes

Contrôle polymérisation

Propriétés des dispersions innovantes

Stabilisation émulsions Pickering

• Communauté ⇔ workshop « Club Emulsion » depuis 31 ans 1 fois/an (industriels/académiques)

• Nombreux partenariats: Producteurs de latex (synthèse, procédé) / utilisateurs de latex, stabilisants (adhésifs , cosmétiques, emballage…)

Manque un maillon ? producteurs de nouveaux polymères pour formulations innovantes à faible tonnage .

Point de vue sur la situation en France
Chimie des milieux dispersés

Forces

- Compétences historiques en chimie des milieux dispersés et variées
- Piliers nationaux leaders dans la PRC en milieu dispersé
- Domaine de recherche en lien avec de nombreux domaines d'applications ⇔ innovation nécessaire pour atteindre de nouvelles performances, nouveaux matériaux

Faiblesses

- Pas suffisamment de pluridisciplinarité
- Ralentissement des investissements à long terme initiés par les industriels de la chimie en milieu dispersé

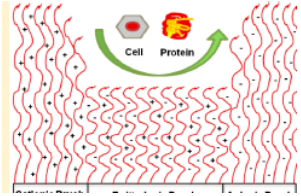
Opportunités

- Maîtrise de la PRC offre des opportunités pour des matériaux multifonctionnels, multi-échelle, composites
- Défis de la chimie verte (+ REACH): synthèse directe en milieu aqueux (procédés sans solvant), matériaux biosourcés, absence métaux toxiques
- Développement d'autres méthodes que radicalaire
- Meilleure interaction entre chimie/physico-chimie (systèmes dynamiques)/Physique (propriétés colloïdes/films) et procédés pour atteindre une meilleure compréhension

Menaces

- Départ d'un leader français du domaine
- Logique des appels à projets pas toujours en phase avec les défis de ce domaine

Fonctionnalisation de surfaces par chimie de greffage



Chimie de greffage de polymère

NB: voir aussi thème « Mise en forme des matériaux » pour greffage in-situ

2000

"Surface-initiated " controlled polymerization

Etude de la conformation des chaînes

Etude du contrôle de la polymérisation

Greffage de chaînes à conformation « stimuli-responsive » + zwitterionic

2010

Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications

Raphaël Barbey, Laurent Lavanant, Dusko Paripovic, Nicolas Schüwer, Caroline Sugnaux, Stefano Tugulu, and Harm-Anton Klok*

A. Klok et al. *Chem. Rev.* ***2009****, 109, 5437–5527*

Chimie de greffage de polymère

2010

"Surface-initiated " controlled polymerization

A. Klok et al. *Chem. Rev.* ***2009****, 109, 5437–5527*

- Greffage de chaînes de polymère sur différents substrats
  - ✓ Surfaces planes
  - ✓ Surface poreuses (Nid d'abeille, PHIPE, micro-canaux, silices mésoporeuses organisées)
  - ✓ Fibres naturelles (bois, cellulose)
  - ✓Argiles
  - ✓ Nanocellulose cristalline
  - ✓Graphène, Nanotubes de carbone
  - ✓ Latexes
  - ✓ NPs oxydes métalliques et métaux (TiO2, ZnO, Fe3O4, Au, Ag…)
  - ✓Diamant

2014

Chimie de greffage de polymère

2010

"Surface-initiated " controlled polymerization

A. Klok et al. *Chem. Rev.* ***2009****, 109, 5437–5527*

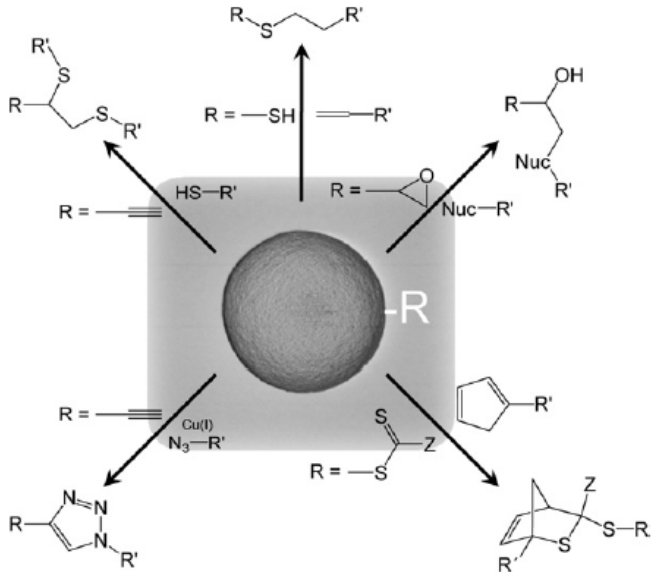
• Nouvelles chimies de couplage pour greffage de chaînes (contrôle spatial du greffage par photochimie) et modification chimiques de chaînes greffées

Orthogonal ligation to spherical polymeric microparticles: Modular approaches for surface tailoring

Anja S. Goldmann[a], Leonie Barner[b,1], Michael Kaupp[a], Andrew P. Vogt[a], Christopher Barner-Kowollik[a,*]

Prog. Polym. Sci. **2012**, 37, 975– 984

2014

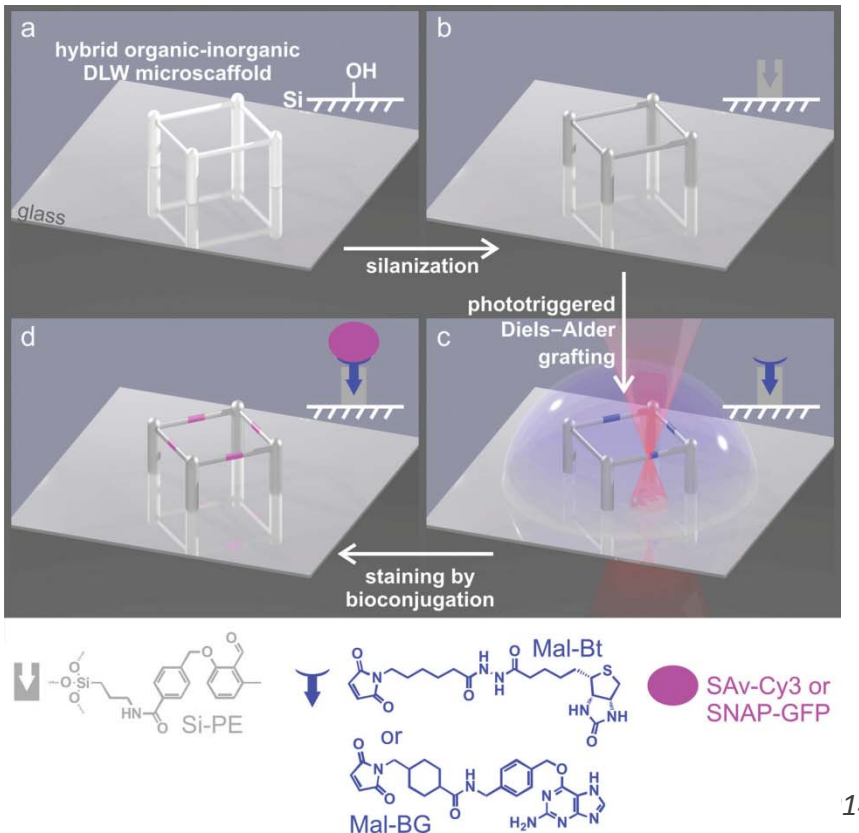


Chimie de greffage

2010

- Nouvelles chimies de couplage pour greffage de chaînes (contrôle spatial du greffage par photochimie) et modification chimiques de chaînes greffées
- Contrôle spatial du greffage sur matériaux 3D (cell biology, nanoelectronics)

G. Delaittre, C. Barner-Kowollik , M. Bastmeyer
Adv. Mater. **2013,** *25*, 6117



2014

Direct laser writing (DLW) =
multiphoton absorption
of photoresists, usually via a
two-photon polymerization process

Chimie de greffage

2010

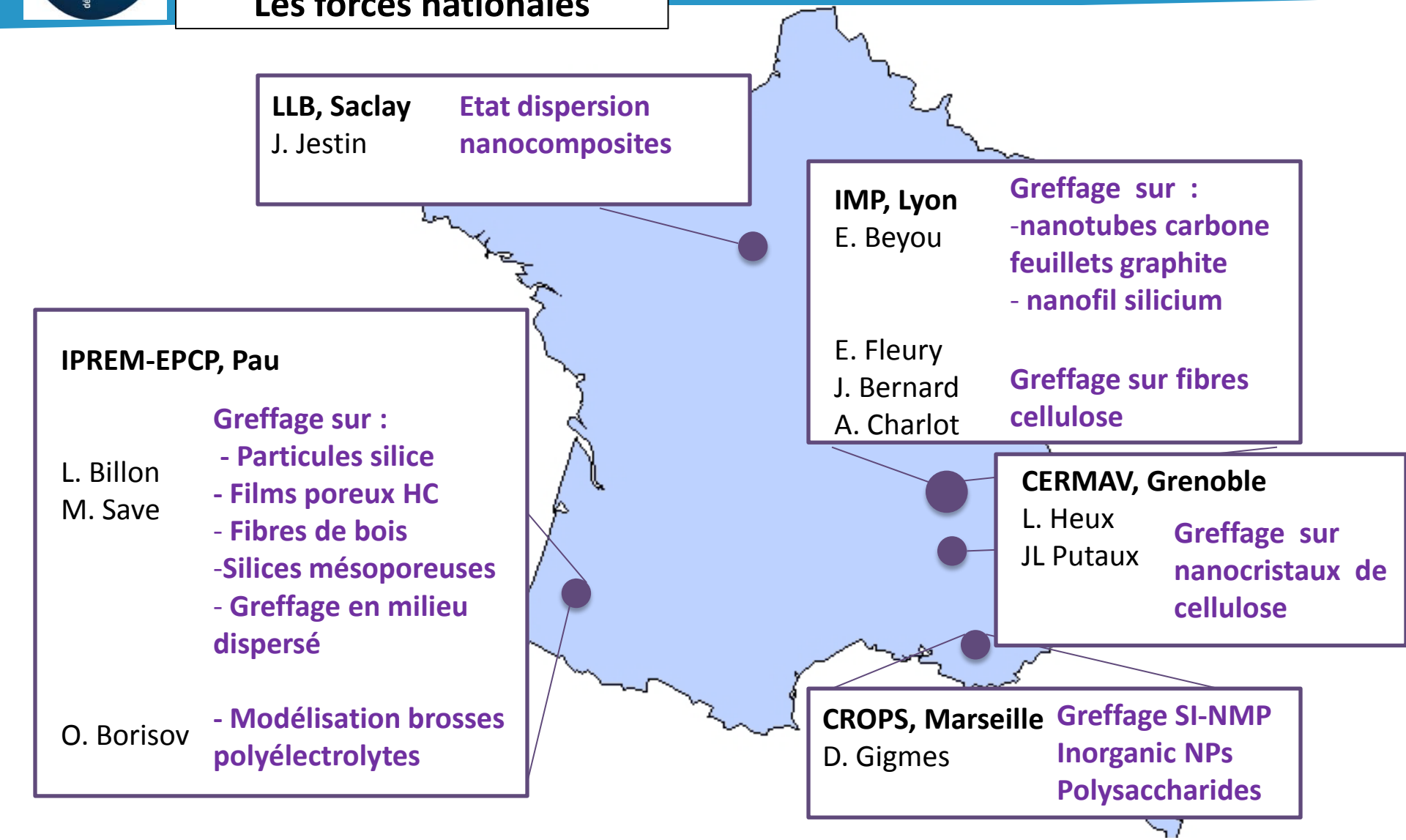
• Nouvelles chimies de couplage pour greffage de chaînes (contrôle spatial du greffage par photochimie) et modification chimiques de chaînes

• Propriétés de surface
(anti-fouling, antimicrobial, protein fouling, nanocomposites, MRI measurement, membranes/colloïdes poreux pour cut-off/relargage stimulable….)

2014

Chimie de greffage de polymère

Les forces nationales



LLB, Saclay
J. Jestin
Etat dispersion nanocomposites

IMP, Lyon
E. Beyou
Greffage sur :
-nanotubes carbone feuillets graphite
- nanofil silicium

E. Fleury
J. Bernard
A. Charlot
Greffage sur fibres cellulose

IPREM-EPCP, Pau

L. Billon
M. Save
Greffage sur :
- Particules silice
- Films poreux HC
- Fibres de bois
-Silices mésoporeuses
- Greffage en milieu dispersé

O. Borisov
- Modélisation brosses polyélectrolytes

CERMAV, Grenoble
L. Heux
JL Putaux
Greffage sur nanocristaux de cellulose

CROPS, Marseille
D. Gigmes
Greffage SI-NMP
Inorganic NPs
Polysaccharides

Innovation nationale « Chimie de greffage » moins dynamique par rapport à l'international ??

Chimie de greffage de polymère

Les forces internationales

Non exhaustif

E. Malmström
A. Carlmark
Suède
Greffage sur cellulose

S.P. Armes
Suisse
Greffage PRC
Polyzwitterionic

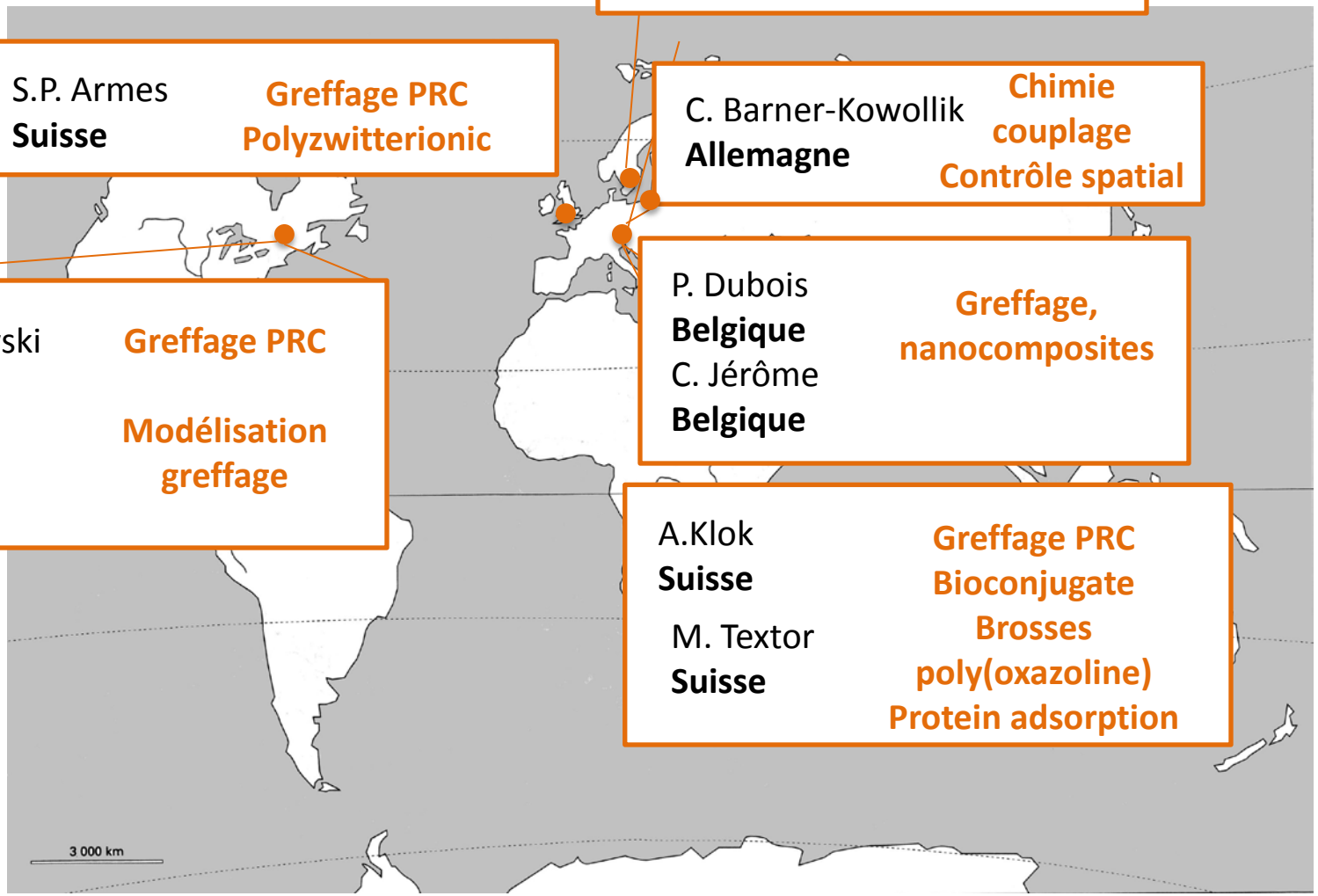
C. Barner-Kowollik
Allemagne
Chimie couplage
Contrôle spatial

K. Matyjaszewski
USA
Greffage PRC

J. Genzer
USA
Modélisation greffage

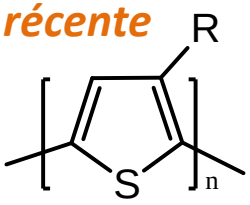
P. Dubois
Belgique
C. Jérôme
Belgique
Greffage, nanocomposites

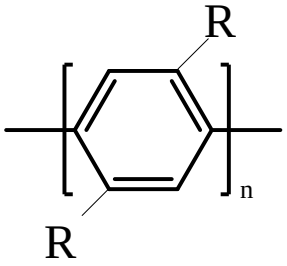
A.Klok
Suisse
M. Textor
Suisse
Greffage PRC
Bioconjugate
Brosses poly(oxazoline)
Protein adsorption

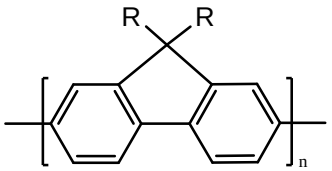


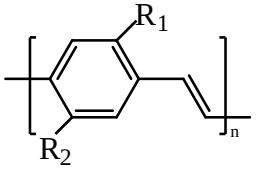
Greffage de polymère conjugué

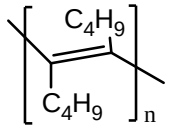
Activité récente

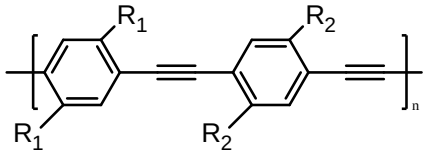










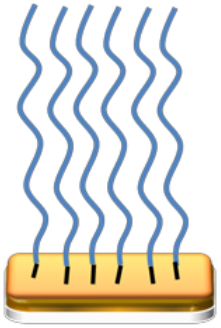


Développement de polymérisations contrôlées
telles que Kumada Catalyst Transfer Pol (KCTP)

→ Polymérisation en chaîne
→ « Grafting from et onto »

Polymérisation par étape
→ « Grafting through »

Substrate	Application



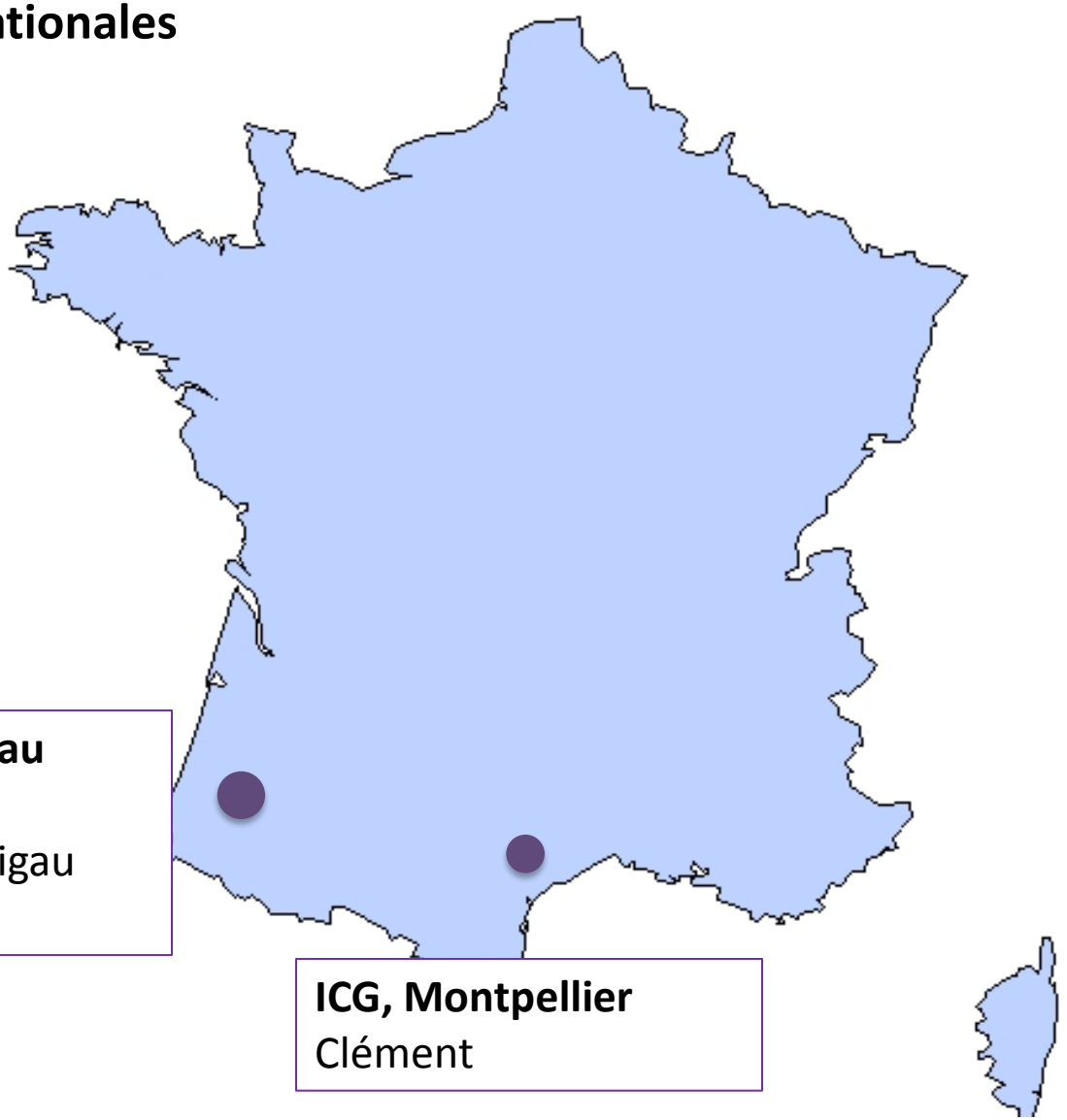
- Nanoparticles: Cadmium Selenium (**CdSe**), Cadmium Tellurium (**CdTe**), Zinc oxide (**ZnO**), Titanium oxide (**TiO_2**)
- Indium Tin oxide (**ITO**)
- Carbon materials : carbon nanotube (**CNT**), graphene, graphene oxide (**GO**)
- Nanoparticles : Gold (**Au**), Silicon oxide (**SiO_2**)

- **OPV**
  - Dye Synthesized Solar cells
  - Hybrid Solar Cells
  - Polymer Solar Cells
- **OLED**
- **Sensors**
- **Other electronic devices**

A. Bousquet, C. Dagron-Lartigau, L. Billon *et al. Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, 1847

Greffage de polymère conjugué

Les forces nationales

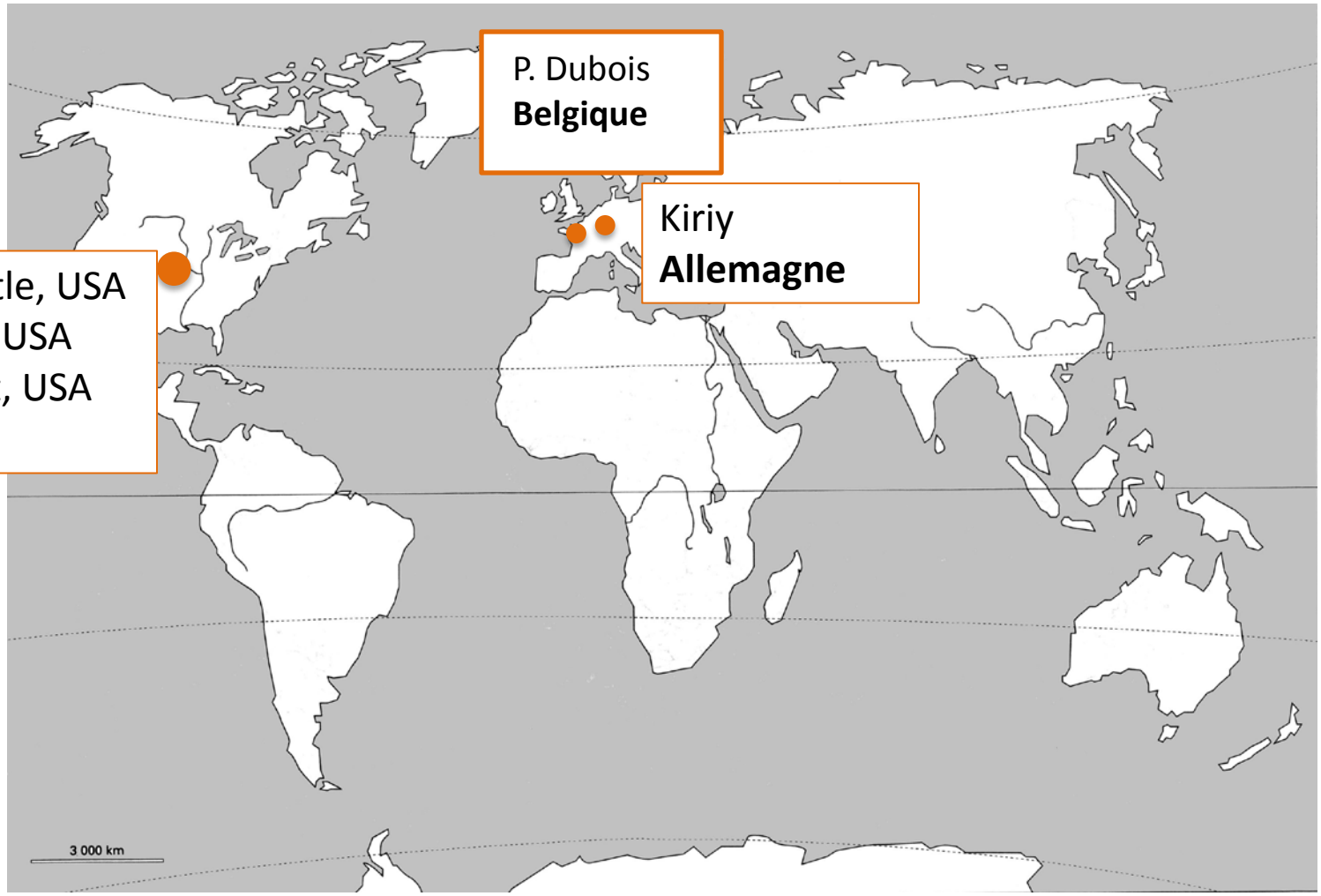


IPREM-EPCP Pau
A. Bousquet,
C. Dagron-Lartigau
L. Billon

ICG, Montpellier
Clément

Greffage de polymère conjugué

Les forces internationales



Luscombe, Seattle, USA
Locklin, Athens, USA
Carter, Amherst, USA
Lin, Ames, USA