HAL open science

Macromolécules, colloïdes & Nanoparticles aux Interfaces

Jean-Paul Chapel

To cite this version:

Jean-Paul Chapel. Macromolécules, colloïdes & Nanoparticles aux Interfaces. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. tel-00630951

HAL Id: tel-00630951

https://theses.hal.science/tel-00630951v1

Submitted on 11 Oct 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MACROMOLECULES ET NANOPARTICULES AUX INTERFACES

JEAN-PAUL CHAPEL

HDR

I. BIO EXPRESS 2

II. ACTIVITES SCIENTIFIQUES 3

II.1. Préambule 3
II.2. Macromolécules aux interfaces - LMPB 5
II.3. Nanoparticules en solutions aqueuses et aux interfaces - CFL 17
II.4. Polymer surface wrinkling 36

III. PROJET CRPP - SURFACES FONCTIONNELLES ASSEMBLEES 38

III.1. Croissance contrôlée de couches hybrides à partir d'une surface 39
III.2. Nanostructuration spontanée ou induite de films de polymères par un champ électrique. 41
III.3. Génération de "rides" submicrotructurées de rugosité et de permittivité électrique modulable et réversible. Application aux propriétés de mouillage et à l'optique. 43

IV. PRODUCTION SCIENTIFIQUE 45

IV.1. Articles 45
IV.2. Video 48
IV.3. Chapitres de livre 49
IV.4. Brevets 49
IV.5. Communications 49

V. ENCADREMENT, ENSEIGNEMENT, DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE, CONTRATS . 55

V.1. Encadrements 55
V.2. Enseignements/Formations 57
V.3. Outreach et vulgarisation 57
V.4. Contrats 58

VI. ANIMATION SCIENTIFIQUE ET MANAGEMENT DE LA RECHERCHE 59

VII. EN BREF 61

I. BIO EXPRESS

JEAN-PAUL CHAPEL, PH.D chapel@crpp-bordeaux.cnrs.fr – 05 56 84 56 73

Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) - UPR CNRS 8641 – Université de Bordeaux. 115 Av. Schweitzer, 33600 Pessac, France.

- Entré @CNRS comme CR2 - Octobre 1994.
- Promu CR1 en septembre 1998
- HDR soutenance Avril 2011
- @CRPP depuis janvier 2009 dans le domaine des polymères and des colloïdes aux surfaces & interfaces
- Responsable de l'équipe : Surface Fonctionnelles Assemblées *(SFA)*

Multiscale functional surfaces with tunable and "real time" switchable properties thru nanoparticles and/or macromolecules assembly in bulk and at interface: process development, structure investigation and property evaluation.

- Auteur et co-auteur de 62 publications, 9 brevets & 3 chapitres de livre

EDUCATION

- **Magistère** de Physique, Université Joseph Fourier (Grenoble) - Juin 1988
- **DEA** de physique théorique, Ecole Normale Supérieure (Paris) - Juin 1989
- ***Doctorat***: Laboratoire de Physique Statistique (LPS) Ecole Normale Supérieure (Paris): *Short range forces between soft amphiphilic bilayers and between hard mineral surfaces* - Octobre 1993. Directeur de thèse : Eric Perez

EXPERIENCES PROFESSIONENELLES ANTERIEURES

♦ ***Postdoc*** (Jan. 92 - Sept. 93)***:*** National Institute of Standards and Technology (NIST-Washington DC, US) en collaboration avec Rhône-Poulenc (VSNA): *Short range forces between silica surfaces in aqueous.* Encadrants: Roger Horn (NIST).

♦ ***ATER*** en physique statistique (Sept 93 - 94): Université Pierre and Marie Curie (P6), Paris.
♦ **Chercheur CNRS** @*Ingénierie des Matériaux Polymères* UMR CNRS 5223. Université de Lyon I/INSA (Oct.94 - Sept 04), Villeurbanne (France).
♦ **Chercheur CNRS** @*Complex Fluid lab* (USA), Unité mixte internationale CNRS/Rhodia/Princeton puis Upenn - UMI 3254 (Sept. 04 - Dec. 08).

- ***Chercheur invité*** @Princeton Institute for the Science and Technology of Materials (PRISM), Princeton University, NJ - Oct.04 - Oct 06.
- ***Chercheur invité*** @Materials Research Science and Engineering Center (MRSEC) at PENN, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA - Jul 07- Dec 09.

II.1. PREAMBULE

A l'issu d'un DEA de physique théorique, j'ai effectué une thèse de doctorat au sein du *laboratoire de physique statistique* (LPS) de l'ENS à Paris et plus tard au *National Institute of standards and Technology* (NIST) à Washington DC. Il s'agissait de mieux comprendre l'origine des forces à très courtes portées entre surfaces organiques *et* inorganiques plongées dans une solution aqueuse. Nous avons utilisé pour ce travail essentiellement expérimental un appareil à force de surface (SFA) avec lequel nous avons pu quantifier ce type de forces entre bicouches "molles" de molécules amphiphiles (déposées sur du mica) et entre surfaces "dures" de silice (soufflées pour l'occasion comme un maître verrier). Ce travail a été soutenu au LPS en octobre 1993 au retour de mon premier séjour aux USA. J'ai obtenu dans la foulée un poste d'ATER à l'université Pierre et Marie Curie jusqu'à mon entrée au CNRS en octobre 1994 au sein du *Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux - LMPB* (une des 3 branches de l'UMR 5223 *Ingénierie des Matériaux Polymères*) sur le campus de l'université Claude Bernard - Lyon 1 à Villeurbanne.

A une mobilité géographique, j'y associais une mobilité thématique. De la physique de la matière molle je plongeais dans l'univers inconnu de la science des polymères. Après une période d'observation et de réflexion, je démarrais une thématique de recherche nouvelle autour de l'étude et de l'élaboration de surfaces macromoléculaires stimulables et/ou fonctionnelles modèles en essayant de relier l`aspect moléculaire (structure, conformation..) avec certaines propriétés, parfois singulière de ces systèmes de basses dimensionnalités (couches minces, confinement, monocouches…). Cette recherche de base était développée au sein d`une unité possédant une approche globale en science des matériaux polymères : de la chimie macromoléculaire aux frontières de la physique des polymères au travers de la mise en œuvre. J'ai eu la responsabilité de gérer cette thématique jusqu'à mon départ de l'unité.

Après une dizaine d`années très agréables passées à Lyon, je décidais d'élargir mes compétences en effectuant, en septembre 2004, une nouvelle mobilité en rejoignant le *Complex Fluid Laboratory*. Ce laboratoire, situé sur la côte est des Etats-Unis est une structure mixte entre le CNRS et l'entreprise Rhodia (Inc.) en partenariat avec l'université de Princeton (NJ) depuis 1996. En intégrant le CFL je passais de l`approche *matériau fondu et solutions de macromolécules en solvant organique* à une thématique centrée sur *la physico-chimie des solutions aqueuses de polymères et la science des colloïdes*. Avec comme idée centrale de trouver des synergies entre les objets *macromoléculaires* et *inorganiques* issus du savoir faire *Rhodia* (polymères, copolymères, surfactants, nanoparticules etc.…) avec les interfaces fluides et solides. J'y ai notamment approfondi les *techniques de diffusion* (lumière, X et neutron), expérimenté le *pragmatisme anglo-saxons* en matière de recherche, *l'impératif industriel* et la fonction de *"directeur adjoint"* CNRS*!* Durant ces 4 années et demie j'ai pu développer une recherche à l'interface entre le monde académique et le monde industriel. En m'inspirant de problématiques concrètes, j'ai poursuivi des recherches fondamentales en liaisons étroites avec la partie R&D de l'unité mixte et au delà des laboratoires d'application de la société Rhodia. La production scientifique qui oscillait entre brevets et publications reflète bien ce positionnement *de copolymères à blocs* en parfait accord avec la philosophie de ce type de structure. Le positionnement géographique unique de cette unité m'a également permis de tisser des liens avec des groupes universitaires travaillant dans le domaine de la matière molle. En particulier, les groupes de P Chaikin (Princeton /NYU), R Colby (Penn state) et A Yodh et Shu Yang (UPenn). Du coté français, j'ai développé une collaboration étroite et fructueuse avec le groupe de J.-F. Berret (un ex CFL) du laboratoire *Matière et Systèmes Complexe*s (MSC) à l'université Diderot à Paris (P7).

Durant mes deux dernières années au CFL, nous avons travaillé J.-C. Castaing (manager Rhodia de l'unité mixte) et moi-même sur les contours administratifs et scientifiques de la nouvelle unité internationale (UMI) entre le CNRS, Rhodia et l'Université de Pennsylvanie qui a pris le relais du CFL au 1 Janvier 2009….

L'idée même de ce type de structure internationale est de favoriser la circulation des hommes et des idées, rien de pérenne. Au terme de ces années *d'épanouissement* scientifique, personnel et familial, je retournais en France dans un nouveau laboratoire pour y retrouver la physique de la matière molle enrichi des mes expériences en science des polymères et en physico-chimie des solutions mixtes nanoparticules/macromolécules. En Janvier 2009, je rejoignais le groupe *nanotribologie* du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), une unité propre du CNRS sur le campus de l'université de Bordeaux à Pessac. Cette équipe (C. Drummond & Ph. Richetti) s'intéressait aux interactions entre surfaces confinant un fluide complexes et plus particulièrement à leurs propriétés dynamiques sous cisaillement à l'aide d'un SFA - nanotribomètre. Mon arrivée a permis d'élargir cette thématique aux *surfaces fonctionnelles assemblées* (SFA) à partir de briques élémentaires nanométriques colloïdales. Cette approche à la fois fondamentale et applicative s'inscrit dans une démarche intégrée d'ingénierie de surfaces pour un meilleur contrôle des propriétés en approfondissant certains concepts afin de mieux contrôler à la fois la *mise en œuvre, la structure et la fonctionnalité statique et dynamique à l'échelle nano.* J'ai pris la responsabilité de cette équipe en janvier 2010.

Je tenais à remercier ici les nombreux collègues, étudiants et stagiaires avec qui j'ai pu travailler dans ces divers laboratoires. 3 étudiants me viennent à l'esprit plus particulièrement. Philippe Game, mon *"premier"* étudiant en thèse, au LMPB, qui a du combattre ses propres angoisses durant ces années d'apprentissage. Il est décédé peu de temps avant la fin de son doctorat….Carole Devaux, l'architecte des brosses de PS qui poussaient à partir d'une surface. Et plus récemment, Ling Qi, moteur des activités sur les couches hybrides nanoparticules/polyelectrolytes au CFL.

Depuis le début de mon activité de recherche, j'ai changé à plusieurs reprises de laboratoire & de thématique en gardant les *surfaces & interfaces* comme fil rouge de mon activité. Seule l'approche scientifique changeait : physique théorique, physique de la matière molle expérimentale, science des polymères et physico-chimie des solutions colloïdales. Je vais maintenant décrire succinctement ce cheminement aux travers de mes années au LMPB et au CFL. Dans une dernière partie, je parlerai des travaux plus récents démarrés au CRPP en les mettant en perspective avec le projet que je souhaite mener dans les années futures autour des *surfaces fonctionnelles assemblées.*

Durant mes années LMPB-IMP, laboratoire rattaché au département chimie du CNRS, je me suis intéressé aux problèmes liés aux surfaces et interfaces dans les systèmes polymères. La compréhension de la physique et de la chimie des interfaces est très importante car que nous percevons dans la vie de tous les jours leurs nombreux effets dus aux interactions localisées à ces interfaces. Physicien de la matière molle de formation, j'ai intégré petit à petit cet aspect chimique, indispensable si l'on veut *comprendre* en profondeur les phénomènes interfaciaux impliquant des macromolécules, *développer* des nouveaux systèmes et des outils d'analyse adéquats et performants. J'ai donc très rapidement décidé de développer une thématique de recherche originale consacrée exclusivement aux surfaces et interfaces (ou surfaces internes) dans les matériaux polymères. Cette approche venait compléter le spectre scientifique de l'IMP qui développait à l'époque une recherche de base sur les matériaux polymères avec une approche globale qui allait de la chimie organique et macromoléculaires aux frontières de la physique (et de la biologie) au travers de la mise en œuvre. Cette activité transverse que j'ai *poussée* au sein de l'IMP m'a permis de développer de nombreuses collaborations *académiques et industrielles* en essayant à chaque fois de créer des passerelles entre physique fondamentale et chimie au travers de la physico-chimie. De manière plus générale je me suis intéressé à la ***structure, l'organisation et la fonctionnalité*** d'interfaces macromoléculaires en y associant à chaque fois la notion d'outils, de concept & d'objet :

- Développement de nouveaux outils d'analyse et de mise en œuvre afin de mieux comprendre et sonder les phénomènes interfaciaux.
- Etude de la structure et de l'organisation des surfaces et interfaces de systèmes macromoléculaires en intégrant à chaque fois aux cotés des propriétés physiques et physico-chimique l'aspect chimique.
- Création, modification, fonctionnalisation de surfaces et interfaces de matériaux à base de polymères.

II.2.1. Développement d'outils de modélisation et d'analyse des surfaces & interfaces

Divers types d'outils ont du être développés afin de permettre la création de surfaces contrôlées (outils de synthèse), de posséder des moyens d'investigation (outils d'analyse) et de compréhension (outils de modélisation) des phénomènes de surface.

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a démontré sa potentialité dans le domaine de l'ingénierie macromoléculaire et de l'élaboration de matériaux à architecture et propriétés spécifiques. A la fin des années 1990, le transfert de ces nouvelles méthodes en surface a montré que la polymérisation radicalaire contrôlée constituait une voie très prometteuse pour le greffage de polymères ou de films minces et l'obtention de nouvelles structures jusqu'alors inaccessibles. Compte-tenu de l'expérience du laboratoire (*Ph. Chaumont & E. Beyou*) dans le domaine de la PRC en volume, nous l'avons développée comme outil de création, modification et fonctionnalisation de surfaces et/ou d'interfaces. Le système modèle choisi a permis une croissance de chaînes de PS à partir de surfaces planes et macroscopiques de silice selon un processus PRC par terminaison réversible à l'aide d'un amorceur alkoxyamine (TEMPO). L'étude de la PRC en surface a nécessité le choix d'une méthode de greffage dite *grafting from* avec dépôt des amorceurs par la technique de Langmuir-Blodgett Réactif (LBR) et la mise en place d'un protocole adéquat (synthèse d'amorceurs bi-fonctionnels, protocole de polymérisation, caractérisations adaptées aux surfaces et couches minces).

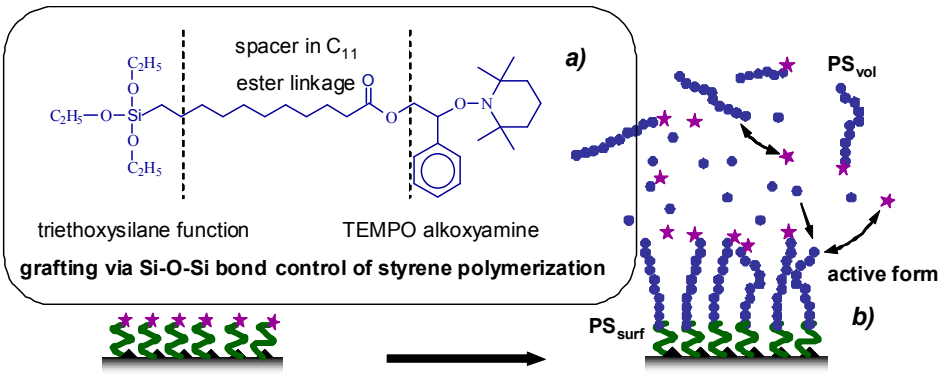


Figure 1. *Représentation schématique de la PRC en surface. a) Structure de l'amorceur bi-fonctionnel. b) Dépôt d'une monocouche chemisorbée de densité variable sur une surface de modèle silice suivi d'une croissance des chaines macromoléculaires par l'intermédiaire de TEMPO contrôlant l'équilibre entre forme active et dormante.*

Cette méthode a par la suite été adaptée comme technique de greffage de polymères *vivants* pour la fonctionnalisation de nano-outils (pointes AFM). Cette microscopie AFM à sonde locale étendue à la mesure des forces entre une pointe et la surface d'étude a été développée au préalable sur des surfaces modèles de polyuréthanes contenant des additifs tensioactifs réactifs introduits en très faible quantité lors de la synthèse et susceptibles de se réorienter en fonction du milieu adjacent. Trois méthodologies différentes et complémentaires ont été développées en s'appuyant sur cette technique:

i) L'organisation de surface a été étudiée grâce au contraste chimique généré par une pointe d'AFM modifiée chimiquement (CH_3, NH_2, CF_3…) (*Figure 3*) en utilisant la chimie des silanes (R-Si(X)3) ou des thiols (R'-SH) et des techniques de dépôts en solution ou par Langmuir-Blodgett (LB) réactifs en 2 dimensions (*Figure 2*).

ii) Les phénomènes de relaxation d'extrême surface ont été abordés en comparant les mesures obtenues de *forces de friction vs. vitesse* avec des mesures classiques de viscoélasticité volumique (DMA).

iii) L'élasticité de surface a été analysée par des mesures *d'indentation* (pénétration vs. charge) en utilisant la zone (de pseudo) linéarité des courbes de force réalisées dans l'air avec une pointe non modifiée.

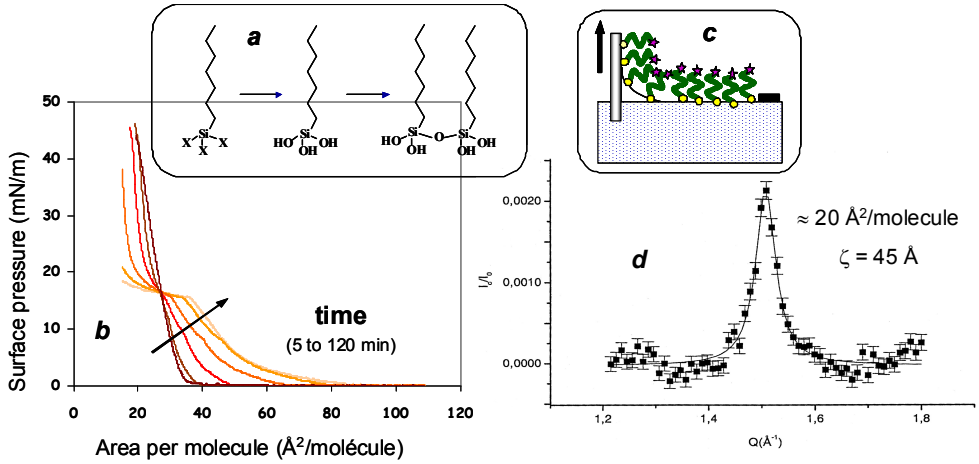


Figure 2. *Langmuir-Blodgett réactifs. a) Hydrolyse-condensation vs. t (disparition du plateau b)) d'amorceurs silanes à l'interface eau/air. (c) Suivi d'un dépôt sur une surface plane ou une pointe d'AFM. (d) Spectre GIXRD montrant une organisation hexagonale compacte d'une monocouche réactive déposée à haute pression (>30 mn/m).*

La nécessité d'une compréhension fine des mécanismes mis en jeu aux surfaces et aux interfaces a conduit l'UMR à développer des outils de modélisation comme la modélisation moléculaire à l'échelle atomistique. Celle-ci a été appliquée au cadre des mélanges polymère linéaire / système réactif (thermodurcissable) qui faisaient l'objet de nombreux travaux au sein de l'unité. La connaissance des propriétés de surface et des interactions développées permettent en effet à la fois une compréhension de la thermodynamique impliquée lors de la séparation de phase et en conséquences des morphologies résultantes mais aussi de revenir sur une chimie de polymérisation et/ou des conditions d'élaboration de ce type de mélanges de polymères.

Une attention particulière a été apportée pour mettre en parallèle des méthodologies expérimentales permettant de confronter modélisation moléculaire et caractéristiques des interfaces à la fois dans l'état fondu et à l'état solide : i) mesures de tension interfaciale en collaboration avec l'IPF Dresde ii) les interfaces planes modèles de mélanges de polymères thermoplastique(TP)/thermodurs (TS) et TP/TP couplée avec l'observation par AFM et MET dont les mécanismes de déformation et de fracture peuvent alors être analysés en faisant appel à la géométrie de double cantilever, développée avec H.R. Brown (*Figure 9*).

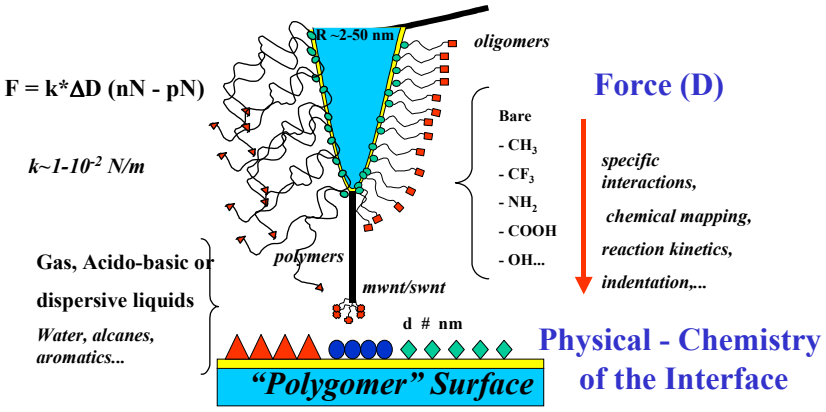


Figure 3. *Représentation schématique des mesures de force à l'aide d'une pointe d'AFM fonctionnalisée oligomères et/ou polymères pour l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces macromoléculaires.*

II.2.2. Relations entre structure moléculaire et/ou architecture/morphologie des surfaces & interfaces et leurs propriétés

II.2.2.1.Couches minces amorphes

Que deviennent en effet les propriétés volumiques d'un système lorsque ses dimensions chutent et que le caractère discret de la matière doit être pris en compte ? Que deviennent certaines propriétés d'un film mince de polymère lorsque son épaisseur approche une des longueurs caractéristiques du système (R_g, épaisseurs des lamelles…)? Afin de relier l'aspect moléculaire (conformations des chaînes) à ces propriétés macroscopiques caractéristiques telles que la transition vitreuse, la température de fusion et de cristallisation, notre démarche a consisté à utiliser aux cotés des couches physisorbées (*grafting onto*), des chaînes modèles chimiquement ancrées à la surface (*grafting from*) dont la masse molaire, l'isomolécularité et la densité de greffage sont contrôlées.

Depuis maintenant 15 ans, de très nombreuses études ont souligné le comportement singulier de ce type de système (chute ou augmentation notable de la Tg, coefficients d'expansion thermiques négatifs…). Ces observations portant à la fois sur la structure et la dynamique de ces films ont suscité un très vif intérêt en science des polymères. Bien que la littérature sur le sujet ne cesse de croître, aucun consensus n'a réellement été atteint sur des propriétés essentielles comme la dynamique des chaînes en milieu confiné. Les résultats publiés dans la littérature au sujet de la transition vitreuse par exemple sont souvent contradictoires et soulignent sans nul doute que certains paramètres n'ont pas encore été pris en compte ! Ces paramètres pourraient être liés aux modes de préparation (procédés et traitements thermiques). Dans ce contexte, il est vraisemblable que les conformations (*distordues)* des chaînes soient un des éléments clefs du problème. Dans le cas très répandu de films obtenus par spin-coating d'une solution diluée sur un substrat solide, les chaînes sont généralement contraintes. L'équilibre de ce genre de système est très difficile à atteindre du fait d'un risque très fort de *démouillage* ou de non relaxation de contraintes quelles que soient les échelles de temps impliquées.

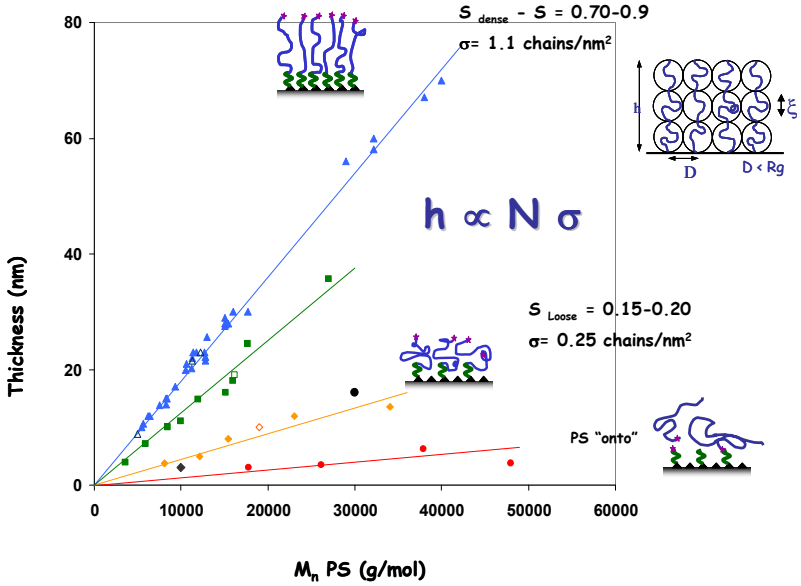


Figure 4. *Architecture typique de couches ultraminces de polymères ou copolymères avec les différents paramètres contrôlables obtenues sur support de silice. Variation de l'épaisseur (h) des couches "from" et "onto"(mesurée par ellipsomètrie dans l'air) en fonction de la masse molaire(M_n) (ou la longuer de la chaine N) et/ou de la densité de greffage (σ). Pour une masse molaire donnée, l'approche "from" (combinée avec une déposition LB des amorceurs de polymérisation qui module la densité latérale de greffage) est incomparablement plus efficace que toutes autres techniques de greffage pour produire des couches épaisses et denses.*

Nous avons donc développé une méthodologie de fabrication de couches ultra minces de polymères (PS) chimisorbées en associant un dépôt Langmuir-Blodgett « réactif » des amorceurs de polymérisation et une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (Nitroxyde Mediated Polymerization). Dans cette approche, où les chaînes poussent directement à partir de la surface (*grafting from*), les masses molaires (/épaisseurs) et l'isomolécularité sont contrôlables Il est ainsi possible de moduler la densité de greffage et d'obtenir des couches de polymères (PS) d'architecture macromoléculaire différente avec des épaisseurs variables. Ces brosses vérifient parfaitement les lois d'échelle du type $h = M_n * \sigma$ (*Figure 4*). On remarquera qu'il est impossible dans le cas de couches réalisées traditionnellement par la méthode de greffage « onto » d'obtenir des taux d'etirement des chaines S (épaisseur/longueur théorique de la chaine) aussi grands pour une masse molaire donnée. Pour illustrer certaines propriétés singulières de ces couches, on pourra citer une étude réalisée par

réflectivité de neutrons en solvant qui montre que le gonflement diminue bien pour une M_n donnée quand σ croit. Notamment, la fraction volumique initiale $\Phi_{gonflé}$ peut atteindre dans le cas d'un greffage très dense des valeurs très inhabituelles de 0.85 avec un profil compris entre marche d'escalier et parabole. Ces couches présentent donc une très faible capacité de gonflement en bon solvant, propriété singulière dans le domaine des brosses de polymères (*Figure 5*).

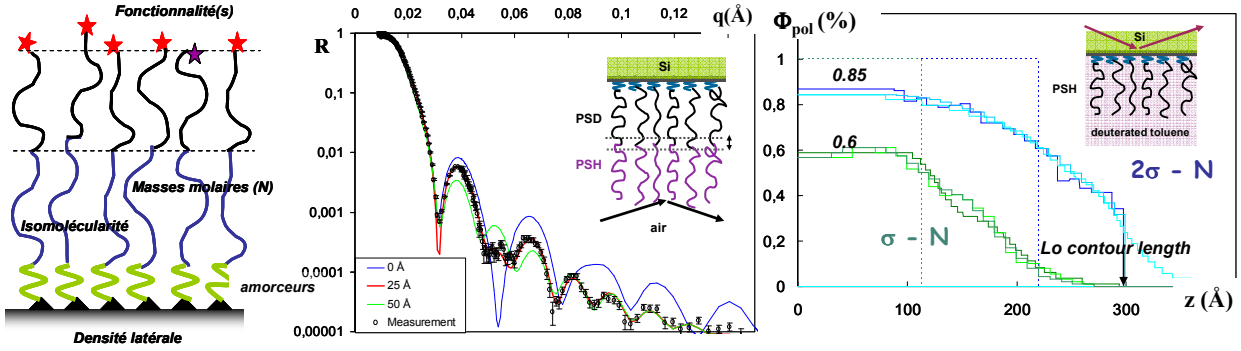


Figure 5. *(g) Divers contrôles offerts par la PRC en surface combinée avec le dépôt LB en surface. (m) Courbes de réflectivité mesurant la couche d'interdiffusion entre un copolymère à bloc PSH/PSD. Une interphase de seulement 2.5 nm souligne une activité et une croissance soutenue et très homogène des chaines ainsi qu'un réamorçage efficace. (d) Variation de la fraction volumique pour 2 brosses en bon solvant possédant une densité de greffage différente. Dans le cas des brosses très denses (> 1,0 chaine/nm²), la fraction volumique la plus élevé (0,85) jamais mesurée pour des chaînes de polymère conduit à une réduction significative de la capacité de gonflement de la couche et un écart notable par rapport aux lois d'échelle classiques sur ce type de brosses. Un résultat pas si surprenant que cela pour des fractions volumiques aussi élevées où les lois d'échelle applicables à des brosses semi-diluées non aucune raison d'être encore valides.*

Une couche chimisorbée de ce genre avec une très haute densité de greffage apparaît donc très différente (enchevêtrements, bouts de chaînes, densité …) d'une couche mince physisorbée déposée par spin-coating. Dans le contexte actuel du débat sur l'origine des variations de Tg en couche mince, il nous est apparu intéressant d'étudier ce phénomène sur des films minces présentant des architectures macromoléculaires (contrôlées) *radicalement* différentes. Le résultat indique clairement que la structure organisée d'une brosse même densément greffée présente une variation de la Tg identique à une structure plus désordonnée (enchevêtrée). Les courbes peuvent être ajustées à l'aide d'une fonction de type M-M dont les deux paramètres sont la Tg infinie (volume), mesurable par DSC, et ξ qui peut être assimilé à la longueur statistique d'un segment de PS (*Figure 6*). Le développement de la PRC de surface a donc permis d'étudier l'influence du confinement sur la polymérisation en surface. L'identification du rôle des paramètres influençant la polymérisation et la vérification de son caractère contrôlé ont été menées en parallèle. L'élaboration de films à densité variable et contrôlée a montré que l'étape de greffage des amorceurs est cruciale quant à l'évolution des propriétés. Des couches minces de polystyrène peuvent ainsi être formées avec un certain degré d'organisation et un très haut taux d'étirement des chaînes *à sec* vérifié par réflectivité de neutrons et diffraction des RX. Parmi les diverses propriétés spécifiques des chaînes à l'interface, la mobilité a été évaluée au travers de mesures de Tg, température dépendant en premier lieu de l'épaisseur du film et des caractéristiques propres au polymère considéré (Stretch, volume libre, ρ). La structure et l'arrangement des chaînes, facteurs contrôlés par la méthode de préparation, semblent susceptibles d'affecter la mobilité à l'interface.

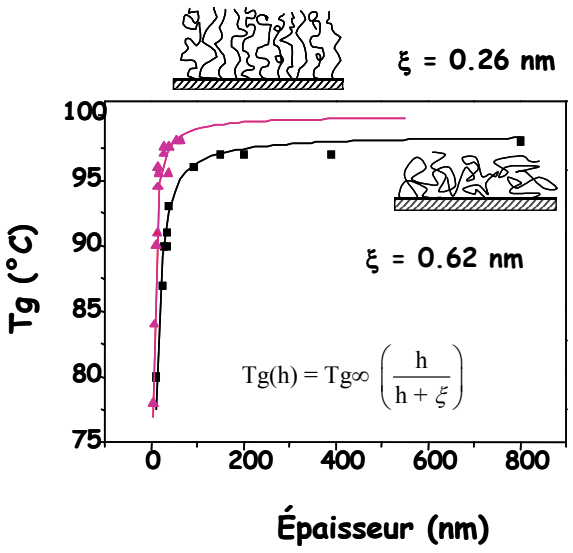


Figure 6. *Variation de la Tg en fonction de l'épaisseur (ou de la masse molaire) de films spin-coatés (physisorbés) classiquement et de brosses de PS (chimisorbées) préparées par la méthode de greffage précédente. Les mesures sont effectuées à l'air par ellipsométrie. Dans le cas des brosses, une épaisseur donnée peut être réalisée soit en faisant varier la densité de greffage* σ *pour un Mn donnée soit en changeant la masse molaire pour une densité* σ *constante.*

A l'issue de ce travail mené sur ces couches amorphes, nous nous sommes naturellement intéressés au phénomène de cristallisation/fusion de polymères semi-cristallins en couches minces ou en milieux confinés.

II.2.2.2.Couches semi-cristallines

Dans cette démarche, qui essaie de relier la conformation des chaînes à certaines propriétés des couches minces, il est également très intéressant d'étudier des transitions essentielles comme la fusion/ cristallisation dans les systèmes semi-cristallins. Si la mobilité est, comme nous venons de le voir, grandement affectée par la présence d'interfaces, le confinement doit également avoir un effet sur le phénomène de cristallisation dont une des longueurs caractéristiques est l'épaisseur d'une lamelle cristalline. Nous avons donc développé à cet effet à la fois une technique de mesure basée sur l'ellipsométrie et l'AFM et des structures en couche mince de poly-ε–caprolactone d'architectures également très différentes. Nous avons réalisé pour cela des couches :

i) physisorbées par simple spin-coating avec des polymères de masse molaire située de par et d'autre de la masse entre enchevêtrement de la PCL (6000 g/mol).

ii) chimisorbées par greffage « onto » de PCL terminée TEMPO (échange chimique) sur une surface préalablement recouverte d'amorceurs.

iii) chimisorbées par greffage *from :* des amorceurs bi-fonctionnels ont été déposés en utilisant un dépôt Langmuir-Blodgett (LB). Le contrôle de la pression appliquée durant le dépôt a permis de moduler la densité de greffage des amorceurs. La polymérisation par ouverture (anionique) de cycle de l'ε-caprolactone a ensuite été amorcée à partir de cette monocouche chimisorbée en y fixant l'amorceur (alcoolate d'aluminium) (en collaboration avec l'équipe du professeur R. Jérôme à Liège).

Les résultats indiquent clairement que les transitions du 1er ordre de cristallisation/fusion sont altérées par la présence des deux interfaces et donc de l'épaisseur de la couche (*Figure 7*). En regardant l'équation de Thomson- Gibbs qui relie la température de fusion à divers paramètres du système on s'aperçoit que cette chute pourrait provenir soit d'un amincissement des lamelles cristallines l (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nm) suite à une cristallisation en milieu confiné soit d'une augmentation de la composante entropique de l'énergie libre interfaciale amorphe/cristal σ_e qui conduirait à une cristallisation à plus basse température, soit des deux.

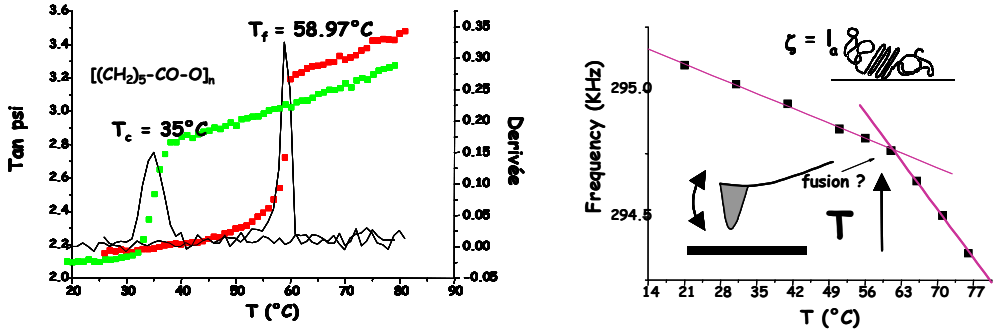


Figure 7. *Mesures expérimentales des transitions de fusion/cristallisation d'une couche mince (95 nm) de PCL physisorbée sur silice avec une rampe de température de 1°C/min (g) par ellipsométrie ou l'on distingue nettement "deux transitions" du 1er ordre analogues à celles observées par DSC (d) et par AFM, où la fréquence de résonance du levier est une fonction linéaire de la température. On définit la température de transition (exo ou endothermique) à l'endroit où il y a rupture de la pente.*

Dans la même idée, il est bien connu d'autre part que des phénomènes de surface interviennent lors de la mise en contact de systèmes réactifs et des polymères avec des surfaces solides perturbant ainsi largement la polymérisation ou la cristallisation de polymères depuis l'état fondu. Cet effet peut influencer certaines propriétés des matrices polymères dans des matériaux composites avec des renforts ou des charges, effets qui deviennent alors très important dans le cas des nanocomposites où la quantité de *surface de contact* polymère/charge est très grande. A la fois la nature chimique (interactions) et physique (géométrie, rugosité…) sont alors des paramètres essentiels. En s'appuyant sur des méthodologies d'étude comme l'AFL ou la rhéologie en régime statique et dynamique, les interactions polymère/nanocharge ont pu être étudiées. L'AFM en mode *imaging* a permis d'analyser la morphologie à l'échelle nanométrique résultant de la cristallisation de polyéthylène haute densité contre deux surfaces moléculairement planes d'HOPG et de mica (Coll. CNRS/PAN - Univ. Lodz) (*Figure 8*).

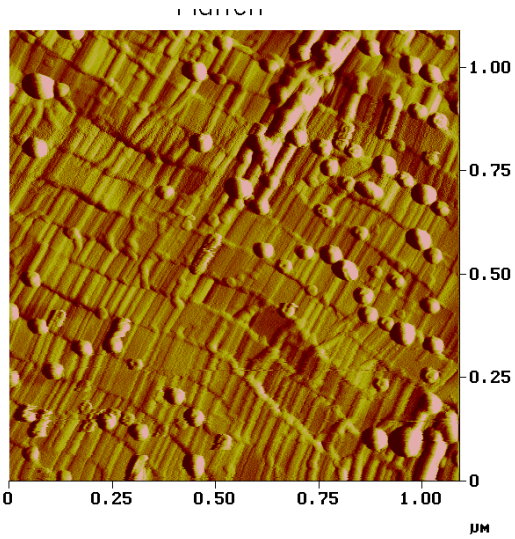


Figure 8*. Influence des conditions de cristallisation sur la morphologie de la couche de contact de polyéthylène haute densité (PEHD) cristallisé sur du graphite pyrolytique (HOPG). Des structures organisées en forme de stries et de rubans sont clairement visibles. L'influence observée des conditions de cristallisation (ie, la vitesse de refroidissement et recuit) suggère des chaînes polymère alignées parallèlement à la direction des stries avec une largeur des rubans représentant la largeur lamellaire. La taille de ces lamelles dans la couche de contact (60 et 80 nm pour des vitesses de refroidissement de 10 et 0.2degrees/min) est nettement plus grande que celle mesurée dans le volume (environ 26 nm). Ces résultats montrent l'importance cruciale de la nanostructure de surface du support (charge) sur l'organisation et la cristallisation épitaxiale des chaînes macromoléculaires.*

Le même type d'approche a également été appliquée aux surfaces de PP/POM cristallisées sous gradient de température et étendue par la suite à l'étude de l'adsorption et des conformations adoptées par des macromolécules sur surfaces de phyllosilicates (Mica) : Bovine Serum Albumine (BSA), chymotripsine, plasmides (ADN).

II.2.2.3.Interface polymère/charge dans un composite

Les matériaux composites sont généralement définis comme un assemblage intime d'au moins deux corps non miscibles à structures différentes dont les qualités individuelles se combinent et se complètent, en donnant un matériau hétérogène aux performances globales améliorées. Les propriétés finales des composites dépendent non seulement des propriétés intrinsèques des deux constituants de base, la fibre et la matrice par exemple, mais aussi des caractéristiques de la zone interfaciale qui constitue le point faible du système. Ainsi, des phénomènes de décohésion sous contrainte aux interfaces fibre/matrice, de délaminage ou encore de mauvaise tenue au vieillissement.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu à l'interface dans un composite, et plus généralement dans les multimatériaux, nous avons réalisé une modélisation de l'interface entre une polyoléfine et une surface de verre. Sur la base du concept de chaînes connectrices développé théoriquement par *De Gennes* pour des interfaces impliquant un élastomère réticulé, nous avons réalisé des assemblages plan-plan polyéthylène/silice où l'adhésion interfaciale peut être nettement augmentée par greffage sur le substrat inorganique de chaînes polymères, dites chaînes connectrices interpénétrant les chaînes "libres" du polymère en masse. En maîtrisant la synthèse des chaînes polymères greffables, des chaînes connectrices de même nature, c'est à dire possédant un caractère semi-cristallin, peuvent être préparées et une co-cristallisation de ces connecteurs avec les chaînes libres de la polyoléfine peut contribuer dans certains cas au renforcement de l'interface. L'adhésion PE/silice est alors contrôlée par des mécanismes et des propriétés purement interfaciales comme la diffusion des chaînes connectrices, leur masse et leur densité de greffage ou bien des propriétés massiques comme la cristallinité de la matrice.

Le greffage de chaînes organiques sur une surface de verre a été modélisé dans un premier temps en considérant le greffage d'organosilanes à chaînes courtes (de 4 à 30 carbones) sur une surface de silice (wafer de silicium ou silice nanométrique). Ces alkylchlorosilanes monofonctionnels ont été déposés en phase vapeur) et en solution afin d'étudier et d'optimiser ce type de greffage.

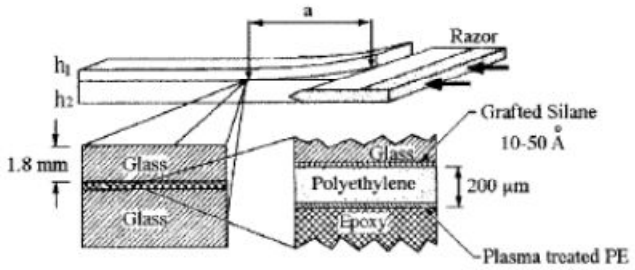


Figure 9*. Géométrie du test du clivage en coin (Asymmetric Double Cantilever Beam or ADCB).*

La mise au point d'une méthodologie rigoureuse de greffage et d'analyse développée sur le système modèle organosilane/verre nous a permis d'aborder l'étude et la caractérisation du greffage de polyoléfines fonctionnalisées. Des polyéthylènes et un copolymère polyéthylène/hexène ($\overline{M}_n$ de 1200 à 325 000g.mpl^{-1}) obtenus par catalyse homogène, fonctionnalisés (diméthyl) chlorosilane en fin de chaîne par hydrosilylation *(catalyseur de Speier, collaboration avec l 'UMR 140, R. Spitz, CPE, Lyon)* ont été utilisés. L'aptitude au greffage de ces PE fonctionnalisés silane est, comme cela a été démontré par RMN ^{29}Si CP/MAS, fortement dépendante de la masse molaire. A partir de caractérisations croisées en ellipsométrie, AFM et mouillage, la structure des monocouches greffées a pu être étudiée. Pour les faibles masses, la densité de greffage est importante et la structure est de type *brosse*. Lorsque la masse augmente, la structure évolue vers le type "*champignon* et pour les plus fortes masse (325 000 g.mol^{-1}), les chaînes greffées sont *étalées* sur la surface en piégeant de nombreux sites silanols. Ces résultats sont confirmés par analyse de l'hysteresis de mouillage. Par la suite, l'influence de la longueur des chaînes connectrices sur les propriétés d'adhésion d'assemblage verre/connecteurs/PE haute ou basse densité a été caractérisée par

le test de clivage en coin (test ADCB) nous permettant d'accéder à l'énergie de fracture de l'interface G_C (*Figure 9*). Cette étude montre que le renforcement de l'interface est fonction d'une part, de la masse et de la densité de greffage des connecteurs (organosilanes et polyéthylènes fonctionnalisés) et d'autre part, de la morphologie cristalline de la matrice (PE de haute ou basse densité). Les valeurs très importantes de G_C observées pour les fortes masses résultent d'une co-cristallisation des chaînes *libres* et *greffées* au voisinage de l'interface (diffraction de RX).

Cette modélisation de l'interface verre/PE a permis de définir les caractéristiques des chaînes connectrices requises (longueur, densité de greffage) afin d'améliorer l'adhérence dans systèmes composites verre/polyoléfines.

II.2.2.4.Interface polymère/polymère

Comme pour les surfaces polymères, les outils conceptuels et expérimentaux permettent alors de développer une compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués aux interfaces dans les matériaux polymères étudiés : matériaux composites, revêtements, etc. Afin de mieux mettre en évidence les interactions aux interfaces et leurs conséquences sur l'adhésion interfaciale sans faire appel à des analyses sur les mélanges résultants où la morphologie intervient, des interfaces modèles ont été mises en œuvre en associant divers couples de polymères. Cette méthodologie développée sur interfaces planes par étude de l'énergie de fracture de l'interface a permis de mettre en évidence sans ambiguïtés la formation de copolymères aux interfaces dans le cas de mélanges polymère thermoplastique/réseau tridimensionnel polyépoxyde par greffage par l'intermédiaire de fins de chaînes réactives (fins de chaînes phénol du PPE réagissant avec les fonctions époxy d'un système réactif époxy/amine).

La maîtrise à la fois des outils expérimentaux comme des tests d'adhérence et de la chimie ou physico-chimie des polymères couplée à leur élaboration permet alors de s'intéresser à diverses échelles à des systèmes adhérés plus complexes. Par exemple, les mécanismes microscopiques et macroscopiques d'adhésion et de collage de surfaces cellulosiques ont pu être clairement identifiés en réalisant des surfaces modèles de cellulose que l'on « complique » au fur et à mesure par l'ajout d'additifs (amidon…) pour tendre vers le matériau réel provenant le plus souvent de matières premières recyclées. Dans ce but des films de cellulose pure ont été élaborés à partir de solution de LiCl/DMAC et assemblés avec des adhésifs de type PVAC/PVOH, silicate ou dextrine.

II.2.2.5.Interface eau/air - Rhéologie 2D

Dans le but de mieux comprendre le comportement de systèmes macromoléculaires lors d'une sollicitation interfaciale nous avons développé des mesures rhéologiques à 2D associées à une balance de LB afin de pouvoir faire varier la densité surfacique (équivalent de la densité volumique pour un système 3D) de manière contrôlée (*coll. Pr. Ph. Cassagnau - LMPB*).

Les systèmes macromoléculaires (auto) organisés aux interfaces fluides ou solides à des échelles nanométriques sont l'objet d'un intérêt croissant, justifié tant par leur originalité scientifique que par la richesse et la diversité de leurs applications potentielles : couches minces de polymères ou de latex structurées sur un support, copolymères à l'interface entre deux systèmes immiscibles. Mais on peut aussi imaginer des interfaces plus complexes constituées de lipides, de protéines et autres glico-polymères présents à la surface de liposomes par exemple censés *mimer* des cellules biologiques réelles.

Les domaines touchés vont de la physique à la chimie en passant par la biologie. La physique et la physico-chimie de ce type d'interface sont souvent très éloignées de celles du volume. Des comportements très singuliers sont régulièrement observés. Nous avons donc décidé d'aborder ce domaine encore peu étudié et mal compris dans des laboratoires comme le notre : la "rhéologie 2D" de ce type d'assemblages macromoléculaires aux surfaces et interfaces fluides. En effet, la connaissance des comportements qui contrôlent la réponse de ce genre de système à une sollicitation mécanique permettrait de mieux comprendre certaines problématiques rencontrées en science des polymères. Le cas le plus simple de polymères proches d'une interface (*chute dimensionnelle* et présence d'une surface) conduit parfois à des comportements singuliers. Cette étape est nécessaire si l'on veut comprendre les systèmes volumiques plus complexes ayant les mêmes caractéristiques de confinement et d'anisotropie comme les copolymères ou les micelles ségrégées ou restreints aux interfaces. En outre, la connaissance du comportement rhéologique aux interfaces peut être un guide pour la mise œuvre contrôlée de ces structures sur supports solides (un peu comme les isothermes d'une balance de Langmuir nous renseigne sur la nature de la phase dans laquelle se trouve la monocouche). Dans notre système un anneau de Nouy sollicite par cisaillement un interface eau/air sur lequel sont déposées des (macro)molécules. Afin d' « organiser » cette structure bidimensionnelle nous avons associé au rhéomètre une petite balance de Langmuir. Il est ainsi possible de moduler l'état 2D de la monocouche et d'évaluer son influence sur le comportement rhéologique : mieux comprendre le devenir des interactions moléculaires (liaisons hydrogène, enchevêtrements physiques, réticulation) lors de la sollicitation dynamique des couches.

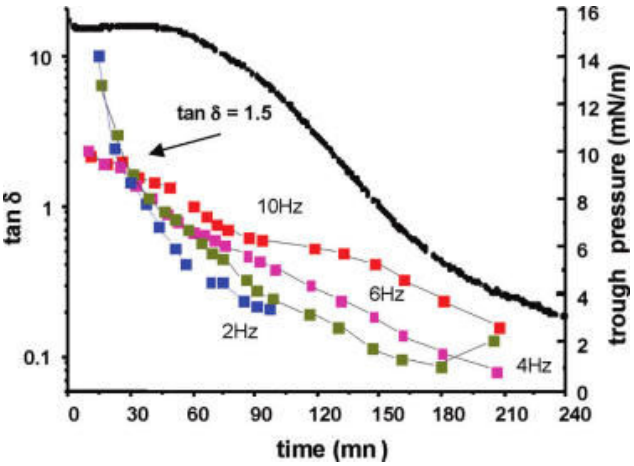


Figure 10. *Viscoélasticité d'une monocouche d'alkylsilanes réactifs à l'interface eau/air en fonction du temps. Echelle de gauche : Variation de l'angle de perte tan δ (rapport des modules visqueux et élastique G" et/G') en fonction du temps (chronotropie) à différentes fréquences). Le point de gel apparait à un temps ou toutes les fonctions silanols sont hydrolysées (voir Figure 2). Echelle de droite : saut de la pression latérale (changement d'aire) consécutif à la condensation des fonctions silanols (avec génération d'éthanol).*

Lors des premières études que nous avons menées sur l'organisation des amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée sur support solide à l'aide d'une balance de LB, seule l'hydrolyse des groupements ethoxy était quantifiable (*disparition du plateau de coexistence* voir *Figure 2*). La cinétique de polycondensation quant à elle restait obscure. Nous avons donc dans un premier temps essayé de suivre ce phénomène sur une molécule modèle par rhéologie interfaciale. Après une phase de mise au point assez fastidieuse, nous avons observé un comportement percolant à 2D. En effet, les modules élastiques et visqueux G' et G" augmentent bien avec le déroulement de la réaction d'hydrolyse-condensation à l'interface comme dans le cas de mesure volumique (*Figure 10*). Un point de gel à 2D a été mis en évidence dans le contexte de la théorie de la percolation et assimiler le point de gel où G"~ G' (point de croisement). L'exposant critique qui en ressort (0.63) est similaire aux prédictions théoriques et aux mesures expérimentales des systèmes 3D. Le réseau d'alkoxides polycondensées à l'interface possède une dimension fractale d_f = 1.17 indiquant clairement une structure ouverte du

réseau en accord avec une catalyse acide. En divisant la valeur de G' au plateau par l'épaisseur du film on obtient un pseudo module de cisaillement en 3D égal à 20 Mpa.

En parallèle des phénomènes chronotropiques observés sur les silanes, nous avons également regardé le comportement de copolymères de polyisobutylène ou polybutadiene / POE de part et d'autre de leur masse entre enchevêtrement *volumique* M_e. On remarque qu'aux faibles fréquences de cisaillement G" varie linéairement (Log-Log) avec w avec un coefficient de proportionnalité qui n'est autre que la viscosité Newtonienne η^*. Par contre seul le PBd de $M_n > M_e$ un plateau aux plus grandes fréquences provoqué par l'enchevêtrement des chaînes. Cette caractéristique se retrouve également sur le module de conservation G' qui croise et dépasse G" aux grands ω.

II.2.3. Création de surfaces & d'interfaces à partir de stratégies de chimie ou physico-chimie

Les outils développés et une compréhension fine des phénomènes de surface ont alors permis le développement d'une ingénierie des surfaces originale au sein du laboratoire ouvrant sur de nombreux domaines d'application : nanocomposites, sciences du vivant, etc.

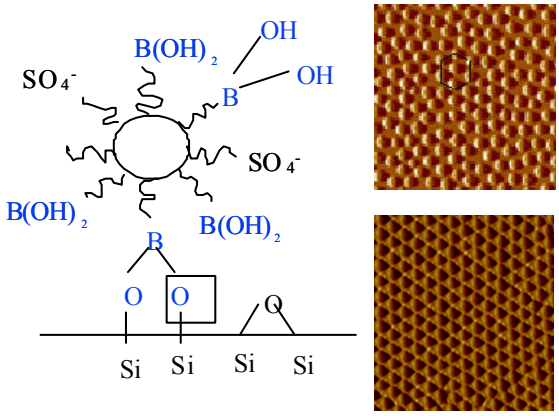


Figure 11. *Particules de latex hydrophiles thermosensibles fonctionnalisées (acide phényl boronique) et thermosensibles chimisorbées sur une surface plane. (b) Structure hexagonale non compacte à surface spécifique d'interaction maximisée réalisée en solution (adsorption contrôlée par la réaction) (b) hexagonale compacte par dépôt LB réalisé en dessus de la LCST (latex hydrophobe).*

Le contrôle de la création d'interactions spécifiques est également essentielle dans le cas de supports biologiques comme des particules colloïdales de polymères synthétiques qui possèdent une aire spécifique contrôlable et la capacité d'être fonctionnalisées en surface pour l'immobilisation de molécules biologiques, la réalisation de réactions chimiques (complexation, catalyse, etc) et la séparation après réaction (par filtration, centrifugation, etc). Des particules de latex hydrophiles fonctionnalisées et thermosensibles (LCST~60 °C), ont été synthétisées en collaboration avec C. Pichot (UMR BioMérieux) à partir de N-éthylméthacrylamide (NEMAM) par polymérisation radicalaire par précipitation en présence d'un réticulant hydrophobe (EGDMA) capable de complexer les molécules saccharidiques par interaction avec les fonctions cis-diols. Le processus d'adsorption (physisorption ou chimisorption) de ces particules de P-NEMAM a ainsi été étudié en fonction de divers paramètres (pH, force ionique, nature soit de la surface de silice (silanols ou amines), soit des particules (sulfates ou boronates), etc...) dans le but d'obtenir une organisation bidimensionnelle contrôlée (hexagonal non compact) à haute surface spécifique pour les tests de diagnostic (*Figure 11*).

Cette même approche consistant à préparer des surfaces contrôlées a été étendue à des substrats polymères pour créer des zones de réactivités différentes. Notre démarche a consisté à utiliser une polyoléfine dont la surface peut être activée de manière contrôlée par une modulation de la migration ou réorganisations des fonctions réactives (du volume vers la surface) par simple immersion dans un milieu adéquat et la possibilité de modifier les propriétés de cette surface par greffage chimique sur ces

fonctions (*Figure 12*). Ces systèmes peuvent alors être utilisés pour le transport des fluides dans des structures de type *"lab-on-a chip"* afin de répondre aux exigences imposées par le contact avec des molécules biologiques (polynucléotides, protéines, cellules).

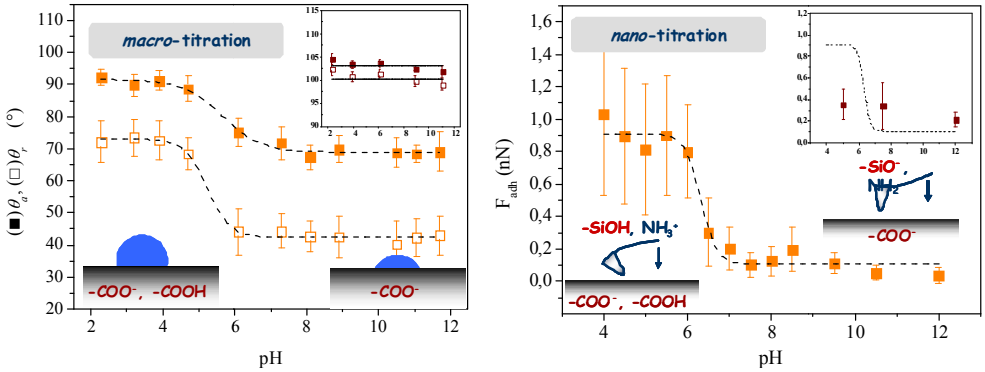


Figure 12*. Titration de surface à l'échelle macro et nano d'un polyéthylène fonctionnalisé en volume par un faible taux de fonctions anhydride maléique mise en œuvre par thermomoulage.(g) macro-tritration par mesure d'angles de contact à l'avancée et au recul à réalisée à différent pH (d) nano-titration par mesure de force AFM au recul (pull-out force). Insert : résultats sur une surface pure de PE.*

A partir d'une bonne connaissance des mécanismes impliqués aux interfaces et d'outils développés, des morphologies originales de polymères aux interfaces peuvent être alors générées conduisant à des méthodologies de conception de matériaux polymères non conventionnelles : polymères à gradient de morphologie, revêtements, etc.

Les mélanges de polymères thermoplastiques de haute Tg/réseau thermodurcissable en particulier polyépoxyde font également l'objet d'un grand nombre de travaux au sein de l'UMR. Des interfaces/interphases entre des polymères linéaires comme le poly(phénylène éther) ou le poly(éther imide) et des systèmes réactifs époxy-amine à divers taux de conversion et présentant des fenêtres de miscibilité différentes ont ainsi été générées. A partir de la connaissance des diagrammes de phase et de la thermodynamique de séparation de phases des divers systèmes considérés ainsi que des cinétiques de polycondensation et de diffusion, diverses morphologies d'interphases sur différentes échelles spatiales ont pu être générées : interfaces de profondeur inférieures à 20 nm lorsqu'il n'existe pas de miscibilité quelle que soit la conversion jusqu'à des interphases à morphologie graduelle sur des échelles de 200 à 400 µm lors de l'existence d'une fenêtre de miscibilité (*Figure 13*).

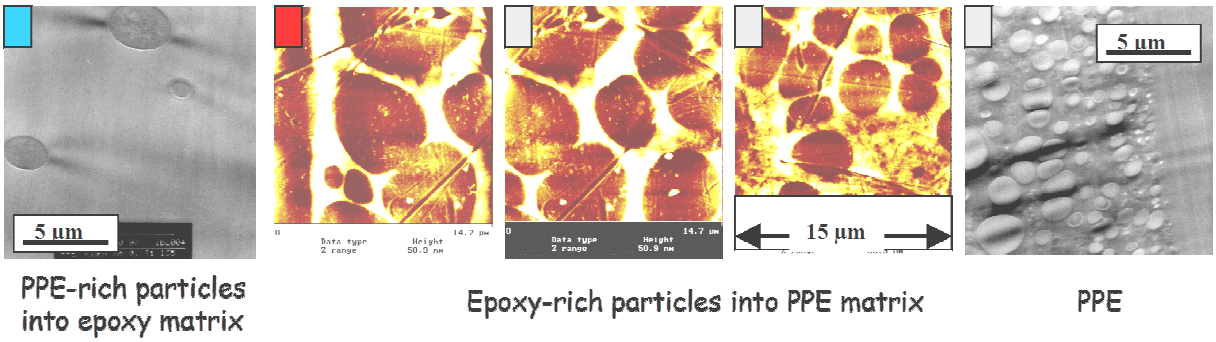


Figure 13. *Génération d'interphase à gradient de morphologie dans un système PPE/MCDEA-DGEBA (images TEM et AFM). A la composition critique une interface nette est générée avec de part et autre une structure co-continue résultant de la décomposition spinodale de volume.*

Ces recherches ont été menées aux USA. La suite du texte sera donc dans la langue d'Obama afin d'éviter toute distorsion de l'information…

The central question underlining the new scientific orientation of the Complex Fluid Lab (CFL) is the following: is it possible by using simple processing operations (dilution, drying, shear...) to direct and then freeze the structure of a complex colloidal system, and finally reach a metastable state, selected for the original properties it brings to the system?

The main idea is to combine the possibilities of preparation pathways and of self-assembly of colloidal systems, with an emphasis on processes of industrial interest and on exploration of properties that can lead to applications. Methods of growth of functional layers of colloidal particles, the rheology of soft glasses, and the behavior of colloidal clogs in porous media are example of experimental systems that enable to address many fundamental and practical questions within the field of physical-chemistry of metastable states.

The research performed in CFL aims to provide early answers to some of the new challenges that the industry of formulation and materials will face. As a first example, changes in regulations will lead to a decrease in the number of raw materials used to manufacture products designed to be used by consumers. An inevitable consequence of this change in the regulation will be the end of the systematic use of covalent chemistry to design additives with new properties, as this will mean sending to the marketplace products having an unknown impact on health and environment. Assembly by physical non-covalent bonds of chemicals that are individually better known and achieving a diversity of new macroscopical properties by changing the way they are processed will then become a preferred option.

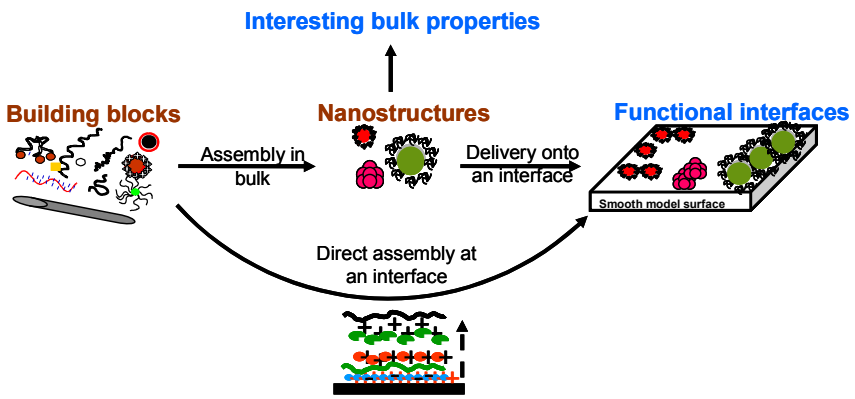


***Figure 14**. Schematic illustration of the bulk and interface approach.*

Another trend is the development of the so-called soft processes (in water and less energy) to design materials having a well controlled microstructure. The present state of the art makes it more likely that complex 3D microstructured materials will be manufactured by deposition of successive layers. Already flat panel displays organic photovoltaic cells and perhaps fuel cells are manufactured considering processes such as inkjet printing, screen printing or rollers. It is obvious the usage of those processes will take-off if we achieve a good control of the combination of self self-assembly and of the process.

In the following I will describe the approach I have been developing since during my CFL years around the "Directed assembly of Soft Matter". More specifically, we explored different possibilities of creating ***hybrid nanostructures via electrostatic assembly in aqueous medium in the bulk and at***

interfaces with a variety of elementary organic/inorganic building blocks coming from the *Rhodia* know-how, such as mineral nanoparticles and macromolecules (*Figure 14*). The fundamental physical aspects of the final structure have been studied, such as the aggregation mechanism, reversibility, impact of the formulation process on the final structure, and colloidal stability as well. In addition, more applied aspects have been evaluated, such as the use of the hybrid nanostructures to generate functional materials or interfaces, which plays a significant role in coating applications and display technologies, as well as in biology.

For interface functionalization, two approaches have been explored: i) Formation of nanostructures in the bulk then delivery by different means to an interface; ii) Direct assembly of different species directly at an interface under certain conditions. In the case of complexation between oxide nanoparticles and macromolecules, different combinations can be obtained depending on the polyelectrolyte/neutral length ratio, which involves mono-charged oligomers, charged-neutral diblock copolymers and homopolyelectrolytes (*Figure 15*).

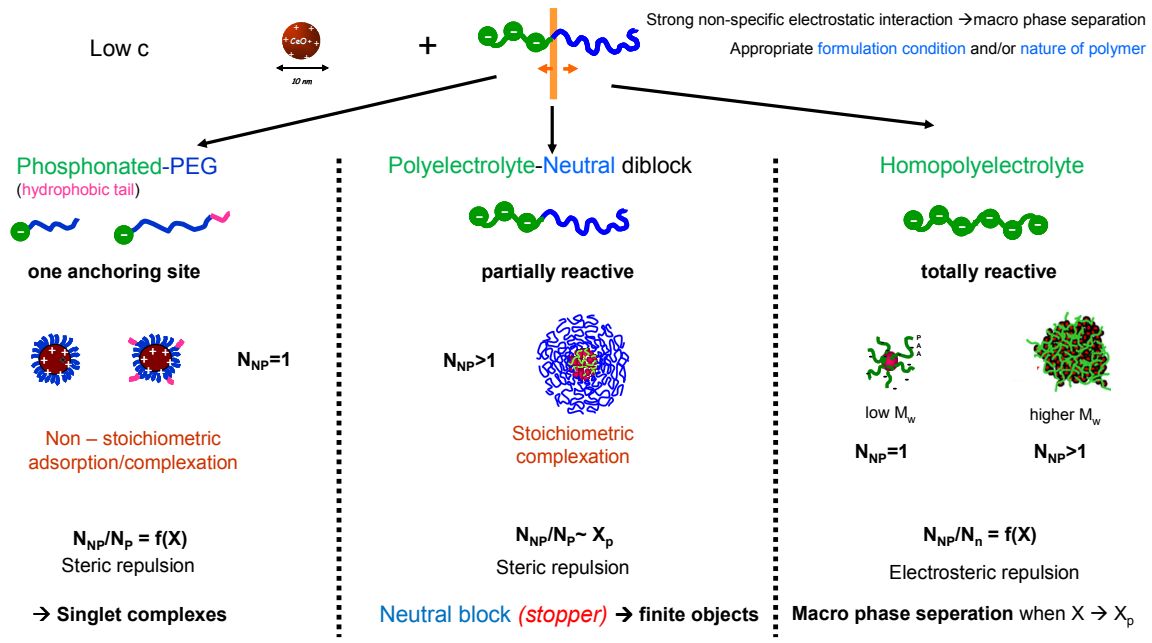


Figure 15*. Different complexation combinations between oxide nanoparticles and macromolecules of different polyelectrolyte/neutral length ratios.*

The junction between the charged part and the neutral part of the macromolecule can be considered as a movable cursor. When positioned on the left side, the macromolecule has only one charge, i.e. one anchoring site during the electrostatic complexation; if shifted in the middle, the macromolecule is a polyelectrolyte-neutral diblock copolymer; while on the right side, the macromolecule is a homopolyelectrolyte. The above charge status of a polyelectrolyte has been found to play an important role on the structure and stability of the final complexes.

I will highlight this approach starting from simple building-blocks to more complex hybrid systems:

i) Bare cerium oxide CeO_2 nanoparticles as a functionalizing agent to impart properties such as wetting, adhesion promoter, and optical contrast to a surface independently of physical-chemistry.

ii) Co-assembly between CeO_2 nanoparticles and tailored phosphonated-PEG oligomers, leading to the formation of stable singlet nanocolloids. The structure, stability and different bulky and interfacial properties were investigated.

iii) A further level of control is to make coacervate complexes, comprising several nanoparticles grouped together by adding long polyelectrolyte chains bearing an opposite charge. Co-assembly between cerium oxide nanoparticles and charged-neutral diblock copolymers was investigated. The formed hybrid core-shell coacervates were compared to their organic counterparts. Their structure, their delivery/construction to/at interface, as well as their organization/morphology are the different features investigated. A wide range of properties were derived from these structures and methods, such as anti-fouling, anti-UV, or hydrophilization of low energy surfaces.

iv) The concept of making controlled association with mineral and organic nanomaterial is extended to systems where one component has a large form factor. The dispersion/functionalization of high aspect ratio carbon nanotubes and their co-assembly with oxide nanoparticles to form hybrid nanomaterials with anticipated unique properties.

v) The mixture of polymers and mineral nanoparticles of opposite charge leads to out of equilibrium structures, for which the sequence of preparation matters. The role of the formulation pathway in electrostatic co-assembly system is investigated. The different formulation parameters (ionic strength, pH, concentration, mixing order, mixing speed, etc.) and their impact on the final structure, morphology and properties are investigated. The possibility of developing a large variety of morphologies (and thus different surface properties) from limited chemicals just by changing the formulation parameters was highlighted. The use of better-controlled processes (e.g. micromixer, microfluidics) to develop more reliable and efficient product was pinpointed as well.

vi) The control of the experimental conditions at the onset of co-assembly, allowed achieving a remarkable result: the growth of a heterostructured material directly from an interface whereas the mixture remains stable in the bulk. Those "surface grown materials" are different from the conventional layer-by-layer process. The growth kinetics of both organic and hybrid systems were studied and some possible mechanisms were put forward. This novel growth mechanism is currently under investigation at CRPP.

II.3.1. Inorganic nanoparticles as surface functional agents

Nanoceria tool box. Nanoceria particles (~10 nm) are cationic particles issued from the thermohydrolysis of an acidic solution of cerium-IV nitrate salt (Ce^{4+} $(NO_3^-)_4$) at high temperature (70° C), that results in the homogeneous precipitation of a cerium oxide nanoparticle pulp (CeO_2 $(HNO_3)_{0.5}$ $(H_2O)_4$). As synthesized, the cerium oxide nanosols are stabilized by combination of long range electrostatic forces and short range hydration interactions (including strongly bound or condensed nitrate ions).. People at CFL were working on the stabilization of cerium oxide sol since a few years. We decided to work on the controlled destabilization of the sol in a presence of a surface. The sol is naturally stable below pH<2. Beyond, it aggregates and eventually precipitates out (drop of the surface charge and release of the frozen nitrates leading to the inter-particular condensation of surface hydroxyl groups - *Figure 16*).

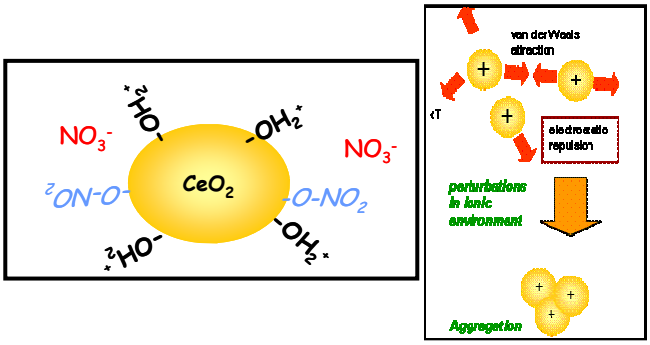


Figure 16. *Physical chemistry of bare cerium oxide nanoparticles. (L): at surface chemistry pH=1.5; (R) destabilization of bare cerium oxide nanoparticles upon increasing the pH or ionic strength.*

The substrate (silicon wafer, polymer surfaces like PS or PP) is dipped in a dilute ceria solution (0.01 %/w). After a few minutes the pH is raised followed by a rinsing stage with DI water. AFM pictures show the presence of a homogeneous CeO_2 monolayer independently of the surface nature (high or low surface energy). Contact angle measurements clearly show that the new surface is highly wettable (receding $\theta < 15°$) even in the case of very hydrophobic polymer surfaces like PS or PP. This very simple experiment was the starting point of the investigations we have led on the great potential of (ceria) nanoparticles and their macromolecular derivatives (hybrid complexes) in the field of surface or interface modification, functionalization or complexation. The main idea is to take benefit from the well known properties of ceria particles in catalysis (exhaust systems), anti-uv systems or microelectronic industries (chemical mechanical polishing) to target new applications (wetting, anti-fouling, adhesion promoter, encapsulating agents, optics…) (*Figure 17*).

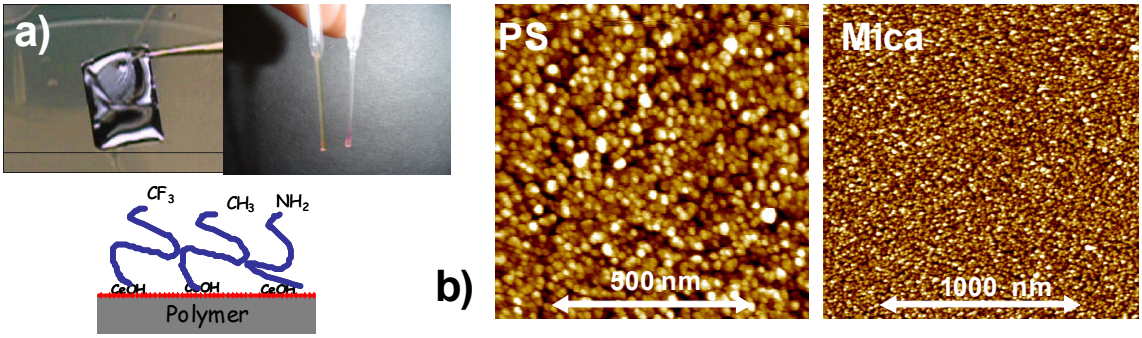


Figure 17. *Various nanoparticle treatments performed on different substrates & different shapes: a) hydrophobic PS surface turned hydrophilic and a capillary rise into a hydrophobic PE pipette. b) Monolayer of hydrophilic CeO_2 onto inert and hydrophobic PS or hydrophilic and negatively charged mica surfaces. c) Schematic subsequent functionalization of the CeO_2 reactive (primer) layer.*

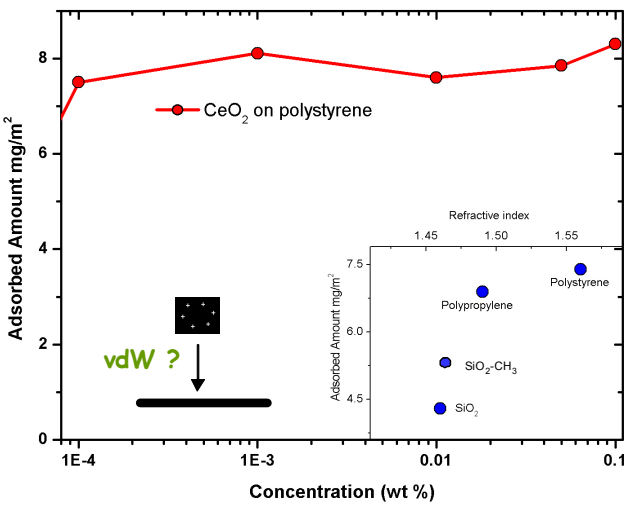


Figure 18. *High affinity adsorption isotherm of cerium oxide nanoparticles adsorbed onto PS. The inset of this figure shows the experimental dependence of the adsorbed amount Γ on the substrate refractive index (hydrophobic silica =1.45, PP=1.49 and PS= 1.57).*

We have then studied the adsorption mechanism adsorption and the potentiality of the system. The strong adsorption of those nanoparticles on low energy surfaces results likely from i) a pretty high attractive *van der Waals* interaction between the particles and the

surface (high polarizability) due to the high dielectric permittivity of the cerium oxide (ε (ν=0)~30) and an important a refractive index in the UV–visible region (n ~ 2) ii) a very low inter-particular interaction (Debye length κ^{-1} ~1.5 nm). The purely dispersive (ν >0) contribution of the Hamaker constant increases in water *(n ~ 1.33)* with both the surface and particle index of refraction (Figure 18).

The properties of this functional layer are numerous: wettability and strong UV absorption in the case of CeO_2) durability (no reorganization or hydrophobic recovery with time), high reactivity onto which silane molecules can be grafted thru Si-O-Ce bonds enabling the targeted functionalization. This layer can then be seen as an *adhesion promoter* or a *functionalization primer*. Synergies with macromolecules are possible thru the *layer by layer* assembly process. It is possible to growth from that primer layer superhydrophilic surfaces or layers with tunable index of refraction (*Figure 19 & Figure 20*).

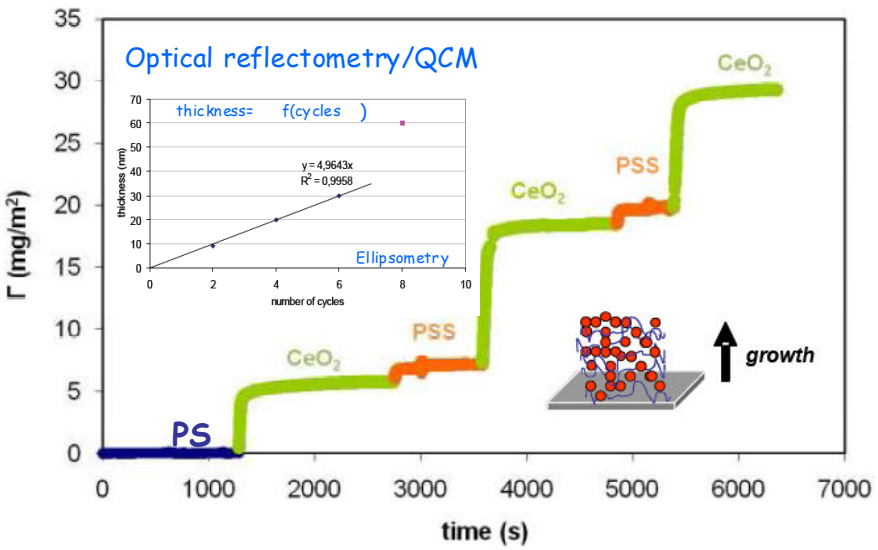


***Figure 19**. a) Hybrid layer made out of cationic CeO_2 and anionic PSS via LbL approach. Effective layering signature seen via adsorption measurements monitored by optical reflectometry (or QCM). Inset: layer thickness increases linearly (not a general trend however) with the number of layers as monitored by spectroscopic ellipsometry.*

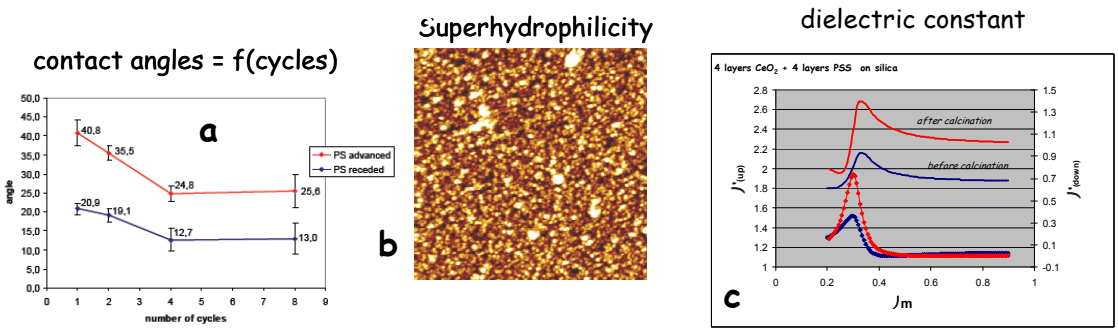


***Figure 20**. Advancing and receding water contact angles as a function of the number of cycles (CeO_2-PSS) onto an originally hydrophobic PS surface. b) AFM image of a silica surface covered with 6 cycles giving rise to superhydrophilicity (super fast water spreading) with anti-fogging property. c) Dielectric constant (ε', ε") tuning through the calcination of the organic matrix monitored by spectroscopic ellipsometry. The strong absorption peak is due to the intrinsic strong UV absorbance of the CeO_2 nanoparticles. The coating is then superhydrophilic and anti-UV at the same time.*

Furthermore, they can also be used as encapsulating agents to create core-shell structures in useful in domains like electronics (chemical mechanical planarization) or optics (building-blocks for photonic crystals) (*Figure 21*).

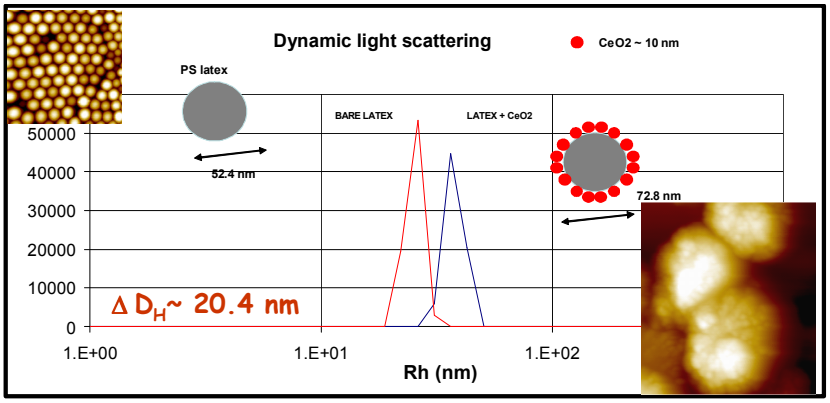


Figure 21. *PS beads encapsulation with a CeO_2 monolayer monitored by static and dynamic light scattering. Raspberry-like morphology seen by AFM. Generation of hollow inorganic spheres thru dissolution of the organic core. Tunable refractive index.*

II.3.2. Cerium oxide nanoparticles complexes with phosphonated-PEG oligomers

We describe, characterize and model the complexation process and the resulting nanostructure of the hybrid particles. We underscore three key attributes of the tailored sol: i) strong *UV absorption* capability, ii) ability to *re-disperse* after freeze-drying as powder in *aqueous or organic solvents* as singlet nanocolloids, and iii) tunable inter-particle interaction and interfacial properties via PEG structure tailoring (*Figure 22*).

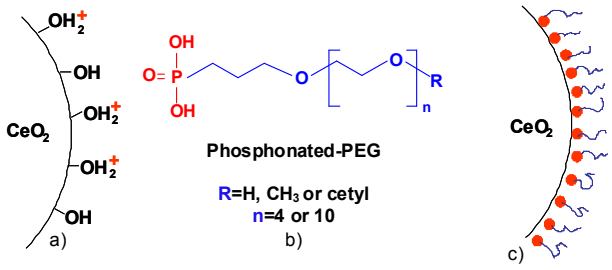
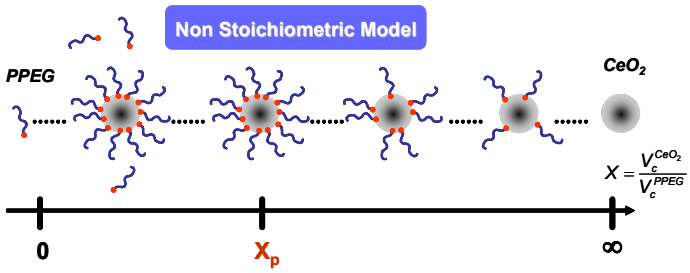


Figure 22. *(a) Simplified sketch of the surface chemistry of cerium oxide nanoparticles: cationic protonated hydroxyl groups versus neutral hydroxyl groups. (b) Tailored phosphonated-PEG chemical architecture for the adsorption onto nanoparticles (c) Phosphonated-PEG corona around the particle: steric stabilization + PEG functionality.*

The generation of robust and versatile phosphonated-PEG cerium oxide nanoparticles is highlighted through a detailed series of complementary experiments. From quantitative light and neutron scattering data we are able to obtain the main features of the CeO_2-PPEG hybrid core-shell nanostructure and to model the adsorption mechanism (NST model

Figure **23**). The microstructure is described in terms of molecular weight M_w, hydrodynamic diameter D_H and number of adsorbed oligomers per particle N_{ads}. The characteristic evolution of the Rayleigh ratio as a function of the mixing ratio is successfully described in term of non specific adsorption of oligomers onto nanoparticles. The NST model evidenced the presence of a critical ratio X_p at which the particles are fully covered with an average number of chains N_{ads}= 270. Beyond that threshold, the organic coating progressively diminishes, increasing the sensitiveness of the sol toward destabilization. In addition, the measurement of the free energy of adsorption ΔG^{ads} (~ - 16 kT) has shown that electrostatic interaction is likely the main driving force the complexation which eventually increased the affinity of the phosphonate anchoring groups toward the CeO_2 surface.

Figure 23. *Schematic representation for the non-stoichiometric adsorption mechanism of phosphonated-PEG onto nanoceria particles. Below the critical volume ratio Xp, the particles are fully covered and in equilibrium with a decreasing number of non-absorbed oligomers. Above Xp, the number of grafted oligomers progressively decreases toward bare particles (X=∞). At Xp, all the oligomers present in the initial solution are adsorbed onto the particle.*



The main specificities of the original sol are not altered during the functionalization phase leading to nanometer size cerium oxide particles covered with a well anchored layer of PEG chains. This solvating brush-like layer is sufficient to solubilize the particles and greatly expands the stability range of the original sol up to pH = 9.

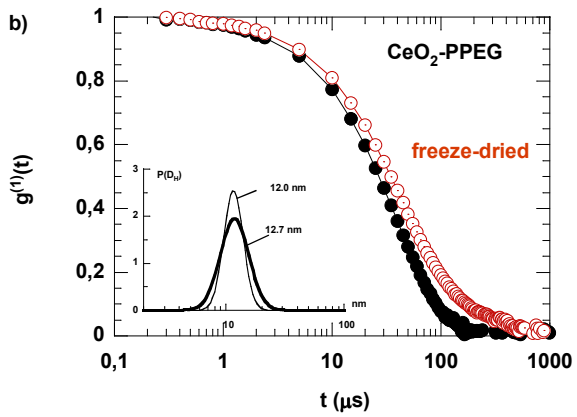


Figure 24. *Re-dispersion in aqueous solutions PPEG-CeO2 powders obtained by freeze-drying the stock solution. Correlation functions of the hybrid sol before and after freeze-drying and re-dispersion. The inset shows the derived hydrodynamic radii DH distribution.*

These results highlight the specificity of the terminus phosphonate group to create a robust metal oxide hybrid sol. Furthermore, tailoring the oligomer architecture with both a non interacting PEG tail and a mono-functional phosphonate head prevented colloidal bridging emphasizing the advantage of the current functionalization route over other ones using multi-sticker binding. Some direct benefits of such hybrid sols are finally put forward. After functionalization, they maintain a strong UV absorption capability, a very valuable characteristic for applications where anti-UV protection is needed (*Figure 24*). Moreover, after freeze-drying the hybrid particle solution, the powder was able to *re-disperse* in different solvents without losing any of its features conferring a great versatility and ease of use of the CeO_2-PPEG nanoparticles in dry or wet conditions.

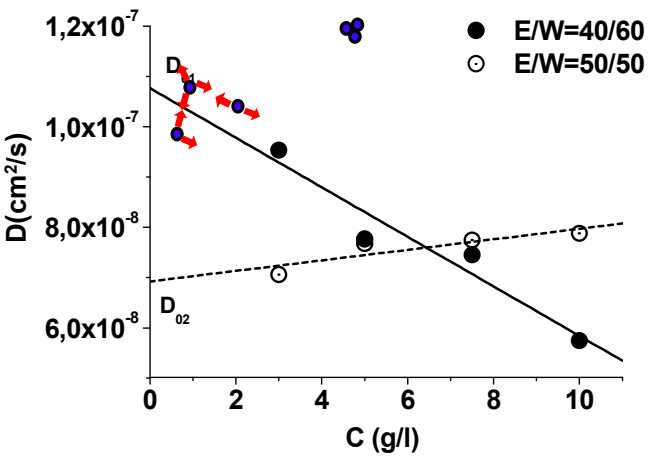


Figure 25. *Mutual diffusion coefficient D vs. nanoparticle concentration c for nanoceria functionalized with PPEG/ stickers (95/5=wt/wt) in ethanol/water mixtures. Tunable interaction between the nanocolloids.*

Addition of a small fraction (1%-5% wt.) of hydrophobic stickers during the functionalization enables the formation of CeO_2 particles covered with a layer of mixed oligomers.

The absolute value of adsorption free energy ΔG^{ads} and the adsorption constant k of stickers onto CeO_2 surface are similar to those of PPEG, which rules out the possibility of forming only CeO_2-PPEG in the case where stickers are the minority

Furthermore, by tuning the fraction of stickers during the formulation and the solvent nature (surface tension), it is possible to tune the interaction between thus functionalized nanoparticles, which make them good building-block candidates for supercolloidal assemblies (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Both PPEG and hydrophobic stickers show some surface activity and adsorb easily at the air/water, polystyrene/water or oil/water interfaces (

Figure **26**). These properties are naturally transferred to the phosphonated PEG oligomers functionalized CeO_2 nanoparticles, which can thus form monolayers at the air/water interface (*Figure* **27**), and be sequentially transferred onto solid substrates to form thick hybrid materials (*Figure 28*).

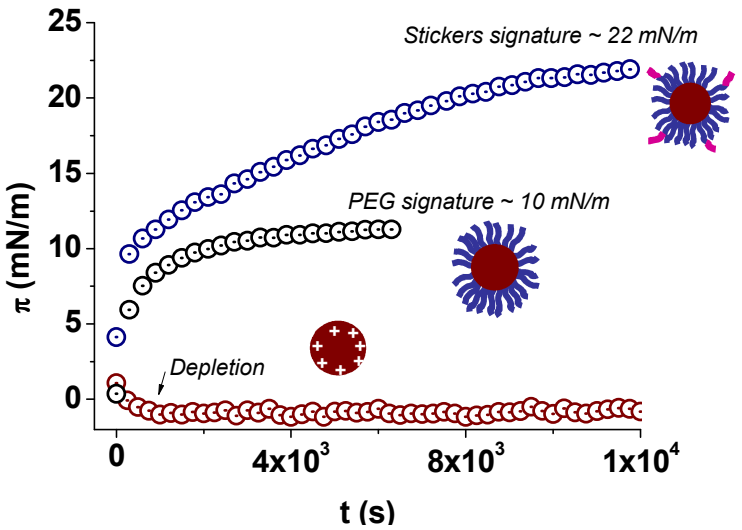
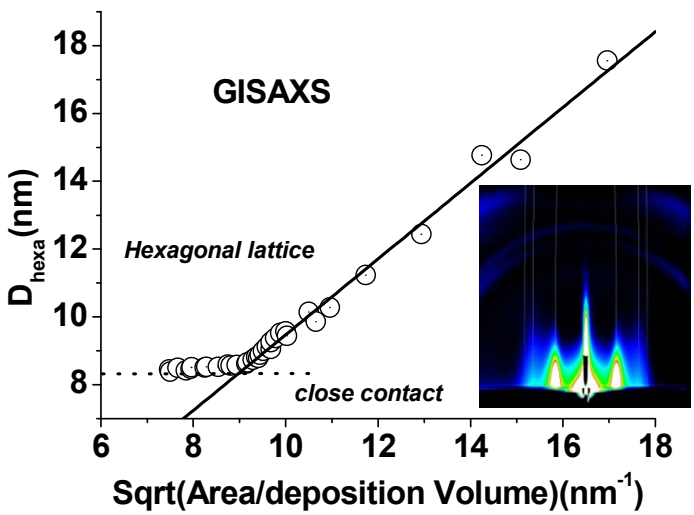


Figure 26*. Evolution of the interfacial pressure Π of different functional CeO_2 nanoparticles with time monitored by pendant drop measurement.*

Figure 27. *Evolution of the NPs spacing (D) with surface area inside of a monolayer of CeO_2-$PPEG_4$ at the airwater interface monitored by GISAXS. The distance D between NPs follows a simple density rule D ~ √A, where A is the surface area. The monolayer is formed of ordered individual particles with repulsive interactions. This rule is broken at close contact, found at 8 nm corresponding to the NPs diameter in a hexagonal close-packed structure in good agreement with light scattering data. Insert: 2D scattering patterns indicating a hexagonal symmetry..*



This surface activity makes them good Pickering emulsion agents (*Figure 28*) to stabilize nano-microsized oil droplets in water. The phosphonated-PEG functionalized particles were found to have a high affinity towards hydrophobic solid surfaces and the adsorption kinetics at t=0 is purely controlled by diffusion.

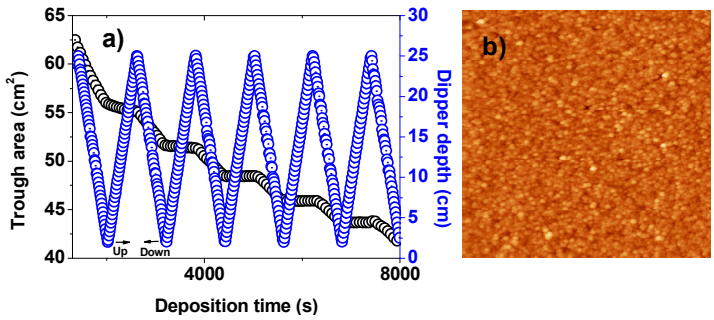


Figure 28. *a) Multilayer of PPEG$_4$-functionalized nanoceria via Langmuir-Blodgett deposition at a pressure of 20 mN/m. Monolayer transfer was verified by the variation of the trough area during deposition (blue circles: dipper height, black circles: trough area). b) AFM image of silica surface covered with 6 layers of functional nanoceria particles (image size 1x1 µm).*

By changing the hydrophobic sticker fraction added during the particle functionalization, it is also possible to tune the interaction between the particles and a hydrophobic surface. These interesting interfacial properties of the PEG (+ aliphatic tail) adlayer, together with the intrinsic properties of the mineral oxide core (anti-UV in the case of CeO_2), will certainly make the hybrid nanoparticles excellent coating, wetting or adhesion agents.

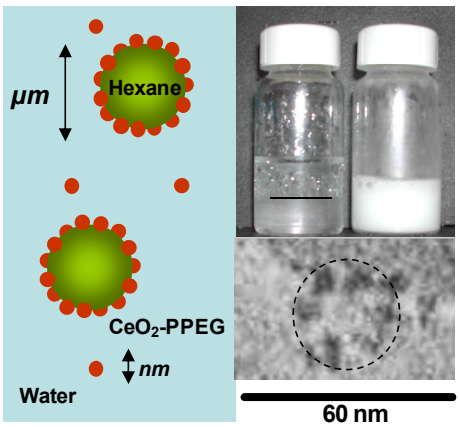


Figure 29. *Pickering emulsion of water/hexadecane obtained by adding PPEG$_{10}$ functionalized nanoceria. Top right: non stabilized (phase separation) and stabilized water/hexane mixture. Bottom right: Cryo-TEM image of a hexane droplet from a 3-month-old-prepared emulsion stabilized by functional nanoceria.*

II.3.3. Organic versus hybrid complexes: co-assembly and adsorption properties

We have investigated the bulk and surface properties of mixed aggregates resulting from the co-assembly between nanocolloids (surfactant micelles, cerium oxide nanoparticles) and block copolymers. The association was driven by the opposite electrostatic charges borne by each constituent of the co-assembly. The use of copolymers allowed us to confine the association at a size that remained in the colloidal domain (~100 nm). One organic system made with surfactants and copolymers, SDS/PTEA$_{11K}$-b-PAM$_{30K}$, and one hybrid system made with nanoceria and the same copolymers, CeO_2–PAA$_{2K}$/PTEA$_{11K}$-b-PAM$_{30K}$, were put under scrutiny for their phase behavior and structural information. Light scattering experiments show that in both phase diagrams a peak of Rayleigh ratio appears around Z=1, which is believed to be close to the stoichiometry of the complexation, generating the highest number density of complex at quasi-neutrality in the mixed solution (*Figure 30*). A critical

charge ration Z_c~0.5 however needs to be attained for the formation of organic coacervates, but no Z_c was observed for the formation of hybrid ones.

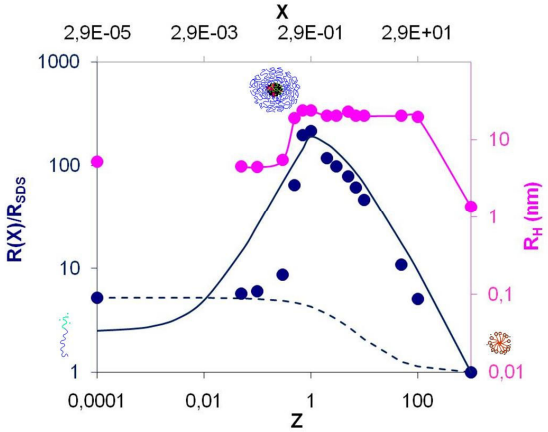


Figure 30. *Variation of normalized Rayleigh ratio Rθ =R(X)/RCeO2-PAA and the hydrodynamic radius RH as a function of the charge ratio Z for hybrid coacervates. The solid line is a fit to the data using a stoichiometric association model. The dashed line represents the scattering intensity for unassociated surfactants and polymers derived from a simple dilution law of two non-interacting components.*

Several features (M_w, R_θ, R_h, R_g, A_2) of the structures were figured out using light scattering analysis, which allowed us to calculate the aggregation number and several parameters of the core-shell structure. Compared to organic supermicelles, the hybrid coacervates made from the same copolymers has a bigger sized core (37nm vs. 6nm) and a similar corona thickness (17nm), made out of a grafted PAM chain in a somehow brush-like configuration. It is also suggested that the "electrostatically" formed organic supermicelles is analogue to the *hydrophobically* formed star-like micelles of copolymers in selective solvents. CeO_2 particles functionalized with a short PAA oligomer have shown a better ability to form stable hybrid coacervates than the commercial citric acid stabilized Rhodigard. Some supplementary experiments were conducted to evaluate the influence of certain parameters (added salt, presence of free nanoparticles, concentration, pH) on the stability and size of the hybrid coacervates. Smaller sized coacervates were formed at concentration of 0.1% wt and adjusted pH of 8, highlighting again the importance of the formulation pathway.

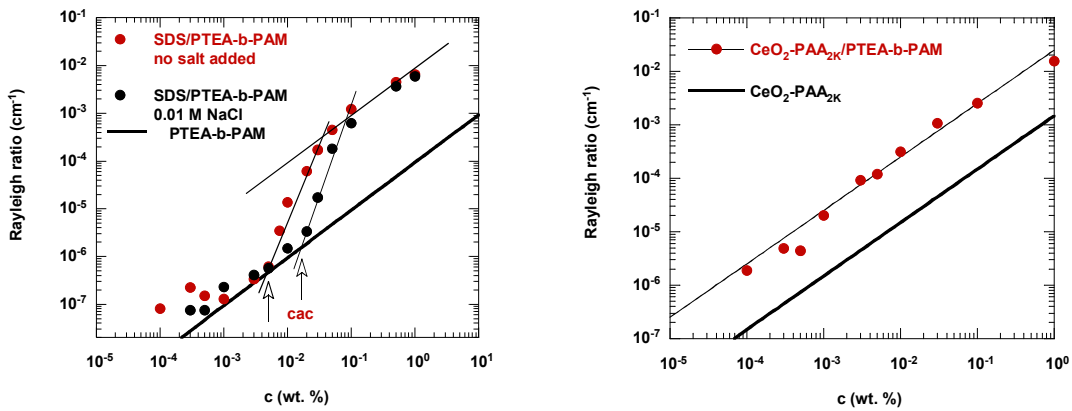


Figure 31*. Concentration dependences of the Rayleigh ratios obtained by light scattering (in the 90_-configuration) for both fully organic (L) and hybrid (R) coacervates: (L) SDS/PTEA$_{11K}$-b-PAM$_{30K}$, (R) CeO$_2$-PAA$_{2K}$/PTEA$_{11K}$-b-PAM$_{30K}$. The critical association concentrations (cac) are indicated by an arrow. Thick straight lines represent the dilution line calculated assuming that surfactants and polymers were not associated.*

Three systems made with surfactants, DTAB/PANa$_{5K}$-b-PAM$_{30K}$, DTAB/PSS$_{7K}$-b-PAM$_{30K}$ and two made with nanoceria, CeO_2–PAA$_{2K}$/PTEA$_{11K}$-b-PAM$_{30K}$ and CeO_2/PSS$_{7K}$-b-PAM$_{30K}$, were then investigated in order to demonstrate the generality of the results. Light scattering studies have shown that the complexes made with surfactants all exhibited a critical association concentration around 10^{-2} wt. %. For one system, DTAB/PANa$_{5K}$-b-PAM$_{30K}$, the cac was corroborated by potentiometric

measurements utilizing electrodes selective for the surfactant. For CeO_2-based complexes, no cac could be evidenced down to 10^{-4} wt. %. Cryo-TEM observations have disclosed unambiguously the cluster-like microstructure of the hybrid aggregates (*Figure 31*). For one system, CeO_2–PAA_{2K}/ $PTEA_{11K}$-b-PAM_{30K}, the aggregates were shown to be slightly anisotropic with lateral dimensions around 20 nm and total lengths comprised between 20 and 50 nm. These results compare very well to those found recently on oxide nanoparticles coated with citrate counterions[13].

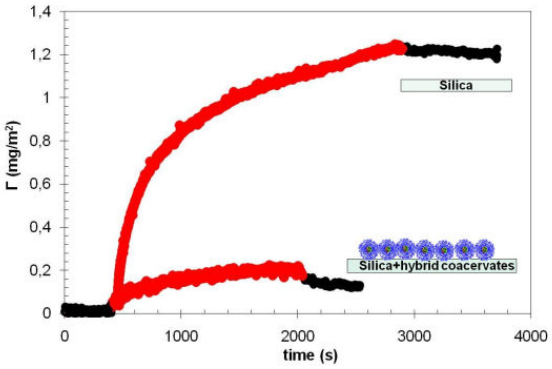


***Figure 32**. Adsorption (red dots) and eventual desorption upon rinsing (black dots) of lysozyme (0.01g/L) onto bare and hybrid coacervate treated PS surfaces.*

The SPAR measurements have shown that organic and hybrid aggregates adsorbed readily on model substrates. At steady state, the adsorbed amount attained values of the order of 1–1.5 mg/m^2, which correspond to a single and densely packed monolayer of colloids. These estimations were made considering the extension of the core–shell aggregates as being delimited by their hydrodynamic diameters. In order to explain the unexpected adsorption of the hydrophilic aggregates onto hydrophobic PS, SPAR experiments were performed with the copolymers alone, as well as with the homopolymers from which these copolymers were composed (*Figure 33*).

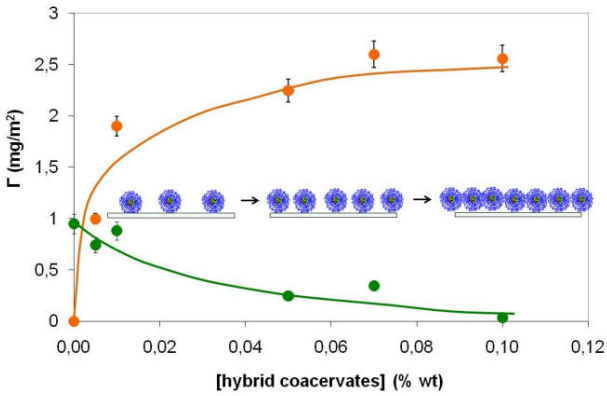


***Figure 33**. Isotherms of CeO_2/PSS-PAM hybrid coacervates adsorption onto PS surfaces (orange dots). Corresponding lysozyme adsorption (green).*

From these experiments, it was recognized that poly(acrylamide) with molecular weight 10 K adsorbed spontaneously on PS, a result that was yet in the litterature. This latter finding was important since it allowed us to conclude that the adsorption of the coacervates was primarily driven by that of the PAM corona. For the surfactant-based complexes and only for these systems, the pre-adsorbed layer was easily removed upon rinsing.

The addition of water at the stagnation point acted primarily as a dilution process of the deposited layer. As seen for the bulk properties of the surfactant system, dilution below the CAC leads to a disassembling of the complexes, and therefore to (almost) complete desorption. For the nanoceria-based complexes, the pre-adsorbed layer remains bonded onto both hydrophilic and hydrophobic surfaces, a result related directly to the stability of the structure toward dilution (*Figure 34*).

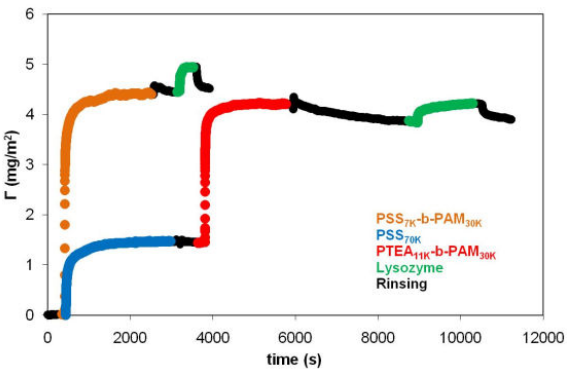


***Figure 34**. Sequential adsorption of anionic-PAM block copolymers onto CeO_2 covered PS surfaces followed by lysozyme adsorption to evaluate the anti-fouling efficiency of the coatings.*

Beyond the sole durability of the coating offered by the hybrid structures, the presence of inorganic

nanoparticles carrying their intrinsic properties will certainly permit the elaboration of coatings with multiple all-in-one functionalities.

Those particular hybrid coacervates are shown to be very good candidates for delivering UV adsorption, hydrophilization and antifouling effect on both hydrophilic and hydrophobic surfaces (*Figure 35*). We found also that the PAM "grafting density" around the core, as well as the adsorption amount of hybrid structures on the surface, do influence the efficiency of the antifouling effect, in line with the known mechanism of proteins repulsion (provided by a PEO brush).

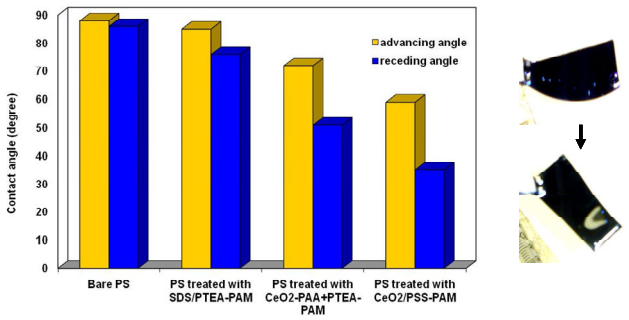


Figure 35. *(R) Water contact angles on bare, organic or hybrid coaceravate treated PS surfaces. (L) illustration of "Water sheeting" effect.*

We have shown here that a bulk property such as the critical aggregation concentration of coacervates translates into useful surface properties when dealing with hybrid structures.

II.3.4. Dispersion of carbon nanotubes and their co-assembly with mineral nanoparticles

Those particular inorganic nanomaterials have raised high expectations regarding their utilization in different fields including molecular electronics and advanced materials due to their superb mechanical, thermal, optical and electronic properties. Much attention has also been paid to disperse the insoluble carbon-powder to bring nanotubes science into better contact with fundamental research on self-assembly and co-assembly in complex fluids.

In this work, we studied the dispersion and features of dispersed tubes, and also tried to combine them with charged nanoparticles via electrostatic co-assembly to form hybrid nanomaterials possessing unique and novel properties coming from both components. The raw single wall nanotubes (SWNT) were at first functionalized with sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS) by sonication, during which the surfactant molecules adsorb to the tube via hydropohobic tails.

The charged and organized "donuts" provide electrostatic repulsion to the tubes helping them to get dispersed in aqueous media. The structure and morphology of the functionalized SWNT were studied using cryogenic transmission electronic microscopy (Cryo-TEM) and atomic force microscope (AFM). It is shown that the tubes stabilized by surfactant "donuts" that sheath the surface, probably because it is energetically favorable for the chains to lie along the length of the nanotubes rather than to bend around the circumference. It is also found that the surfactant "donuts" on top of the tube surface are distributed in a quantized way, which is probably due to the electrostatic repulsion between the polar shells of adjacent "donuts" or drying effect during the sample preparation. Further study is however needed to clarify this point. Neutron scattering data shows a q^{-2} dependence at low q range, indicating a network structure for the dispersed tubes; and q^{-1} at high q range, indicating individual rods. The crossover of the two regimes helped to determine the mesh-size (~ 45nm) of the network at concentration c_{CNT}=0.1% wt (*Figure 36*).

Cerium oxide nanoparticles (CeO_2) were then mixed with dispersed carbon nanotubes in aqueous solution at the same pH. AFM analysis showed that the nanoparticles bind to the tube surface with a larger inter-spacing than in the case of the "donuts". The distribution of the cationic nanoparticles is believed to follow the initial distribution of the negatively charged surfactants, which bear negative charges that attracts positively charged particles and drive the complexation.

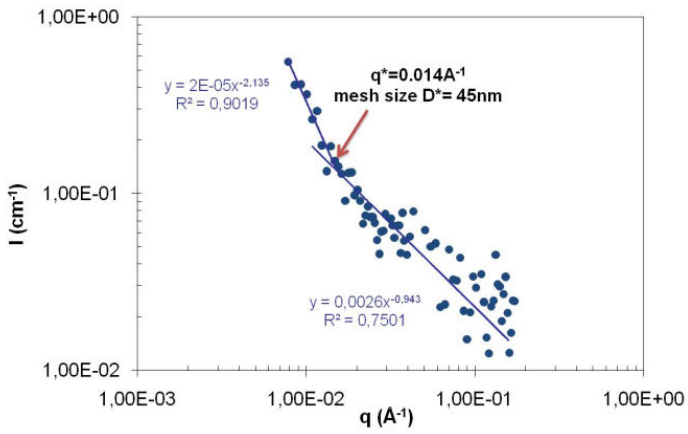


***Figure 36**. SANS spectrum of the scattered density I(q). Q-2 dependence was found at low q and q-1 at higher q. A cross-over occurs between the two regimes of the semi-diluted dispersion of CNT. The mesh size is D*~45nm.*

The larger distance between adjacent functionalized binding sites probably result from the mobility of surfactant micelles on the tube surface to accommodate the upcoming particles with a higher volume and charge density.

Carbon nanotubes have raised high expectations regarding their utilization in different fields including molecular electronics and advanced materials due to their superb mechanical, thermal, optical and electronic properties. Much attention has also been paid to disperse the insoluble carbon-powder to bring nanotube science into better contact with fundamental research on self-assembly and co-assembly in complex fluids. In this work, we studied the dispersion and features of dispersed tubes, and also tried to combine them with charged nanoparticles via electrostatic co-assembly to form hybrid nanomaterials possessing unique and novel properties coming from both components.

The raw single wall nanotubes (SWNT) were at first functionalized with sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS) by sonication, during which the surfactant molecules adsorb to the tube via hydropohobic tails. The charged and organized "donuts" provide electrostatic repulsion to the tubes helping them to get dispersed in aqueous medium. The structure and morphology of the functionalized SWNT were studied using cryogenic transmission electronic microscopy (Cryo-TEM) and atomic force microscope (AFM). It is shown that the tubes stabilized by surfactant "donuts" that sheath the surface, probably because it is energetically favorable for the chains to lie along the length of the nanotubes rather than to bend around the circumference. It is also found that the surfactant "donuts" on top of the tube surface are distributed in a quantized way, which is probably due to the electrostatic repulsion between the polar shells of adjacent "donuts" or drying effect during the sample preparation. Further study is however needed to clarify this point. Neutron scattering data shows a q^{-2} dependence at low q range, indicating a network structure for the dispersed tubes; and q^{-1} at high q range, indicating individual rods. The crossover of the two regimes helped to determine the mesh-size (~ 45nm) of the network at concentration c_{CNT}=0.1% wt.

Cerium oxide nanoparticles (CeO_2) were then mixed with dispersed carbon nanotubes in aqueous solution at the same pH. AFM analysis showed that the nanoparticles bind to the tube surface with a larger inter-spacing than in the case of the "donuts" (*Figure 37*). The distribution of the cationic nanoparticles is believed to follow the initial distribution of the negatively charged surfactants, which bear negative charges that attracts positively charged particles and drive the complexation. The larger

distance between adjacent functionalized binding sites probably result from the mobility of surfactant micelles on the tube surface to accommodate the upcoming particles with a higher volume and charge density.

Co-assembly between carbon nanotubes and mineral nanoparticles has great potentials in different domains. For example, in photovoltaics, the second generation of solar cell uses TiO_2 nanoparticles to enhance absorption of UV light and production of exciton. But to generate a current, the electrons have to reach the electrode by jumping from one TiO_2 particle to another, during which most of them get lost and can not contribute to current generation.

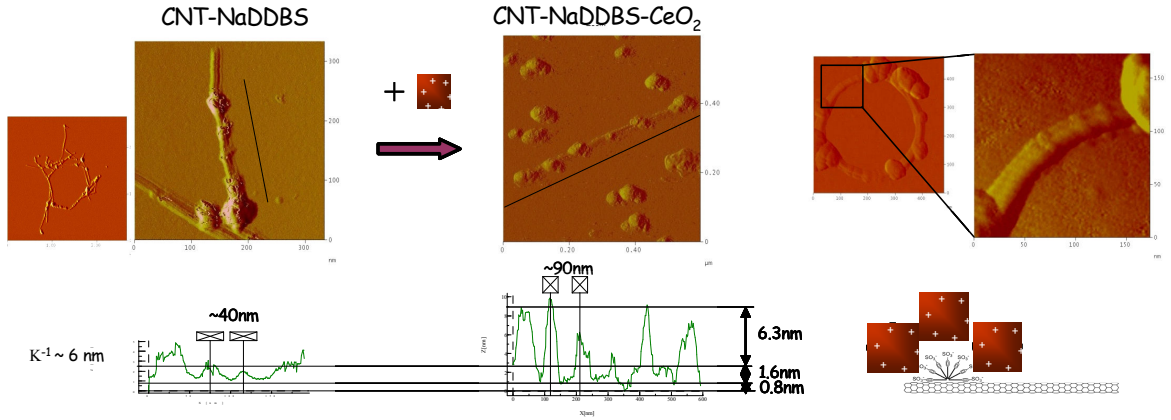


Figure 37*. AFM images and height analysis of NaDDBS stabilized SWNT before and after complexation with CeO2 nanoparticles. All experiments were done on mica substrate. Inset: images of a single nanotube which is not fully complexed with nanoparticles, where small "donuts" of surfactants can still be seen.*

An alternative approach currently investigated at CRPP uses complexes of carbon nanotubes decorated with superparamagnetic γ-Fe_2O_3 nanoparticles to enable guided motion and alignment in a magnetic field, a feature very interesting for biomedical applications.

II.3.5. Role of formulation process in electrostatic co-assembly

The mixture of polymers and mineral nanoparticles of opposite charge leads to out of equilibrium structures, for which the sequence of preparation matters. The role of the formulation pathway in electrostatic co-assembly system is investigated. The different formulation parameters (ionic strength, pH, concentration, mixing order, mixing speed, etc.) and their impact on the final structure, morphology and properties are investigated. The possibility of developing a large variety of morphologies (and thus different surface properties) from limited chemicals just by changing the formulation parameters was highlighted. The use of better-controlled processes (e.g. micromixer, microfluidics) to develop more reliable and efficient product was pinpointed as well.

We assumed that, under a strong driven force like the electrostatic interaction (sometimes accompanied by other interactions (e.g. hydrogen bonding...)), the key factor that controls the final morphology (size, polydispersity..) of the complexes is the competition between the reaction and the mixing time needed to homogenize the mixed solution.

Two approaches were therefore investigated to shed some light on the crucial role of the formulation process:

i) tuning the mixing step (or the way individual components come into intimate contact) with specific protocols or tools (
Figure **38**).
ii) tuning the strength of the (electrostatic) interaction by varying the ionic strength in the initial stock solutions containing each individual building block.

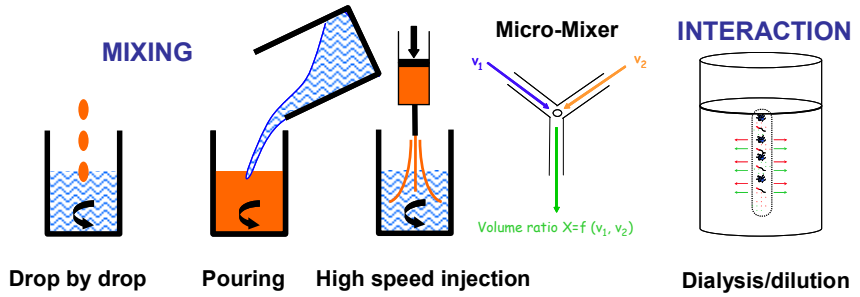


Figure 38*. Different formulation pathways: tuning the mixing way (A into B) or the interaction of A and B.*

Different formulation pathways and mixing protocols were investigated in three co-assembled systems composed of cerium oxide based nanoparticles and oppositely charged double hydrophilic diblock copolymers or homopolyelectrolyte. The resulting final structures from various formulation processes were characterized by cryo-TEM analysis as well as light and neutron scattering techniques. The system of CeO_2/PSS_{7K}-b-PAM_{30K} was found to be sensitive to the mixing protocol, including mixing order and mixing speed. Smaller and more monodispered structures were obtained by high speed injection of the nanoparticle solution into the polymer solution with the help of a syringe. Upon concentration above 6% via evaporation, the hybrid solution transformed into a clear transient gel, as evidenced by rheology measurements (
Figure **40**). Whereas the larger structures prepared in the reverse mixing order eventually phase-separated and sedimented down.

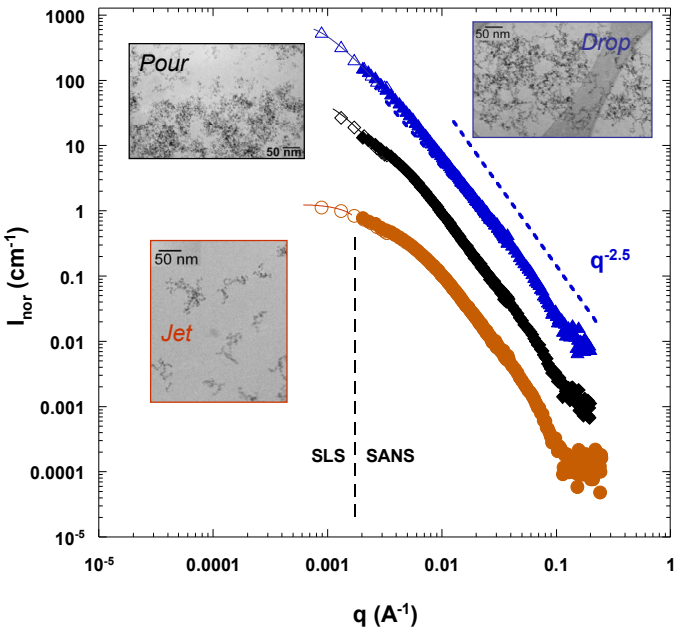


Figure 39*. Scattering intensity Inor vs. q for coacervates made by adding CeO_2 nanoparticles into PSS_{7K}-PAM_{30K} block copolymers at different homogenization speed for c=0.1% wt. then concentrating the mixture to 10% wt. For sake of clarity, the curves of I(q) were shifted accordingly. Red: jet injection; Black: pouring; Blue: drop by drop. SLS data: open symbols; SANS data: filled symbols. Insets: Cryo-TEM images of coacervates at c=0.1% wt.*

At the neutron-length scale however, the nanostructure of the both hybrid complexes (made from the same components) showed the same fractal behavior with $q^{-2.5}$ dependence, suggesting more likely a percolating diffusion-limited cluster structure (*Figure 39*).

In some case it is possible to turn completely off the electrostatic interaction by adding some salts without any precipitation of the building-blocks. In the CeO_2-PAA_{2K}/$PTEA_{11K}$-b-PAM_{30K} system both individual components are stable in the presence of a high amount of salts. Rather big (R_H~300nm) spherical structures were obtained thru dialysis (or dilution) of the mixed "dormant" solution with DI water (see *Figure 48*).

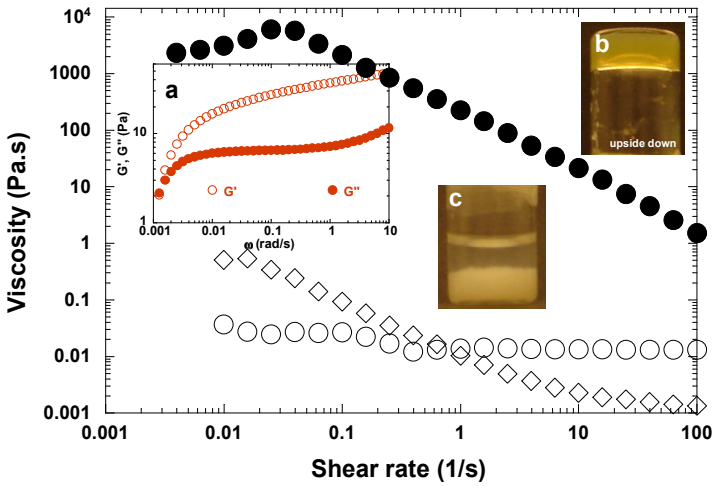


***Figure 40**. Viscosity vs. shear rate in steady flow for bare CeO_2 (3.75% wt. open circles)), pure (6.25% wt. open diamonds) and hybrid complexes (filled circles) made by injecting CeO_2 into PSS7K-PAM30K at 0.1% wt. then concentrating the mixture to 10% wt. by evaporation. Inset: a) shear moduli G' and G" vs. frequency for the 10% wt. gel (cross-hatched plate geometry). Concentrated coacervate solutions of CeO_2/PSS_{7K}-b-PAM_{30K} prepared by high speed injection with different mixing orders; b) particle into polymer, c=10% wt., homogenous gel-like material; c) polymer into particle, c=2% wt., phase separated solution.*

The desalting kinetic was controlled by slowly decreasing the ionic strength from I_b (~ 0.5M), the minimum ionic strength to totally prevent the complexation of the two components, to lower values where the electrostatically screened system undergo an (abrupt) transition between an unassociated and a clustered state. Whereas by direct mixing of both reactive solutions, small (R_H~50nm) and frozen irregular structures were formed. The structure formed under weak interaction and at long timescale was believed to be closer to its equilibrium state. Neutron scattering data evidenced a difference in the resulting nanostructure. A distinguished structure peak coming from the densely packed nanoparticles inside the core of the hybrid coacervate was obtained in the case of the direct mixing (*Figure 41*). No discernible nanostructure signature was observed in the case of the dialysis where the presence of the neutral part of the di-block throughout the spherical complexes might have erased any correlation between the nanoparticles. Two specific and useful formulation processes "high speed injection" and "dialysis from salted solution" are proposed to target specific structures.

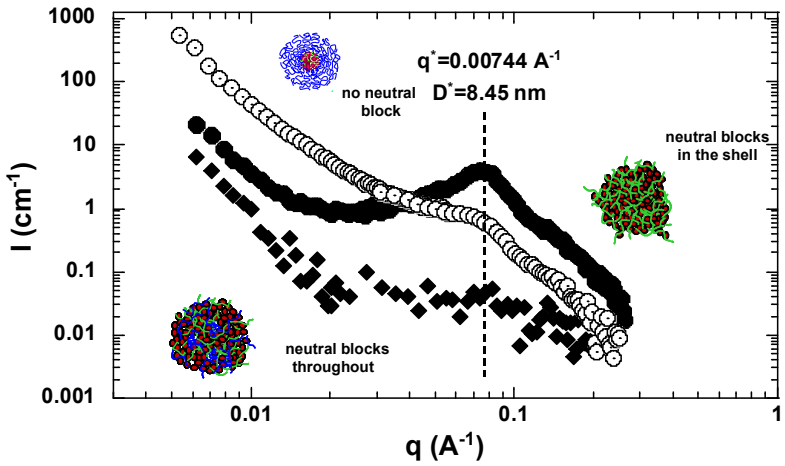


Figure 41. *SANS cross-sections of CeO_2-PAA_{2K}/$PTEA_{11K}$-b-PAM_{30K} complexes formulated in different ways: direct mixing in DI water (blue) and dialyzed from salted solution (green). In comparison is the complex of CeO_2 nanoparticles with a homopolycation (PDDAC) prepared thru dialysis (red). Presence (or not) of a nanoparticle correlation length inside the aggregates.*

Contact angle measurements and AFM images showed the impact of the different formulation processes and the resulting coacervate morphologies, on the wettability of treated PS surfaces. The possibility to tune some surface properties while keeping constant the chemical structure of the functionalizing agents is certainly of great benefit for new product development in today's tougher industrial and environmental policies. Furthermore, we have tried to better control the mixing steps to improve the productivity and reproducibility of monodispersed complexes. By using a micro mixer combined with a fraction collector, similar nanoceria dilution curves and supermicelle phase diagrams were obtained more easily than thru manual mixing (Figure 42).

	Direct mixing	*Desalting**	*µmixer*	*µfluidics chip*
Mixing time	1 s	3600 s	2 s	0.2 s
Interacting Vol.	1-10 ml	10-100 ml	0.3 ml	0.1 ml
Flow rate	3600 ml. h^{-1}	NA	600 ml.h^{-1}	2 ml.h^{-1}

Table 1. *Main characteristics of the different mixing systems used to bring the stock solutions into intimate contact. * In the case of desalting, the mixing time is not relevant; the extent on which the electrostatic interaction is fully turned off is mentioned.*

In the framework for collaboration with the Lab of the Future (CNRS/Rhodia, Bordeaux) the microfluidics chip coupled with light scattering (developed by F. Destremaut & J.-B. Salmon) turned out to be an excellent tool to study in a more controlled and systematic way electrostatically co-assembled systems.

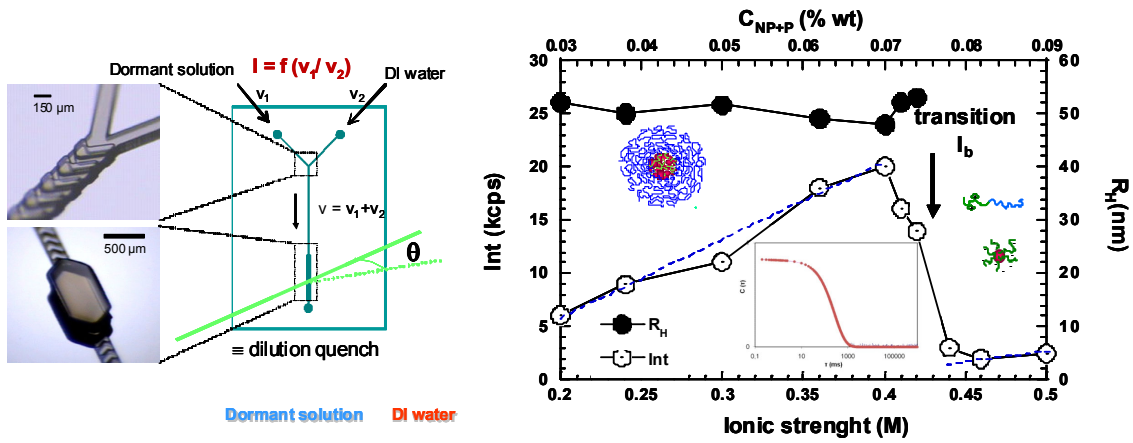


Figure 42. *(Left) Schematic representation of the µ-fluidic chip coupled with online DLS. Chaotic mixing in such a laminar flow is performed using grooves of height 20 µm engineered on the main channel. DLS measurements are performed in the large channel (observation window) at an apparent angle θ = 60°. (Right) Light scattering intensity Int and hydrodynamic radius RH as a function of the ionic strength I and the corresponding colloid mass fraction through online DLS measurements coupled with µ-fluidic chip for the CeO_2-PAA/PTEA-PAM system. The ionic strength at which an abrupt transition between an unassociated and a clustered state is observed at I~0.42M. Inset: example of a typical DLS correlation function.*

II.3.6. Spontaneous deposition of oppositely charged colloids and/or polymers

Polyelectrolyte multilayers (PEM) have aroused great interests in recent years as a promising heterostructured multicomponent material, which can find uncountable potential applications in diverse areas, such as surface modification, optical and electronic devices and drug delivery vehicles. By far, the sole way to fabricate such PEM is the layer-by-layer (L*b*L) process developed by *Decher* in 1991, which requires numerous dipping/rinsing operation cycles to obtain PEM with desired thickness and properties.

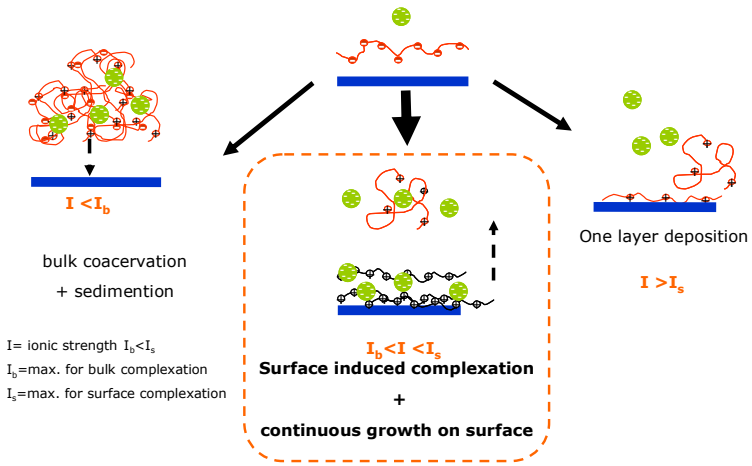


Figure 43*. Schematic illustration of the co-assembly behaviour of oppositely charged colloids and/or polymers in the presence of a surface as a function of the solution ionic strength.*

As mentioned earlier, the control of the experimental conditions at the onset of electrostatic co-assembly, allowed achieving a remarkable result: the growth of a heterostructured material directly from an interface whereas the mixture containing oppositely charged colloids and/or polymers remains stable in the bulk. Two criteria were found crucial for a spontaneous and neat deposition to happen: i) the solid substrate must have a certain affinity to one of the components; ii) the ionic strength in solution is adjusted to a certain range where co-assembly between the two oppositely charged species occurs at the surface but not in the bulk. The affinity of at least one of the two basic components with the substrate provides the initial driving force for the initiate the growth. The affinity may be through electrostatic forces, hydrophobic interactions or van der Waals forces (*Figure 43*).

Both purely organic (oppositely charged homopolyelectrolytes) and hybrid (oppositely charged mineral nanoparticles and homopolyelectrolytes) systems were put under scrutiny and their growth onto model silica surfaces was investigated. The ionic strength range to initiate the growth was found with the help of light scattering. The kinetics was monitored by quartz crystal microbalance. The apparent number of layers was estimated by comparing the overall adsorption amount to that of each single component at the same ionic strength and concentration (L*b*L approach *Figure 44*).

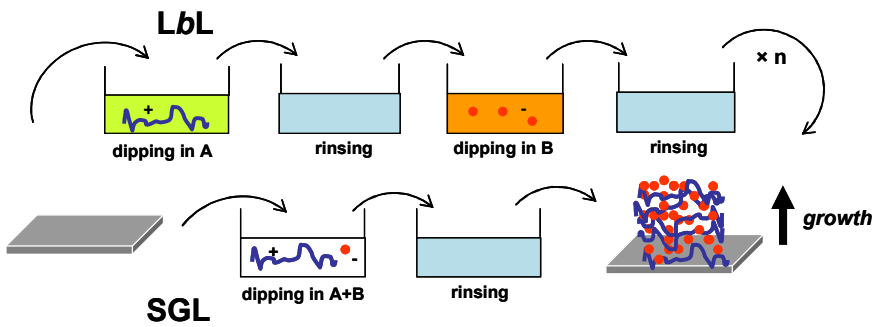


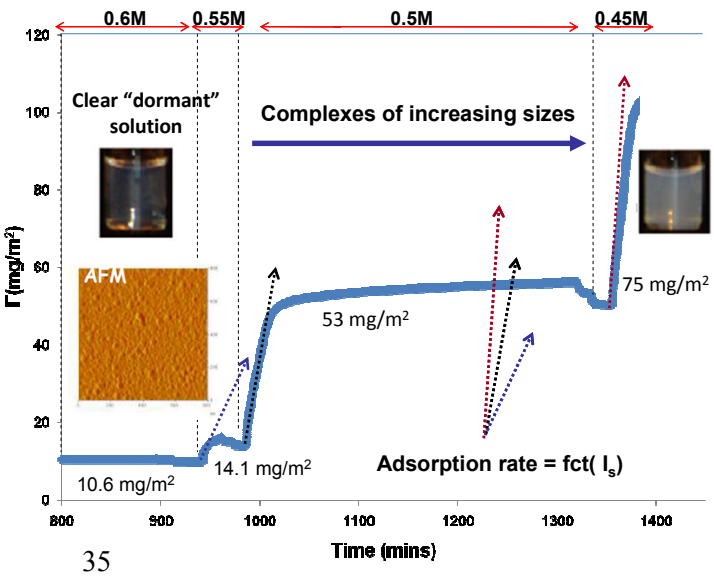
Figure 44*. Hybrid layer generation via i) layer by layer sequential adsorption method (LbL) and ii) surface grown layer approach (SgL).*

For purely organic systems, the growth typically stops after a period of time, and can be typically resumed by further reducing the solution ionic strength (*Figure 45*). For hybrid systems, the growth is indefinite within the experimental timescale. The ability to control both the aggregation rate via the ionic strength of the solution and the duration of the complexation step allows a fine tuning of the mass and/or the thickness of the heterostructured layer grown on the surface. The irreversibility or stability of such hybrid assemblies toward variations in the physical-chemistry conditions of the solution makes them robust functional agents suitable for surface modification in many areas.

Several hypotheses on the mechanism of growth were put forward and discussed. Initial growth on the surface can be explained in term of a higher local concentration for the pre-adsorbed component (A) than in the bulk initiating a favourable interaction with the second component (B). In order to evidence this hypothesis the complexation evolution in the bulk should be monitored on a longer time scale (~ ½ years).

The arrest of the growth can be attributed to the slow disappearance of the overcharging effect (charge overcompensation) with time at high ionic strength during the local "layering" process. The neat sign of the growing front potential might vary spatially, due to the polydispersity of the molecules and/or the mobility of the charges present on the polyelectrolytes or around the particles). Layering thru overcharging takes place at a local scale but unevenly throughout the surface. At high ionic strength, the electrostatic interaction is weak, and the extra charges can have a certain mobility to "slide", reorganise, or penetrate inside the already grown material to compensate the eventual "holes" of opposite charges.

Figure 45. *CeO_2 nanoparticles/polyelectrolytes surface growth as monitored by QCM onto a silicon wafer. The adsorption rate and the thickness can be tuned via the ionic strength and the adsorption time respectively. Below a certain ionic strength, no adsorption occurs anymore.*



When the charge carriers are flexible polymers (especially at a high ionic strength), the charge mobility is likely higher than in the case of inorganic particles. This feature might lead to an

earlier stop for a purely organic polymer system where reorganization is easier than in a case of a hybrid system. We are working currently to test that idea on a particles/particles system where the growth should last "indefinitely" according to the former hypothesis.

For multilayer thick film construction, this biomimetic method does not require successive steps. It is a versatile and likely efficient approach to generate multilayered structures with unlimited complexity. The growth of hybrid systems on surfaces with different physical-chemistry natures was studied as well. This approach could certainly be used in conjunction with existing methods like inkjet printing and/or photolithography to create patterned hybrid functional surfaces. This method offers the possibility to target spatially the functionalizing of an interface by either placing a controlled quantity (droplet for example) of the "dormant" solution at a given position/location on bare interfaces, or exposing pre-patterned interfaces (e.g. by UV, oxygen plasma, or block copolymers) to the dormant solution followed by triggering the growth by adding the "reactant" (water in our case). It offers then a considerable advantage over the classical (and sometimes fastidious) L*b*L assembly method which does not permit either a spatial and/or triggered functionalization.

II.4. POLYMER SURFACE WRINKLING

In October 2008, while I was still at CFL, some investigations on the targeted/selective functionalization of sub-µstructured PDMS surface have been initiated with the help of a 2 years postdoc (C. Badre) granted by the CNRS institute of chemistry in the framework of the Rhodia/CNRS/Upenn alliance; the starting point of an ambitious project on the dynamical tuning of some important surface properties (wetting/*adhesion*/*friction* and optics). I will briefly describe our approach.

Very recently several groups have reported the formation of various submicron wrinkle patterns. While many wrinkle structures are formed by heat-induced-strain on PDMS bilayers the use of mechanical force allows to separately control the amount and timing of strain applied to the substrate on both planar directions (either simultaneously or sequentially). This method can generate various submicron wrinkle patterns and their reversible transitions from flat to 1D ripple, to ripple with bifurcation, to ripple/herringbone mixed features, and to well-controlled formation of a highly-ordered zigzag-based 2D herringbone structures. This approach offers then the possibility to vary the surface topography (or texture) at different characteristic lengths, reversibly and (in some cases) in real time.

The process to obtain the wrinkled PDMS surfaces is very simple and the stretching can be done with 2 hands, 2 (unidimensional wrinkles) or 4 clamps (bidirectional wrinkling or herringbone structures) and a ruler (the process is now improved via 2 continuous motors). An oxygen plasma etcher is however needed to create the thin silica layer on top of the PDMS surface, responsible for the buckling forces. Thanks to the work of Chantal Badre, this approach is now mastered at CFL (& CRPP). We tackled in a first stage the targeted functionalization of the microstructure surface (ridges, grooves, walls) of the PDMS wrinkled surface using inorganic nanoparticles and some macromolecular binders. By stretching such wrinkled PDMS surface, the physical (roughness, structure) and the chemical (surface density of a given group or particles) features are changing enabling the possibility to switch from one state to the other one (and reversibly): wetting /non wetting, adhesive/non adhesive, high/low optical contrast.

In the dip coating process we take advantage of the fast hydrophobic recovery of the PDMS surface after an O_2 plasma exposure. The hydrophobic wrinkles are used as template to guide the nanoparticles into the grooves via simple capillary forces originating from the liquid meniscus and point toward the liquid slug direction; the assembly occur without any specific surface activation (*Figure 46*). Excess particles are removed with the dewetting front. A close packed assembly is obtained regardless the surface features of the wrinkles (physical-chemistry and spatial wavelength).

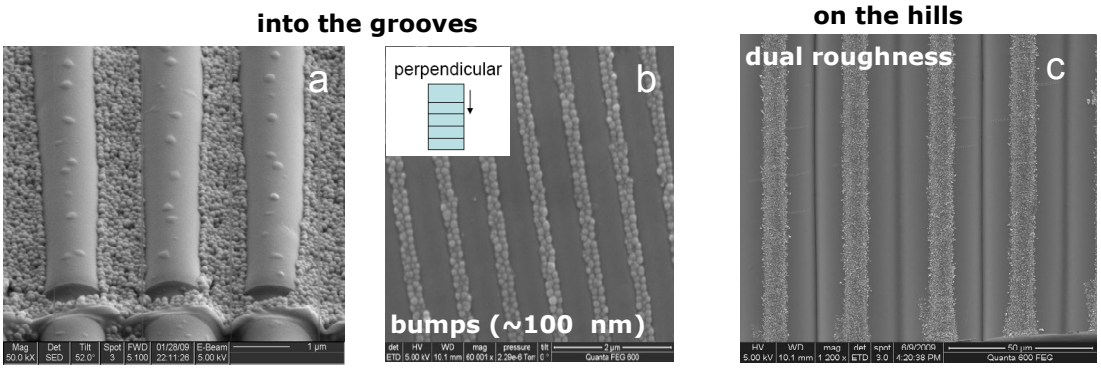


Figure 46. *SEM images of targeted functional PDMS wrinkles. (a-b) into the grooves via a perpendicular dip coating from a SiO_2 nanoparticles dispersion in ethanol (c) on the hills only via colloidal assembly using a cylindrical roller.*

Targeting the functionalization of the hills only is however far more complicated. We have developed a new approach that selectively transfers nanoparticles on top of nonplanar substrates using a cylindrical roller. It allows (loading/) transferring colloids from one substrate to another in a dry state without the need of a solution. A PDMS stamp is first wrapped around a cylindrical roller and subsequently enrolled on a flat *'donor surface'* previously covered with nanoparticles (via dip/spin coating for example). Silica nanoparticles (100 nm) can easily be removed from a flat PDMS surface (donor) and transferred to a different substrate (silicon wafer). The donor substrate can be used several times and the roller can transfer/load objects with different shapes and sizes on pretty large areas. Furthermore, rolling in different directions enables to build a 2D grid pattern of nanoparticles (*Figure 47*). This approach can also be extended to textured surfaces. A wrinkled PDMS substrate can be selectively functionalized on the hills only using this approach as seen in c. This approach is fast, simple, cost and energy effective and can be used in many different technologies areas. A patent has recently been filled.

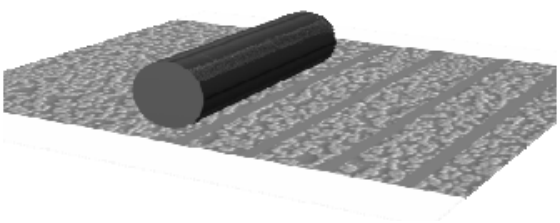


Figure 47. *Schematic illustration of the rolling process used in this work: Wrinkled substrate is wrapped onto a cylindrical roller and rolled (from right to left) on a flat substrate covered with NPs.*

III. PROJET CRPP - SURFACES FONCTIONNELLES ASSEMBLEES

Ces 2 premières années au CRPP m'ont permis de définir une nouvelle thématique, de mettre en place des collaborations internes et de nouveaux projets, de réamorcer mes réseaux *académiques et industriels* nationaux. L'approche que je développe maintenant à la fois fondamentale et applicative s'inscrit dans une démarche intégrée d'ingénierie de surfaces pour un meilleur contrôle des propriétés en approfondissant certains concepts afin de mieux contrôler à la fois la *mise en œuvre, la structure et la fonctionnalité statique et dynamique à l'échelle nano.* Une nouvelle équipe, appelée *Surfaces Fonctionnelles Assemblées* (SFA) s'est récemment constituée autour de cette approche. J'en ai pris la responsabilité en janvier 2010. Voici brièvement notre projet pour les années futures.

Les surfaces des matériaux sont habituellement modifiées afin de leur conférer des fonctionnalités de nature très diverse comme une résistance à la corrosion, une meilleure mouillabilité, une plus grande adhésion, la réduction des phénomènes de friction et l'usure ou des propriétés optiques (couche antireflet ou fortement réfléchissante) et électriques (couche conductrice, isolante ou semi-conductrice) très spécifiques. L'approche suivie par notre équipe, dite *bottom-up,* élabore de manière contrôlée des surfaces fonctionnelles à partir de briques élémentaires organiques et/ou inorganiques par auto et co-assemblage (électrostatique/hydrogène/van der Waals), reconnaissance moléculaire ou greffage et réticulation. L'idée est ici de maximiser les synergies possibles entre le monde des macromolécules, polymères, surfactants et celui des nanoparticules et autres nanotubes aux propriétés intrinsèques particulièrement intéressantes. Elles dérivent en effet de leur basse dimensionnalité, forme et haute réactivité et sont généralement différentes de leur alter-ego macroscopique. Il en découle un très grand nombre d'applications potentielles à haute valeur ajoutée dans des domaines aussi variés que la science des matériaux, la micro-électronique, ou les biotechnologies pour ce type d'assemblages 2D hybrides et nanostructurés. Des propriétés magnétiques, électriques, optiques ou chimiques peuvent être exploitées afin de construire des systèmes de stockage de donnée, d'énergie et d'éclairage, des actionneurs ou des capteurs.

Notre approche s'inscrit donc dans une démarche intégrée d'ingénierie de surfaces pour un meilleur contrôle des propriétés en approfondissant certains concepts afin de mieux contrôler à la fois la *mise en œuvre, la structure et la fonctionnalité statique et dynamique à l'échelle nano.* Cette approche à la fois fondamentale et applicative permettra à terme de générer des surfaces possédant des propriétés/fonctions modulables et réversibles sous l'effet de stimuli extérieurs comme un changement de pH, de force ionique, de température ou sous champ électromagnétique.

Trois axes sont actuellement en développement : ***i)*** la croissance contrôlée de couches hybrides nanoparticules / macromolécules directement à partir d'une interface solide/liquide ***ii)*** la nanostructuration/modulation d'une surface sous champ électrique appliqué ou généré localement ***iii)*** la génération de "rides" subμstructurées de rugosité et de permittivité électrique modulable et réversible.

Les propriétés recherchées sont principalement : *le* ***mouillage*** avec la génération de surfaces superhydrophiles (anti-brouillard) ou superhydrophobes spatialement contrôlées ; ***l'adhésion, la friction et la lubrification***, propriétés intrinsèquement reliées au mouillage, qui seront étudiées du point de vu physico-chimique mais également mécanique (tribologie, forces de surface...) ; ***l'optique*** avec la modulation de la permittivité diélectrique de ces couches en particulier dans l'UV-

visible (bande interdite photonique, extraction de la lumière, couche anti-réflexion) ; ***la conductivité électrique*** de films plastics transparents.

Ces travaux sont soit soutenus par des moyens institutionnels (ANR, région, université), soit menés en collaboration avec des partenaires industriels (Rhodia, Alcan, Saint-Gobain, L'Oréal, P&G…) ou au sein d'un consortium mixte académie/industrie. Voici très brièvement les 3 pistes que nous développons actuellement et qui constituent le socle de mon projet.

III.1. CROISSANCE CONTROLEE DE COUCHES HYBRIDES A PARTIR D'UNE SURFACE

Un projet ANR P3N *(Nanosciences, nanotechnologies et nanosystèmes)* dont je suis porteur a démarré en janvier 2010. Les surfaces des matériaux sont habituellement modifiées afin de leur conférer des fonctionnalités de nature très diverse comme une résistance à la corrosion, une meilleure mouillabilité, une plus grande adhésion, ou des propriétés optiques (couche antireflet ou fortement réfléchissante) et électriques (couche conductrice, isolante ou semi-conductrice) très spécifiques. Le projet SUGHAR aspire à développer un nouveau procédé de fonctionnalisation basé sur le concept de croissance de couches fonctionnelles à partir d'une surface (SgL) récemment mis en avant à la fin de mon séjour au CFL. Des couches hybrides d'épaisseurs comprises entre 10nm - 1µm peuvent être générées simplement en ***une seule étape*** à une interface solide/liquide grâce à la complexation de nanoparticles et/ou de macromolécules de charges opposées. Le contrôle précis des conditions expérimentales à l'orée du co-assemblage électrostatique permet la croissance d'une couche hybride directement à partir de l'interface tout en gardant le mélange en ***volume non réactif***.

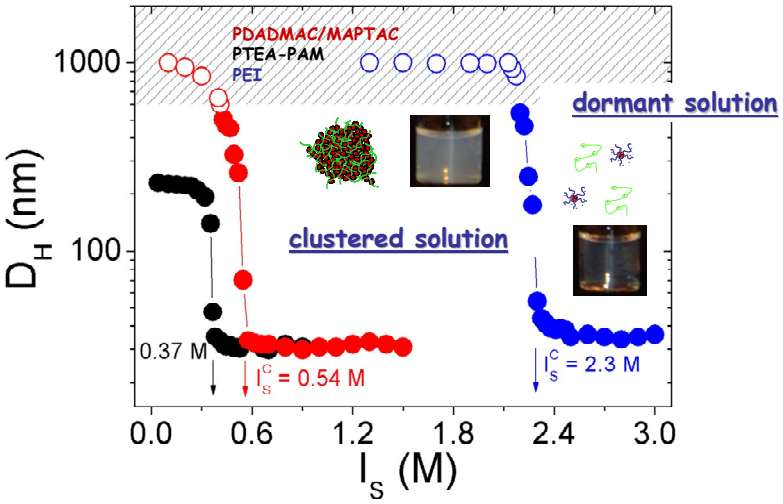


Figure 48. *Dépendance de la force ionique sur le diamètre hydrodynamique (DLS) de dispersions de nanoparticules anioniques de CeO_2-PAA et divers polyelectrolytes cationiques faibles ou fortes démontrant l'universalité de la transition de "dessalage" entre solution " dormante" et état agrégé.*

En mutualisant les compétences et les ressources des divers partenaires industriels et académiques, ce projet explore le potentiel et les limites de ce nouveau procédé de traitement de surface. Le projet *SUGHAR* étend une collaboration déjà fructueuse entre chercheurs du CFL, CRPP et du MSC à deux autres partenaires - Rhodia (le fabricant des 'ingrédients') et ALCAN (le fabriquant de 'surfaces fonctionnelles') qui ont tous deux un intérêt évident à développer des procédés dits verts. Le caractère unique de cette approche réside dans un procédé simple d'immersion du substrat dans une formulation aqueuse à température ambiante suivit d'un rinçage et d'un séchage allié à une consommation minimale d'énergie et de matière première. Cette approche très simple permet de contourner les inconvénients inhérents à l'adsorption séquentielle multi-étape du type *couche par couche* qui rendent toutes transpositions industrielles plus difficiles (voir *Figure 44*).

Des corrélations ont été clairement mises en évidence récemment entre la croissance de multicouches de polyelectrolytes sur une surface (L*b*L) et leur complexation en volume (*polyelectrolytes complexes* ou PEC). Nous allons approfondir ce lien entre complexation *volumique et surfacique* afin de développer une stratégie de contrôle de l'adsorption/complexation de nano-objets à une interface. Différents aspects de cette croissance interfaciale seront explorés. Le procédé de dépôt séquentiel *couche* par *couche* (L*b*L) sera pris comme référence car elle partage avec l'approche S*g*L le même contrôle entropique de la complexation au travers d'une adsorption électrostatique séquentielle multi-étape des composants élémentaires. La transposition de ce concept en milieu industriel est actuellement évaluée en partenariat avec le fabricant des 'ingrédients' (Rhodia) et de 'surfaces fonctionnelles' d'aluminium (Alcan). Ce travail a démarré en janvier 2010 au travers de la thèse de Sribharani Sekar au CRPP et du postdoc de Nawel Ould-Moussa au MSC dans l'équipe de J.-F. Berret en janvier 2011 en partenariat avec Rhodia (L. Qi) et Alcan (M. Boehm).

Les premiers résultats ont souligné les ingrédients clefs de l'approche S*g*L i) la nécessité d'avoir des briques élémentaires stables (stabilité d'origine électrosterique) dans un environnement très salin où la longueur de Debye est négligeable (< 1nm) afin de développer des solutions "dormantes" dans lesquelles l'interaction entre briques élémentaires est totalement écrantée ii) la possibilité de moduler finement de l'interaction électrostatique par simple dilution (ou dialyse) iii) le caractère universel de la transition de "dessalage" entre un état *agrégé* et *non agrégé (Figure 48)* iv) la mise en évidence du contrôle de cette croissance de surface sur un système polyelectrolytes/CeO_2(voir *Figure 45*).

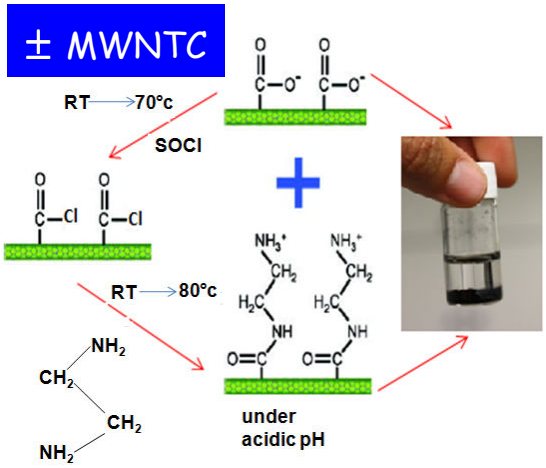
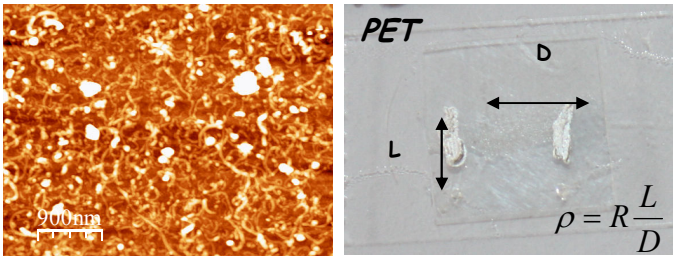


Figure 49. *Briques de MWNTC anioniques et cationiques obtenus par greffage de fonction carboxyles et amines. Le mélange des 2 solutions mères de charges opposées précipite bien instantanément (Thèse S. Sekar en cours).*

Nous travaillons actuellement sur la formulation de nanoparticles/tubes *cationiques* et *anioniques* stables électro-steriquement (CeO_2, SiO_2, MWNTC (

Figure 49) afin de générer des substrats superhydrophobes/superhydrophiles, des films transparents conducteurs (*Figure 50*) ou bien des surfaces d'aluminium anticorrosives.

Figure 50. *(g) Image AFM d'une bicouche percolée de nanotubes de carbone cationique NH_2) et anionique (COOH) déposée alternativement par L*b*L sur une feuille de PET. (d) Mesure de la conductivité/résistivité de cette feuille transparente de plastic ($\rho \sim 0.1$ M$\Omega.\square$)*



III.2. NANOSTRUCTURATION SPONTANEE OU INDUITE DE FILMS DE POLYMERES PAR UN CHAMP ELECTRIQUE.

L'élaboration de surfaces polymères possédant conjointement plusieurs niveaux d'organisation est un enjeu particulièrement ambitieux. Il a été en effet montré qu'il est possible, en jouant sur l'organisation aux échelles nanométriques, de moduler les forces de friction ou les interactions de nature thermodynamique afin de contrôler *in fine* des propriétés de mouillage, d'adhésion ou de lubrification. Nous proposons de coupler des propriétés bien connues comme *i)* la capacité des copolymères à blocs de s'auto-assembler spontanément aux toutes petites échelles, en formant des nanostructures contrôlées par les paramètres moléculaires avec *ii)* la fonctionnalisation de surface par des processus de ségrégation superficielle permettant un contrôle de la nature et de la concentration des groupes de surfaces, ce qui permet d'ajuster le caractère hydrophile/hydrophobe, tout en maintenant les propriétés mécaniques du matériau *iii)* à l'utilisation de champs électriques *appliqués* ou *générés insitu*. L'association des trois processus peut engendrer la coexistence de domaines organisés à l'échelle nanométrique intégrés dans une organisation à une échelle plus grande.

La sensibilité de ces films à se structurer à des échelles *micrométrique* sous l'action d'un champ électrique *appliqué* est une propriété qui a suscité un intérêt particulier au cours de la dernière décennie en raison de sa simplicité et de sa capacité à contourner les limites des techniques lithographiques conventionnelles. Plus spécifiquement, les conformations des polymères ioniques sont susceptibles d'être manipulées par l'application d'un champ électrique, permettant de moduler les propriétés de surface par l'application d'un champ externe.

Peut-on générer des champs électriques localement capables de "structurer" un film polymère à une échelle nanométrique ?

Peu après mon arrivée au CRPP, dans l'idée de quantifier plus directement les interactions entre nanoparticules de ceria (*voir nanoceria tool box*) et les substrats polymères, nous avons essayé avec C. Drummond et son étudiant en thèse I. Siretanu (en partenariat avec E. Papon au LCPO) de les mesurer à l'aide d'un appareil à force de surface (SFA). Deux surfaces de PS *spin coatées* sur des surfaces moléculairement plane de mica ont donc été mises en vis-à-vis avec l'une d'elle recouverte d'une monocouche de nanoparticules. Le pH de la solution aqueuse était fixé à 1.5 comme au sein de la dispersion stable de NP. Afin de minimiser la présence de bulles d'air sur la surface hydrophobe de PS, nous avons dégazé la solution aqueuse. L'attraction *van der waals* attendue à courte portée a été "remplacée" par une répulsion à longue distance et à des résultats très erratiques. Ces expériences en apparence *ratées* nous ont permit de découvrir que la source de cette force à longue portée entre surface de très faible rugosité était le résultat d'une *nanostructuration induite* de la surface vitreuse de PS sous l'effet du dégazage de la solution acide (*Figure 51*).

La thèse d'I. Siretanu a alors changé de direction afin de se consacrer entièrement à ce phénomène si étonnant…

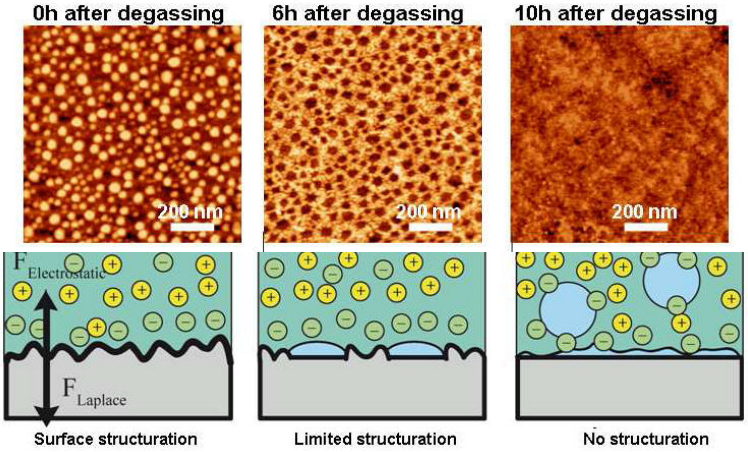


Figure 51. *Nanostructuration induite sur un substrat polymère par la génération insitu à l'interface solution aqueuse/polymère d'un champ électrique très intense par adsorption d'ions hydroxyles ou hydroniums. Modulation de cette adsorption ionique par un dégazage contrôlée d'une solution acide ou basique (thèse I. Siretanu en cours).*

En effet, lorsqu'une surface hydrophobe est en contact avec de l'eau une couche de densité réduite (couche d'air, nanobulles…) est présente à l'interface, empêchant tout contact intime entre les deux phases. La réduction de cette zone particulière peut avoir des conséquences remarquables sur l'interaction entre les deux phases. Une telle "proximité" entre une surface ou un film mince hydrophobe de polymère et une solution aqueuse peut induire l'auto-assemblage d'une nanostructure durable sur la surface solide grâce au développement d'une instabilité électro-hydrodynamique dû à l'adsorption d'ions hydroxyles (OH^-) et/ou hydroniums (H_3O^+). Cette instabilité et la nanostructuration résultante sont contrôlés par la charge de la surface hydrophobe (et le champ électrique résultant), elle-même fonction du pH et de la quantité de gaz dissous dans la solution. Au delà, ces premiers résultats démontrent très clairement la présence d'une zone de mobilité exacerbée à la surface de films vitreux de PS permettant une déformation/relaxation de surface bien en dessous de la température de transition vitreuse *Tg*, un concept toujours aussi discuté et controversé même après plus de15 ans de recherche…

Cet effet peut être facilement modulé afin de modifier divers substrats polymères à l'échelle sub micrométrique, offrant la possibilité d'une méthode de nanolitographie en une seule étape à partir de solutions aqueuses propres et réutilisables à souhait.

Un ANR blanche sera très prochainement déposée sur ce sujet afin d'approfondir à la fois les concepts physiques et physico-chimiques et les applications potentielles de cette approche.

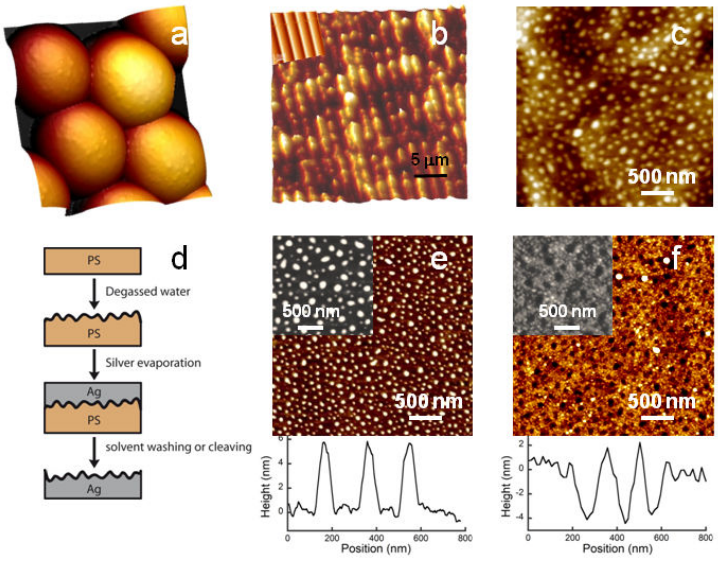


Figure 52. *Nanostructuration observée sur a) des latex de PS (~200 nm) b) sur un substrat "volumique" de PS partiellement protégé par une empreinte sinusoïdale de PDMS micro-ridée (λ= 2 µm; insert) et c) un film de PE semi-cristallin. La surface nanostructurée peut également servir de "patron" pour créer des motifs sur des films métalliques avec des bosses et/ou des trous de taille contrôlée.*

III.3. GENERATION DE "RIDES" SUBMICROTRUCTUREES DE RUGOSITE ET DE PERMITTIVITE ELECTRIQUE MODULABLE ET REVERSIBLE. APPLICATION AUX PROPRIETES DE MOUILLAGE ET A L'OPTIQUE.

Suite aux travaux démarrés au *CFL* lors du post-doctorat de Chantale Badre, nous aimerions développer des surfaces polymères subμstructurées obtenues par flambage/plissage de substrats polymères lisses possédant une topographie/rugosité et une permittivité diélectrique périodique. Les creux, bosses et parois seront fonctionnalisés de manière contrôlée et choisie avec des nano-objets inorganiques de haute permittivité diélectrique (TiO_2) et/ou un rapport d'aspect différent (particules vs. tubes…). Une caractérisation structurale, optique et de mouillabilité sera systématiquement réalisée pour chaque système.

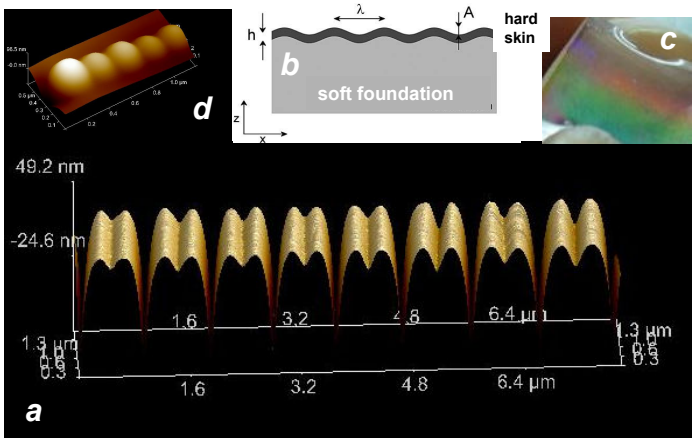


Figure 53. *Image AFM (a) d'une surface de PDMS "ridée" de rugosité périodique duale obtenue par flambage (b) que l'on peut "décorer" de manière ciblée avec des nanoparticules de haut indice de réfraction. Photographie présentant les contrastes optiques (UV-visible) de ce genre de structure périodique. Cette propriété est modulable en fonction du taux d'étirement du substrat (thèse E. Feltrin en cours).*

Nous souhaitons développer des surfaces dynamiquement modulables dans le domaine du mouillage (hydrophile-hydrophobe) et des substrats optiquement actifs.

Mouillage. Le mouillage sur une surface dépend non seulement de son énergie de surface (*chimie de surface*) mais aussi de sa texture (rugosité physique). Cette approche permet en principe de générer des surfaces de rugosité multiple de longueurs d'onde à plusieurs échelles (micro vers nano). L'idée est donc d'utiliser la modulation réversible de la(les) longueur(s) d'onde de ces rides (sous étirement) afin de décorréler *chimie et physique* et proposer des surfaces où l'on peut contrôler en temps réel la mouillabilité entre état de superhydrophobie et celui de mouillage complet (superhydrophilie). Cette approche nous permettra d'apporter des éléments de réponse à la question centrale de ce domaine : i) comment la rugosité à l'échelle micro & nano contribue t- elle *infine* au mouillage et aux transitions observées et ii) s'il est réaliste de *transiter* de manière réversible entre 2 états (non)mouillants. On pourra alors étudier par exemple une transition dynamique entre un état de type Wenzel (mouillage partiel sur les différentes échelles de rugosité) et un état de type Cassie-Baxter (état non-mouillant sur toutes les échelles de rugosité).

Optique. Dans le cadre d'applications photoniques, nous souhaitons générer des structures à bande photonique interdite complète et/ou modulable en collaboration avec R. Vallée de l'équipe NICE.

Dans le cas d'une structure carrée de veines diélectriques (d,a) dans l'air par exemple, une bande photonique interdite complète s'ouvre pour une polarisation TE du champ électromagnétique incident. Dans le ca où d= 0.165 a et ε = 8.9, la largeur de la bande interdite est de 18.9%. Par ajustement de de la distance inter-veines a, effectué grâce à l'étirement d'un surface flambée/plissée (PS or PDMS), on peut moduler le domaine de fréquence de la bande interdite. De plus, par étirement d'une telle surface flambée/plissée, les caractéristiques de la surface telles que la µstructure, la rugosité et la densité de surface d'un groupe donné de particules peuvent être ajustées continûment, permettant la commutation d'un état à un autre de façon réversible, comme un actuateur optique. Par dépôt successif des surfaces flambées/plissées ayant des couloirs dans les directions x et y et remplissant ces couloirs avec un matériau d'indice de réfraction élevé (TiO2), une structure analogue à la structure tas de bois présentant une bande photonique interdite complète à 3 dimensions, peut être obtenue. De nouveau, l'étirement contrôlé de ces structures flambées/plissées alternées permettra de réaliser un actuateur optique.

Ce travail vient de démarrer au CRPP en octobre 2010 au travers de la thèse d'Emeline Feltrin (BQR Bordeaux 1) en collaboration avec R. Vallée de l'équipe NICE spécialiste en photonique et plasmonique. Les premiers résultats comme le montre la *Figure 53* sont plutôt encourageants.

Dans un registre voisin, nous proposons d'introduire des surfaces plissées quasi-périodiques possédant des orientations aléatoires afin d'étudier leur efficacité sur l'extraction de la lumière dans les systèmes OLEDs où la lumière est principalement confinée dans les couches de haut indice de réfraction (milieu organique, ITO et substrat de verre), donnant lieu à une extraction de 20 % de la lumière seulement. De nombreuses études ont utilisé des grilles périodiques à l'échelle de la longueur d'onde pour récolter plus efficacement la lumière de ces OLEDs, Cependant, dans ce cas, l'extraction n'est efficace qu'à certaines longueurs d'onde fixées par la loi de Bragg. Nous nous attendons avec nos *structures aléatoires modulables* à des efficacités de collection accrues dans tout le spectre du visible, sans introduire de changement de spectre ou de directionnalité de la lumière. Ce travail sera effectué en partenariat avec St Gobain dés février 2011 (*Figure 54*).

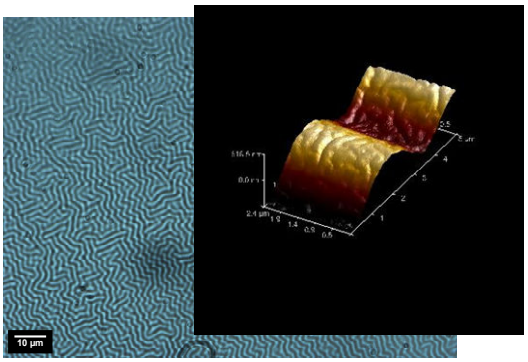


Figure 54. *(g) Surface PDMS ridée avec longueur d'onde donnée et une orientation aléatoire obtenue par stress osmotique. (d) Surface de PDMS de rugosité duale : rides aléatoires sur des rides périodiques. La (les) longueur(s) d'onde est (sont) modulable(s) par étirement de la structure PDMS.*

IV.1. ARTICLES

Thèse

1. **The Interaction and Fusion of Bilayers formed from Unsatured Lipids**
   E. Perez, J. Wolfe, JP. Chapel, ***Eur. Biophys. J.****, 19, pp. 275 (1991).*

2. **Can Zwitterionic Amphiphilic Bilayers Strucure Water in layers?**
   JP. Chapel, E. Perez, Y. Chevalier, ***Colloids & Surface****. A, 76, 59 (1993).*

3. **History-dependent hydration forces between silica surfaces**
   JP. Chapel, ***J. Col. Int. Sci.****, 162, 517 (1994).*

4. **Electrolyte species-dependent hydration forces between silica surfaces**
   J-P. Chapel, ***Langmuir****, 10, 4237 (1994).*

LMPB

5. **Alkylsilanes and silane - functionalized polyethylenes grafted on silica. Consequences on the polyethylene /glass adhesion**
   Gerard, J.-F., Duchet, J., Chapel, J.-P., Chabert, B., ***Polym. Prepr*** *37 (2), 88-89 (1996).*

6. **Influence of deposition process on the structure of the silane grafted layers**
   J. Duchet, J-P. Chapel, J-F. Gérard, N. Jaffrezic-Renault, ***Langmuir****, 13, p. 2271 (1997).*

7. **Grafting of silane -terminated polyethylenes on silica surfaces**
   J. Duchet, J-P. Chapel, B. Chabert, R. Spitz., J.-F. Gérard, ***J. App. Poly. Sci.****, 65, p. 2481 (1997).*

8. **Rôle des chaînes connectrices gréffées sur l'adhésion interfaciale entre verre et polyéthylène**
   J. Duchet, J.-P. Chapel, JF. Gérard. J. Brisson, ***Le Vide****, 284, pp. 74–76 (1997).*

9. **Effect of the Length of Tethered Chains and the Interphase Structure on Adhesion between Glass and Polyethylene**
   J. Duchet, J-P. Chapel, B. Chabert, J.-F. Gérard, ***Macromolecules****, 31, 8264 (1998).*

10. **Acid-Base Approach to Latex Containing Specific Groups Based on Wettability Measurements**
    B. Bouali, F. Ganachaud, J.-P. Chapel, C. Pichot, ***J. Col. Int. Sci.****, 208, pp. 81-90 (1998).*

11. **Constitution and structure of the surface layer and tribological properties of elastomers**
    D. M. Bielinski, L. Slusarski, J.-P. Chapel, W. Parasiewicz, ***Elastomery****, 14, pp. 3-10 (1999).*

12. **Interfacial adhesion between a high Tg thermoplastic and epoxy networks: interfaces vs. Interphases**
    Lestriez, B., Chapel, J.-P, Plummer, C.; Gérard, JF ***Polym. Mat.. Sci. Eng****., 81, pp. 434-435 (1999).*

13. **Mobilité et interactions aux surfaces polymères par nanoscopie à force atomique : chimie, friction, indentation**
    Ph. Game, J.-P. Chapel, ***Le Vide****, 291-1/4, 58-61 (1999).*

14. **Grafting of alkylchlorosilanes onto silica from solution for adhesion enhancement**
    J. Duchet, J.-P. Chapel, B. Chabert, J-F. Gérard, ***J. Adh. Sci. Tech****, 14, pp. 603-778 (2000).*

15. **Synthesis and characterization of Poly (N-Ethylmethacrylamide) thermosensitive latex particles**
    P. Hazot, Th. Delair, A. Elaissari, C. Pichot, J.-P. Chapel, ***Macro. Symp****., 150, pp. 291-96 (2000).*

16. **Tailoring the interfaces between thermoplastics and thermosets**

Lestriez B. , Chapel J.-P., Gerard J.- F., ***Le Vide****, 296, pp. 523-527 (2000).*

17. **Understanding the Adhesion Mechanisms of Enamel on Copper in Winding Wires**
J. Fournier, C. Boullanger, J.-P. Chapel, ***Wire & Cable Technology****, pp 47-50, Nov. (2000).*

18. **Thin layer of polystyrene grown densely from silica surface by "living" free radical polymerization**
C. Devaux, E. Beyou, Ph. Chaumont , J.-P. Chapel, **Le Vide**, 296(2/4), pp. 77-81 (2000).

19. **Surface roughness and surface energy versus bulk composition of highly cross-linked networks**
Lestriez B. , Duchet J. , Gerard JF, Chapel J.-P., ***LeVide****, 296(2/4), pp. 468–473 (2000).*

20. **Couches minces de polystyrène "vivant : Mobilité et organisation**
Devaux C., Chaumont Ph., Chapel J.-P. ***Le Vide****, pp. 1 - 4 (2001).*

21. **Gradient Interphase between Reactive Epoxy and Glassy Thermoplastic from Dissolution Process, Reaction Kinetics, and Phase Separation Thermodynamics**
B. Lestriez, J.-P Chapel, J.-F. Gerard, ***Macromolecules****, 34 (5), pp. 1204-13 (2001).*

22. **Nanoscale morphology of melt crystallized polyethylene/graphite (HOPG) interphase**
A. Tracz, J. Jeszka, J.-P. Chapel, ***Macromol Symposia****. 169, pp. 129-135 (2001).*

23. **Preparation of well structured organosilane layers on silica"**
J. Duchet, J.-P. Chapel, J.-F. Gerard, ***Composite interface****, 8(3/4), pp. 177-188 (2001).*

24. **Surface mobility of polyurethane networks containing fluorinated amphiphilic reactive additives**
Ph. Game, D. Sage, J.-P. Chapel, ***Macromolecules*** *35(3), pp. 917-923 (2002).*

25. **Influence of plasmid conformation and inserted sequence homology on natural transformation of Acinetobacter sp**
S. Demanèche, J.-P. Chapel, P. Simonet, ***Annals of Microbiology****, 52(1), pp. 61-69 (2002).*

26. **Preparation of poly(N-ethyl methacrylamide) particles via an emulsion/precipitation process: role of the cross-linker**
P. Hazot, J-.P. Chapel, C. Pichot, A. Elaissari, ***J. Pol. Sci A: Polym Chem.*** *40, pp. 1808-17 (2002).*

27. **Controlled structure and density of "living" polystyrene brushes on flat silica surfaces**
Devaux, C.; Beyou, E.; Chaumont, Ph; Chapel, J.-P. ***Eur. Phys. J. E: Soft Mat.*** *7, 345-352 (2002).*

28. **Functionalized AFM tip by "living" polystyrene brushes**
Devaux, C; Chapel, J.-P. ***Polymer Preprints*** *(2002), 43(2), pp. 281-282.*

29. **Synthesis of polymeric brushes tethered to silica surfaces by controlled radical polymerization**
Chaumont, P.; Chapel, J.-P.; Devaux, C.; Beyou, E. ***Polymer Preprints*** *(2002), 43(2), pp. 74-75.*

30. **Influence of the crystallization conditions on the morphology of the contact layer of polyethylene crystallized on graphite: atomic force microscopy studies**
Tracz, A.; Jeszka, J. K.; Kucinska, I.; Chapel, J.-P. ***J. App. Poly. Sci****, (2002), 86(6), pp. 1329-1336.*

31. **Morphology of iPP Spherulites Crystallized in Temperature Gradient**
Pawlak A., Chapel J-.P., Piorkowska E., ***J. App. Poly. Sci****, (2002), 86(6), pp. 1318-1328.*

32. **Functionalization of poly(N-ethylmethacrylamide) thermosensitive particles by phenylboronic acid.**
Hazot P.; Delair, T.; Elaissari, A.; Chapel, J.-P.; Pichot, C. ***Colloid Polym Sci*** *(2002), 280(7), pp. 637-646.*

33. **Surface migration of carboxylic acid in styrene-butadiene rubber and its tribological consequences**
Bielinski D.; Glab P.; Slusarski L.; Boiteux G., Chapel J.-P. ***J. App. Poly. Sci****., (2002), 86(13), pp. 3368-3376*

34. **Crystalline morphology at the interface between polyethylene-grafted glass and polyethylene**
J. Duchet, J-F. Gérard, J-P. Chapel, J. Brisson, ***J. App. Poly. Sci****. (2003), 87(2), pp. 214-229.*

35. **Controlled Polystyrene brushes grown on AFM tip**
C. Devaux, J.-P. Chapel, ***Eur. Phys. J. E: Soft Matter*** *(2003), 10(1), 77–81.*

36. **Adhesion mechanisms of Enamel/varnishes on Copper: adhesion promoter vs. corrosion inhibitor**
C. Boullanger, J. Fournier, JP. Chapel, ***J. Appl. Poly. Sci.*** *(2003), 89(4), pp. 952-958.*

37. **Importance of the Surface Layer for Polymer Materials**
L. Ślusarski, D. Bieliński, P. Głąb,J.-P. Chapel, ***Solid state Phenom****. (2003), 94, pp. 305-309.*

38. **Physical chemistry of "polygomer" surfaces through AFM forces measurements**
C. Devaux, J.-P. Chapel, ***Rev. Metal****. (2003) 5, pp. 541-550.*

39. **Poly (N-ethylmethacrylamide) thermally-sensitive microgel latexes: Effect of the nature of the crosslinker on the polymerization kinetics and physico-chemical properties**
P. Hazot, T. Delair, C. Pichot, J.-P. Chapel, A. Elaissari, ***C.R.A. Sci. Chim.*** *(2003) 6, pp. 1417-142.*

40. **Crystallization of polymers in temperature gradient**
E. Piorkowska, A. Pawlak, J.-P. Chapel, ***Int. J. Forming Processes*** *(2004) 7(1-2), pp. 195-208.*

41. **Polyethylene ultrahydrophobic surface: synthesis and original properties**
J. Fresnais, L. Benyahia, JP. Chapel, F. Poncin-Epaillard, ***Eur. Phys. J. App. Phys*** *(2004) 26(3), pp. 209-214.*

42. **Hybrid Polymer Latexes : Acrylics-PU From Miniemulsion Polymerization : Properties Of Hybrid Latexes Versus Blends**
C. Wang, F. Chu, A. Guyot, C. Gauthier, J.-P. Chapel, ***Polymer*** *(2005) 46, pp. 1113–1124.*

43. **Highly Stretched Polymer Brushes with a low Swelling Capacity**
C. Devaux, F. Cousin, J.-P. Chapel, ***Macromolecules*** *(2005) 38(10), pp. 4296-4300.*

44. **Elaboration and electrical characterization of silicone-based anion-exchanging materials**
H. Touzi, Y. Chevalier, H. Ben Ouada, J.-P. Chapel, N. Jaffrezic-Renault, ***Materials Science and Engineering C*** *(2006) 26, pp. 462 – 471.*

45. **Synthesis of transparent ultrahydrophobic polyethylene surfaces**
J. Fresnais, J.-P. Chapel, F. Poncin-Epaillard, ***J. Coatings Tech.*** *(2006) 200, pp. 5296–5305.*

CFL

---

46. **Stability and adsorption properties of electrostatic complexes: Design of hybrid nanostructures for coating applications**
Qi, L., J.-P. Chapel, et al. ***Langmuir*** *(2007), 23(24): pp. 11996-11998. DOI*

47. **Organic versus hybrid coacervate complexes: co-assembly and adsorption properties**
Qi, L., J.-P. Chapel, et al. ***Soft Matter*** *(2008) 4(3): pp. 577-585. DOI*

48. **Redispersible Hybrid Nanopowders: Cerium Oxide Nanoparticle Complexes with Phosphonated-PEG Oligomers**
Qi, L., A. Sehgal, et al. ***ACS Nano*** *(2008), 2(5): pp. 879-888. DOI*

49. **Influence of nitroxide structure on polystyrene brushes "grafted-from" silicon wafers**
Ostaci, R.-V., Celle C., Drockenmuller E. & Chapel J.-P. ***J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.****(2008) 46(10): pp. 3367-3374. DOI*

50. **Universal scattering behavior of co-assembled nanoparticle/polymer clusters**
Fresnais J., Berret J.-F., Qi L., Chapel J.-P, Oberdisse J. ***Phys. Rev. E****, (2008) 78(4): p. 040401. DOI*

51. **Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties**
Fresnais J., Chapel J.-P., Benyahia L., Poncin-Epaillard F. ***J. Adh. Sci. Tech.*** *(2009) 23: pp. 447–467. DOI*

52. **Dissimilar Ph-Dependent Adsorption Features Of Bovine Serum Albumin and α-Chymotrypsin on Mica Probed By AFM**
Demanèche S., Chapel J.-P., Jocteur Monrozier L., Quiquampois H. ***Coll. Surf. B: Biointerfaces*** *(2009), 70: pp. 226-231. DOI*

53. **Two-Dimensional Sol-Gel Transition in Silica Alkoxides at the Air/Water Interface**
O. Tadjoa, Ph. Cassagnau, J.-P. Chapel, ***Langmuir*** *(2009), 25(19): pp. 11205-11209. DOI*

54. **Microfluidics with on-line dynamic light scattering for size measurements**
F. Destremaut, J.-B. Salmon, L. Qi & J.-P. Chapel, ***Lab on a Chip*** *(2009), 9: pp. 3289-3296. DOI*

55. **Influence of the formulation process in electrostatic assembly of nanoparticles and macromolecules in aqueous solution: the mixing pathway**
L. Qi, J. Fresnais, J.-F. Berret, I. Grillo & J.-P Chapel, ***J. Phy. Chem. C*** *(2010), 114(30), pp. 12870-12877. DOI*

CRPP

56. **Influence of the formulation process in electrostatic assembly of nanoparticles and macromolecules in aqueous solution: the interaction pathway**
L. Qi, J. Fresnais, J.-F. Berret, & J.-P Chapel ***J. Phy. Chem. C*** *(2010), 114, (30), 12870-12877. DOI*

57. **Magnetic nanowires generated via the waterborne desalting transition pathway**
Yan M., Fresnais J., Sekar S., Chapel J.-P., Berret J.-F. ***ACS App. Mat.& Int.*** *(2011), 3(4) : pp. 1049-1054. DOI*

58. **Water-ions induced nanostructuration of Hydrophobic polymer surfaces**
I. Siretanu, J.-P. Chapel, C. Drummond, ***ACS Nano*** *(2011), 5(4): pp. 2939-2947. DOI*

59. **Evidence for proteolysis of a recombinant prion protein in a lamb brain-amended loamy soil**
D. Rapp, P. Potier, H. Rezaei, J.-P. Chapel, L. Jocteur-Monrozier, ***Eur. J. Soil Sci.*** *(2011),* **62**, 607–616 *DOI*

60. **Versatile Assembly of Nanoparticles & Polyelectrolytes Based on Electrostatic: From coating, Clustering & Layerby-Layer Processes to Current Applications**
Chapel, J.-P. & Berret, J.-F. In press ***Current Opinion in Colloids and Interface Science*** *(2011).*

61. **Targeted assembly of nanoparticles via Enrolling and Printing on wrinkled PDMS**
C. Badre, S. Yang, J.-P. Chapel, In press ***Soft Matter*** *(2011).*

62. **Substrate Remote Control of Polymer Film Surface Nanostructuration**
Siretanu, I., J.-P. Chapel, C. Drummond, submitted to ***Physical Review Letter*** *(2011).*

63. **Phosphonated-PEG cerium oxide nanoparticles with interfacial activity**
Qi, L., J.-P. Chapel , submitted to ***Advanced Funct. Material*** *(2011).*

En Préparation

64. **Stability of Carbon nanotubes dispersion in very high ionic strength** *Sekar S, E. Feltrin & Chapel J.-P.*

65. **Easy route to surface functionalization using charged inorganic nanoparticles** *Chapel, J.-P.& A. Rao.*

66. **Structure and Drug Delivery Properties of Charged−Neutral Double Hydrophilic Block Copolymer Micelles**. *Chin K; Colby R. H.; Chapel J.-P.*

67. **Spontaneous growth of a hybrid layer from a surface**. *Qi L.,. Sekar S.& Chapel J.-P.*

IV.2. VIDEO

1. ACSNanotation (2008) :

http://www.acsnanotation.org/NanoTubePlayer/tabid/131/VideoId/56/Redispersible-Hybrid-Nanopowders-Cerium-Oxide-Nanoparticle-Complexes--With-PhosphonatedPEG-Oligomers.aspx :

.

IV.3. CHAPITRES DE LIVRE

1. **Assembling of Polymer Particles onto Solid Supports for Medical Applications**
   J.-P. Chapel, T. Taniguchi *in Colloid Polymers: preparation and biomedical applications* edited by A. Elaïssari, Marcel Dekker Inc., pp. 351-379 (2003).

2. **Particules de latex sur supports plans : modifications et applications**
   J.-P. Chapel *Chap. 42 in Les latex synthétiques : Elaboration, Propriétés et Applications*, TEC & DOC (Lavoisier), pp. 1187-1212 (2006).

3. **Plasma Synthesis of Ultrahydrophobic Polymeric Surfaces**
   J. Fresnais, L. Benyahia, F. Poncin-Epaillard, J.-P. Chapel. ***Surf. Mod. Tech. XVIII****, ed T.S. Sudarshan, M. Jeandi, J. J. Stiglich, 245-249 (2006).*

IV.4. BREVETS

1. **Device for capturing a target molecule**
   (FR2817968) Hazot, P.; Chapel, J.-P.; Delair, T.; Elaissari, H. PCT Int. Appl. WO 0246759 (bioMérieux SA, France., France: CNRS): 42 pp (2002).

2. **Methods of fabrication and use of polymers for analysis card apparatus**
   (FR2826454). V. Servat, A. Theretz, J.-P. Chapel. PCT Int. Appl. WO 0300748 (bioMérieux SA, France: CNRS): 30 pp. (2003).

3. **Method for modifying a surface using inorganic oxide nanoparticles**
   Chapel, J.-P.; Rao, A.; Zong, Z. PCT Int. Appl. WO-2007 126925-A2; WO-2007-126925-A3; US-2008-124467-A1 (Rhodia Inc., USA – CNRS France) (2008).

4. **Aqueous dispersions of hybrid coacervates delivering specific properties onto solid surfaces and comprising inorganic solid particles and a copolymer**
   Chapel, J.-P.; Morvan, M.; Qi, L. PCT Int. Appl. WO-2008 008354-A2; WO-2008008354-A3; US-2008248209-A1 (Rhodia Inc., USA – CNRS France) (2008).

5. **Modified surfaces comprising nanoscale inorganic oxide particles**
   Chapel, J.P., L. Qi, PCT Int. Appl. WO 2008-US11164 20080926. Priority: US 2007-995824 20070928. 41pp (Rhodia Inc., USA; CNRS, France) (2008).

6. **Hybrid nanoscale particles with interfacial properties**
   Qi, L.; J.-P. Chapel et al. (2008). PCT Int. Appl. WO 2009-137097 Priority: US 2008-0127109P 20080509 (Rhodia Inc., USA; CNRS France) (2009).

7. **Co-assembly method and co-assembled structures made thereby**
   Fresnais, J-F. Berret, L. Qi and J-P. Chapel (2010) PCT Int. Appl. WO 2010-120267 (2009-US4302) WO, (Rhodia Operations, Fr.; CNRS,Fr).

8. **Procédé de formation d'un motif sur une surface d'un support**
   Siretanu I., Chapel J.-P., Drummond C. V/Réf. : 03398-01 copro N/Réf. : CHN/im - F064400277/FR/BN filed on March 18, 2010 serial No FR-10/01078 (CNRS, France).

9. **Selective nanoparticle assembly systems and methods**
   C. Badre, J.-P. Chapel (2011), US 13/078,583 (Rhodia Inc., USA; CNRS, France).

IV.5. COMMUNICATIONS

IV.5.1. Invitées

1. *Hydration forces between silica surfaces* - Boston, Gordon Research Conference "Water and Aqueous Solutions" 3-7 août 1992, J.-P. Chapel & R. Horn.
2. *Structure and mobility at polymer surfaces from AFM force measurements. Chemical, Frictional and indentation aspects* - Euro. Res. Conf. "Interfacial behaviour in polymer and colloidal systems", Aghia Pelaghia (Crete), 18-23 September 1999, Ph. Game, J.-P. Chapel.
3. *Structure et Organisation des surfaces "polygomères" à l'aide de pointes AFM fonctionnalisées"* - Journées Surfaces Interfaces 2000, 27-28 Janvier 2000, Paris (France), J.-P. Chapel.
4. *Gradient morphologies vs. Interfaces in epoxy-amine/high-Tg thermoplastics : consequences on the interfacial adhesion*, World Polymer Congress, Macro IUPAC 2000, 9-14 July Warsaw (Poland), B. Lestriez, J.-P. Chapel, JF Gerard.
5. *Thin Layer of PS by "Living" Free Radical Polymerization: physico-chemical properties - Chains@Interfaces 2001, EuroConference on the Physics of Surfactants and Polymers at Interfaces - 14 to 19 January 2001 in Évora, Portugal?* C. Devaux, E. Beyou, J.-P. Chapel.
6. *Physico-chimie de la surface de matériaux polymères par mesures de forces AFM* - Colloque Matériaux et Microscopies, ENS des Mines de St-Etienne 13 - 14 mars 2001 J.-P. Chapel
7. *Understanding the Adhesion Mechanisms of Enamel on Copper in enamelled wires* - CABLE WINDING 2001 Conference, Berlin, (Germany) 26-28 June 2001, J. Fournier, C. Boullanger, J.P. Chapel.
8. *Very Thin Layers of Living Polystyrene Mobility and Organization" Interfaces and Colloidal Systems* - EuroConference on Interfaces and Thin Films of Polymers and Colloidal Systems, Acquafredda di Maratea, Italy, 8-13 September 2001. C. Devaux, E. Beyou, P. Chaumont, J.-P. Chapel.
9. *Crystallization Of Polymers In Temperature Gradient* - The 5th International Esaform Conference On Material Forming, Krakow (Poland) April 14-17, 2002, E. Piorkowska , A. Pawlak, JP Chapel, R. Nowacki.
10. *Synthesis Of Polymeric Brushes Tethered To Silica Surfaces By Controlled Radical Polymerization* - 224th ACS National Meeting August 18-22, 2002 Boston, J.-P. Chapel, C. Devaux, E. Beyou.
11. *Fonctionnalisation des surfaces et des interfaces dans les systèmes macromoléculaires. Application à la microfluidique, la biologie et les revêtements* - Journée «Nouvelles technologies de fabrication de microcomposants plastiques - OMNT » 17 Octobre 2002, Grenoble. J.-P. Chapel.
12. *Conformation de brosses denses de PS greffées par réflectivité de neutrons* - Laboratoire Leon Brillouin (LLB) Comité Scientifique du CNRS-Saclay 4-5 Juillet 2003. C. Devaux, F. Cousin, J.-P. Chapel.
13. *AFM et Polymères : morphologie, physico-chimie, physico-mécanique de surface »* Journée Scientifique RéCaMiA "Microscopies des polymères" 20 Nov. 2003 St Etienne. J.-P. Chapel.
14. *Physico-chimie et physico-mécanique de surface macromoléculaires* - Journées Thématiques du GN-MEBA « Microscopies et Microanalyses des matériaux mous et biologiques » 13-14 Mai 2004, L'Oreal (Aulnay-sous-Bois) J.-P. Chapel.
15. *Nanoparticle-Polymer Complexation: From Singlet Nanocolloids to Coacervate Superstructures* – PCCM Symposium: Self-Assembly, Guided and Otherwise, Nov. 4-5, 2005, Princeton University, NJ, USA. A. Sehgal, J.-F. Berret, J.-P. Chapel.
16. *Redispersible hybrid nanopowders: cerium oxide nanoparticle complexes with Phosphonated−PEG oligomers.* Particles 2008: Particle Synthesis, Characterization, and Particle−Based Advanced Materials. Orlando, FL 10-13 May 2008. Qi, L.; Chapel, J.-P.
17. *Surface−induced electrostatic co−assembly of nanoparticles and polyelectrolytes* - Self−organized structures in ionic polymer systems: experiment, theory and modelling. Biarritz, France May 2009 Qi L; Chapel J.-P.

IV.5.2. Internationales

1) *Forces between amphiphilic monolayers with different headgroup size* - 7ème Conférence Internationale Surfaces et Colloïdes, Compiègne, 7-13 Juillet 1991, J.-P. Chapel, E. Perez, Y.Chevalier.
2) *Forces between surfaces coated with zwitterionic amphiphiles* - European Research Conference on "Colloïds and Interfaces: Dynamic and charge effects in amphiphilic and interfacial systems", Klingenthal, France, 1-5 Sept. 1991, E. Perez, J.-P. Chapel.
3) *Can Zwitterionic amphiphilic bilayers structure water in layers? An experimental study* - XII European Chemistry at Interfaces Conference, Lund, Suède, 28 Juin-2 Juillet 1992, J.-P. Chapel, E. Perez, Y. Chevalier.
4) *Short-range forces between bilayers made of zwitterionic amphiphiles with different headgroup size* - International workshop on Membrane structure, dynamics and interactions via neutron and X-ray scattering, Saclay 23-26 Avril 1993, J.-P. Chapel, E. Perez, Y. Chevalier.

5) *Effect of chain length of coupling agents on the silica-polyethylene adhesion - ICAST '95, 1st International Congress on Adhesion Science & Technology, October 16-20 1995, Amsterdam, The Netherlands*, J. Duchet, J.-P. Chapel, B. Chabert, J.-F. Gérard.
6) *Effect of chain length of coupling agents on the silica-polyethylene adhesion*, *6th Int. Conf. Composite Interfaces, Zichron Yaacov (Israel), May 5-8 1996*, J.Duchet, JP. Chapel, B. Chabert, J.-F. Gérard
7) *Alkylsilanes and silane-functionalized polyethylenes grafted silica. Consequences on the polyethylene/glass adhesion* - Fundamentals of Adh. And Interfaces Symp.(ACS), Orlando, August 25-30 1996, J. Duchet, J.-P. Chapel, B. Chabert, J.-F. Gérard
8) *Effect of grafted chains on the interfacial adhesion between glass and polyethylene* - Composite'96 and Oriented Poly. Symp.", Boucherville (Canada), October 1996, J. Duchet, J.-P. Chapel, B. Chabert, JF. Gérard.
9) *Mobility and surface reorganisation of Polyurethane networks containing reactive surfactant additives* - Eur. Conf. (EPS) on Surface and Interface in Polymers and Composites, Lausanne (CH), June 97, Ph. Game, D. Sage, J-P. Chapel.
10) *Effect of the length of tethered chains on adhesion between glass and PE* - Eur. Conf. (EPS) on Surface and Interface in Polymers. and Composites, Lausanne (CH), June 97, J. Duchet, J -P. Chapel, B. Chabert, J- F. Gérard.
11) *Effect of connecting chains on the interfacial toughness between an epoxy network and a high-Tg thermoplastic*, Surface and Interfacial Phenomena in Macromolecular Systems, Prague, 21-22 July 1997, B. Lestriez, J-P. Chapel, J-F. Gérard.
12) *Design of interfaces and interphases between a high Tg thermoplastic (PPE) and epoxy networks* - The Seventh International Conference on Composite Interfaces (ICCI-VII), May 10-13 1998, Fujisawa-Shonan, (Japan), B. Lestriez, J-P. Chapel, J-F. Gérard.
13) *(Poster) Tailoring Glass/Polyethylene interface by grafting silane-terminated polyethylene connecting chains* - The Seventh International Conference on Composite Interfaces (ICCI-VII), May 10-13 1998, Fujisawa-Shonan (Japan), J. Duchet, J-P. Chapel, J-F. Gérard.
14) *Constitution and structure of the surface layer and tribological properties of elastomers - Int. Conf.* ELASTOMER 98, 13-15 Oct.98 Warsaw (Poland), D. M. Bielinski, L. Slusarski, J-P. Chapel.
15) *Synthesis and characterization of Poly (N-Ethylmethacrylamide) thermosensitive latex particles* - Fourth International Symposium on Polymers in Dispersed Media, 11 - 15 April 1999 - Lyon (France), P. Hazot, Th. Delair, A. Elaissari, C. Pichot, J. P. Chapel
16) *Tailored interfaces and interphases between hight-Tg thermoplastics and epoxy networks* - 6 th European Symposium on polymer blends, Mainz (GERMANY), May 17-19 1999, B. Lestriez, J.-P. Chapel, C. Plummer, J.F. Gérard.
17) *Interfacial adhesion between high Tg thermoplastics and epoxy networks: interfaces vs interphases* - ACS Meeting, New – Orleans (USA), August 22-26 1999. B. Lestriez, J.P. Chapel, C. Plummer, J.-F. Gerard.
18) *Investigation of deformation and fracture mechanisms of polymer/polymer and polymer/glass interfaces by AFM* - Yield and Fracture of Polymers, Cambridge (UK), 10-13 April 2000, B. Lestriez, J. Duchet, J.-P. Chapel, JF Gerard.
19) *Thin Layer Of Polystyrene Grown Loosely Or Densely From Silica Surface By "Living" Free Radical Polymerization*", *World Polymer Congress, Macro IUPAC 2000, 9-14 July Warsaw (Poland)*, C. Devaux, E. Beyou, J.-P. Chapel.
20) *(poster) Structure And Mobility Of Pu Networks Containing Reactive Surfactant Additives From AFM Force Measurements: Chemical, Frictional And Indentation Aspects* - World Polymer Congress, Macro IUPAC 2000, 9-14 July Warsaw (Poland), Ph. Game, J.-P. Chapel.
21) *Crystallization of Polyethylene at Melt/Graphite Interface- Influence Of Nanoscale Roughness Of The Substrate - World Polymer Congress, IUPAC 2000, 9-14 July Warsaw*, A. Tracz, JK. Jeszka, J.-P. Chapel.
22) *Thin layer of polystyrene grown densely from silica surface by "living" free radical polymerization - Eurhad 2000, 5th European Conf. on Adhesion, 18-21 Sept. 2000, Lyon (France),* C. Devaux, E. Beyou, J.-P. Chapel.
23) *(poster) Surface roughness and surface energy versus bulk composition of highly cross-linked networks - Eurhad 2000, 5th Eur. Conf. on Adhesion, 18-21 Sept. 2000, Lyon (France),* B. Lestriez, J.F. Gérard, J.-P. Chapel.
24) *Thin Layer Of Polystyrene Grown Loosely Or Densely From Silica Surface By "Living" Free Radical Polymerization - EPF Workshop, Controlled Architectures And Supramolecularity of Polymers, June 19-20 2000, Paris (France)*, C. Devaux, E. Beyou, Ph. Chaumont , J.-P. Chapel.
25) *Nanoscale Morphology Of The Contact Layer Of Polyethylene Crystallized On Different Substrates: AFM Studies - Euro-Fillers '01 Conference Fillers For The New Millenium, 9-12 JULY 2001 Lodz, Poland*, Tracz, Kucinska I., Chapel J.-P.
26) *Nanoscale morphology on melt crystallised polyehylene/molecularly flat substrate - 2nd International Conference on Scanning Probe Microscopy of Polymers 21-25 July 2001 in Weingarten,* A.Tracz, J.K.Jeszka, I,Kucinska, J.-P. Chapel.
27) *Crystallization of isotactic polypropylene films in temperature gradient - European Polymer Federation Congress, 15-20 July 2001, Eindhoven, Netherland,* A. Pawlak, E. Piorkowska, J.-P. Chapel.
28) *Tribological effect of chloroparaffin wax addition to NR: modification of the surface layer - IIIrd International Symposium on Tribochemistry, Kracow (Poland) 10-12 Sept. 2001*, D. Bielinski, P. Glab, J.-P. Chapel.

29) *Fracture processes involved for epoxy network-amorphous thermoplastic interfaces* - MRS Fall Meeting, Polymer Interfaces and Thin Films, Nov. 26 - 30, 2001 Boston, J.-F. Gerard, B. Lestriez, J.-P. Chapel C. Plummer, H. Brown.
30) *(poster) Influence Of Epdm Matrix On Composition And Structure Of PE/EPDM Blends* - 7th European Symposium on Polymer Blends, Lyon-Villeurbanne, May 27-29 2002, L. Ślusarski, D. Bieliński, G. Boiteux, J.-P. Chapel.
31) *(poster) Tailoring The Interfaces Between Thermoplastics And Thermosets* - 7th European Symposium on Polymer Blends, Lyon-Villeurbanne, May 27-29 2002, B. Lestriez, J.-P. Chapel, J.-F. Gerard.
32) *Functonalized AFM Tip By "Living" Polystyrene Brushes"* - 224th ACS National Meeting August 18-22, 2002 Boston, C. Devaux , J.-P. Chapel.
33) *"Importance of the Surface Layer for Polymer Materials"* Symposium on Interfacial Effects in Nanostructured Materials, Warsaw, Poland, 14-18 September 2002, L. Ślusarski, D. Bieliński, P. Głąb, J.-P. Chapel.
34) *Surfaces Mechanisms of interaction of hard and soft proteins with mineral"* 16th International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Oirase, Japon, 1-6 Septembre 2003. Quiquampoix H., Demanèche S., Chapel J.-P., Servagent-Noinville S.
35) *Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends* - International Symposium on Polymers in Dispersed Media Colloids : from Preparation to Applications April 4 - 8 2004 LYON. C. Wang, A. Guyot, C. Gauthier, J.-P. Chapel.
36) *The plasma synthesis and characterization of ultrahydrophobic surface* - 40th IUPAC World polymer congress, July 4-9, 2004, Paris. J. Fresnais, L. Benyahia, J.-P. Chapel, F. Poncin-Epaillard.
37) *Reduced swelling capacity of highly stretched PS brushes grown on silica.* 40th IUPAC World polymer congress, July 4-9, 2004, Paris. C. Devaux, F. Cousin, E. Beyou, J.-P. Chapel.
38) *(poster) Semi-crystalline polymer thin films: processing and peculiar properties"* 40th IUPAC World polymer congress, July 4-9, 2004, Paris. C. Celle, C. Jérôme, J.-P. Chapel.
39) (poster) *Interfacial rheolgy of reactive and non reactive organic layers*". 40th IUPAC World polymer congress, July 4-9, 2004, Paris. O. Tadjoa, Ph. Cassagnau, J.-P. Chapel.
40) *Very thin controlled PS layers on silicon wafer: synthesis and mobility* - MODEST - 3rd Congress of the Modification Degradation & Stabilisation August 30 – Sept. 2, 2004, Lyon (France). C. Celle, E. Beyou, J.-P. Chapel.
41) 2D-*Viscoelastic behaviour of the sol-gel transition in silica alkoxides at air/water interface"* - International Conference on Interfaces & Interphases in Multicomponent Materials Sep. 12-14, 2005 – Lyon (France). Ph. Cassagnau, J.-P. Chapel.
42) *Nanotribology And Nano-Mechanics Of Biomaterials: The Keratin Fiber*" World Tribology Congress III Sep. 12-16, 2005, Washington, D.C., USA. G. S. Luengo, J. R. Smith, J.-P. Chapel, S. Hengsberger, A. Kulik.
43) *Mechanisms of protein adsorption and fate of prions in soil* - Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms (ISMOM), 20-24 Sept. 2004, Wuhan, China. H. Quiquampoix , J. Abadie, M.H. Baron, J.-P. Chapel, S. Demanèche, J. Grosclaude, D. Rapp, H. Rezaei, P. Rigou.
44) Monolayers *of inorganic nanoparticles on the air-water interface and beyond* - The 80th ACS Colloid and Surface Science Symposium, June 18-21, 2006, Boulder, CO, USA. P. Muller, J.-P. Chapel.
45) (poster) *Block copolymer - nanoparticles complexes. Bulk formation and surface properties* - Gordon Research Conference *Polymer Physics*, July 23-28, 2006, Connecticut College, New London, CT. J.-P. Chapel.
46) *Cerium oxide nanoparticle complexes with phosphonated−PEG oligomers: redispersible hybrid nanopowders and interfacial activity* - Gordon Conference "Colloidal, Macromolecular & Polyelectrolyte Solutions" 3-8 Feb. 2008 Ventura, CA. Qi, L.; Chapel, J.-P.
47) (poster) *Stability and adsorption properties of electrostatic complexes: design of hybrid nanostructures for coating applications* - Gordon Conference "Colloidal, Macromolecular & Polyelectrolyte Solutions" 3-8 Feb. 2008 Ventura, CA. Qi, L.; Chapel J.-P.
48) *Structure and Drug Delivery Properties of Charged−Neutral Double Hydrophilic Block Copolymer Micelles".* Gordon Conference "Colloidal, Macromolecular & Polyelectrolyte Solutions" 3-8 Feb. 2008 Ventura, CA. Chin K; Colby R. H.; Chapel J.-P.
49) *Hybrid nanopowders: cerium oxide nanoparticle complexes with phosphonated−PEG oligomers* - Nanotech 2008, Boston, MA 1-5 June 2008. Qi, L, Chapel, J.-P.
50) *Intimate contact between a hydrophobic polymer surface and water: electrostatic pressure induced nanostructuration* - 24th Conf. of the European Colloid and Interface Society, 5 -10 Sept. 2010. Prague, Czech Republic, Siretanu I, Drummond C., Chapel J.−P.
51) *Water-Ions Induced Nanostructuration of Hydrophobic Polymer Surfaces* - 25 th Conf. of the European Colloid and Interface Society, 4 -9 Sept. 2011. Berlin, Germany, Siretanu I, , Chapel J.−P. Drummond C.

IV.5.3. Nationales

1) *Mesure de forces entre surfaces de mica recouvertes de molécules amphiphiles*, réunion de la SFP, Montpellier, 4-6 Septembre 1990. J.-P. Chapel, E. Perez.
2) *Fusion de bicouches de PC et de PS à l'aide d'un appareil de force de surface* - Workshop "Nouveaux matériaux tensioactifs" 12 avr.1991 Val Morel, J.-P. Chapel, E. Perez
3) *Forces entre surfaces recouvertes d'amphiphiles zwitterioniques* – Workshop "Mesure des forces de surface en milieu liquide", Ecully 10-11 Juin 1991. J.-P. Chapel, E. Perez.
4) *Structure de l'eau près d'une bicouche* - Workshop "Films Moléculaires Flexibles", Doucy, 29 Mars - 2 Avril 1992, J.-P. Chapel, E. Perez.
5) *Bicouches de tensio-actifs zwitterioniques: Effet de la structure de la tête polaire sur les forces à courte portée* – Workshop "Mesure des forces de surface en milieu liquide", Ecully, 28 Novembre 1992, J.-P. Chapel, E. Perez.
6) *Forces à courte portée entre bicouches dans l'eau* - Journées de la matière molle, Fédération des instituts de la Montagne Sainte-Geneviève, 23-24 Avril 1992, J.-P. Chapel, E. Perez.
7) *Bicouches de tensio-actifs zwitterioniques: Effet de la structure de la tête polaire sur les forces à courte portée* - Workshop "Mesure des forces de surface en milieu liquide", Ecully, 28 Novembre 1992, J.-P. Chapel, E. Perez.
8) *Forces d'hydratation entre surfaces de silice* - Workshop "Mesures de forces de surface en milieux liquides"- 4 nov. 1993 Lyon, J.-P. Chapel.
9) *Caractérisation du greffage d'organosilanes sur substrat de silice - Cercle Français des Microscopies à champ proche, Gujan-Mestras, October 2-4, 1995*, J.Duchet, JP. Chapel, J.-F. Gérard
10) *Synthèse et greffage de polyéthylènes fonctionnalisés silane- conséquence sur l'adhésion PE/verre* - Groupe Français des Polymères, Mulhouse 19-21 Nov. 1996, J. Duchet, J.-P. Chapel, J.-F. Gérard
11) *(Poster) Mobilités et réorganisation de réseaux de PU contenant des additifs tensioactifs réactifs* - Groupe Français des Polymères., Mulhouse 19-21 Nov. 1996, Ph. Game, D. Sage, J.-P. Chapel.
12) *Rôle des chaînes connectrices gréffées sur l'adhésion interfaciale entre verre et polyéthylène* - 9ème Journées sur l'Adhésion, October 1997, Sanary (France), J. Duchet, J-P. Chapel, B. Chabert, JF. Gérard.
13) *Etude d'interfaces/interphases entre réseaux epoxy-amine et un thermoplastique de haute Tg* - Journées Transalpines Polymères, Biviers, 6/7 Oct. 1997, B. Lestriez, J-P. Chapel, J-F. Gérard.
14) *Etude d'interfaces/interphases entre réseaux epoxy-amine et un thermoplastique de haute Tg*" - Imagerie des polymères, 3-5 Février 1998, Nancy, B. Lestriez, J-P. Chapel, J-F. Gérard.
15) *Morphologies et energies de fracture d'interfaces/interphases entre un réseau polyepoxyde et un polymère thermomlastique* - DEPPOS XV, 25-27 Mars 1998, B. Lestriez, J-P. Chapel, J-F. Gérard.
16) *Mobility ans surface reorganisation of Polyurethane networks containing reactive surfactant additives* - 17th general conference of the condensed matter division, August 1998, Grenoble (France), Ph. Game, D. Sage, J-P. Chapel.
17) *Réalisation par voie sol - gel de guides d'onde d'alumine dopée en ions terres rares Eu^{3+} et étude de leurs propriétés structurales et optiques* - Atelier Couches Minces, Ecole Polytechnique, 17 Nov. 1998, A. Pillonet, J.-P. Chapel, J. Mugnier.
18) *Structure and Mobility at polymer surfaces from AFM force measurements: Chemical, frictional and indentation aspects* – Coll. Franco-Polonais, 26-30 May, Ruciane-Nida (PL), Ph. Game, D. Sage, J.-P. Chapel.
19) *Some unusual behaviour of elastomer-plastomer blends* – Coll. Franco-Polonais, 26-30 May, Ruciane-Nida (PL), D. Bieliñski, L. Œlusarski, J.-P. Chapel.
20) *Preparation of well-ordered organosilane layers on silica surfaces* - International Symposium, Euro-fillers'99, 6-9 Sept. 99 Villeurbanne (France), J. Duchet, J.-P. Chapel, J.-F. Gerard.
21) *(poster) Nanoscale morphology of melt crystallized polyethylene/graphite (HOPG) interphase* - International Symposium, Eurofillers'99, 6-9 Sept. 99 Villeurbanne (France), A. Tracz, J. Jeszka, J.-P. Chapel.
22) *Mobilité et interactions aux surfaces polymères par nanoscopie AFM : chimie, friction, indentation* - JADH'99, 10ème Journées sur l'Adhésion, 26-31 Sept. 1999, La Bourboule (France), Ph. Game, J.-P. Chapel.
23) *Polymérisation radicalaire contrôlée sur une surface solide - Congrès national du GFP, Paris, 21-23 Novembre 2000*, E. Beyou, C. Devaux, J.-P. Chapel.
24) *Couches minces de polystyrène "vivant" : mobilité et organisation* - 11èmes Journées d'Etude sur l'Adhésion - JADH'200 18 au 12 Octobre 2001, Lège Cap Ferret, C. Devaux, Ph. Chaumont, J.-P. Chapel.
25) *Synthèse de particules thermosensibles de P-NEMAMfonctionnalisées par l'acide phényl boronique et leur immobilisation sur des surfaces planes de silice* - XX ème réunion Club Emulsion, 29-30 Octobre 2001, Lyon, P. Hazot, J.-P. Chapel, C. Pichot.
26) *Etude de la polymérisation radicalaire contrôlée en surface. Synthèse et caractérisation de couches minces de polystyrène.* Colloque SAGE 2001 /GFP, 27-29 Nov. 2001 Bordeaux C. Devaux, J.-P. Chapel, E. Beyou, P. Chaumont.
27) *Maîtrise de la morphologie et de l'adhésion aux interfaces macroscopiques thermodurcissable / thermoplastique : Contrôle des diagrammes de phase et des cinétiques de réaction* - Matériaux 2002 : De la conception à la mise en Œuvre, Tours 21-25 Octobre 2002. B. Lestriez , J.-F. Gerard , J.-P. Chapel, C. Plummer.

28) *The plasma synthesis of ultrahydrophobic surface : the study of its hydrophilic behaviour* - 16 International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina (Italy) June 22-27 2003, J. Fresnais, L. Benyahia, J.-P. Chapel, F. Poncin-Epaillard
29) *Polyethylene ultrahydrophobic surface : synthesis and original properties* - CIP'2003 14th International Colloquium on Plasma Processes June 29 - July 3, 2003 - Antibes - Juan-les-Pins (France) J. Fresnais, L. Benyahia, J.P. Chapel, F. Poncin-Epaillard
30) *Why does the surface of freshly cleaved mica have a weak influence on polyethylene crystallization from the melt* -Eurofillers 03, Alicante (Spain) – September 8-11th 2003, I. Kucinska, A.tracz, J.-P. Chapel.
31) *Influence des conformations moléculaires sur la dynamique des couches minces* - Journées d'échange réseau matériaux polymères – plasturgie, 18 – 19 septembre 2003 Lyon. C. Celle, E. Beyou, I. Stevenson, J.-P. Chapel.
32) *Conformation de brosses denses de PS greffées par réflectivité de neutrons* « Journées d'échange réseau matériaux polymères – plasturgie, 18 – 19 septembre 2003 Lyon. C. Devaux, F. Cousin, J.-P. Chapel.
33) *Influence De L'architecture Macromoléculaire sur la T_g et la Transition Cristallisation/Fusion de Films Minces de Polymères. Etude Expérimentale* - JADH 2003 - 12èmes Journées d'études sur l'Adhésion 28 Sept- 3 Oct. 2003 - Ile d'Oléron. C. Devaux, C. Celle, E. Beyou, F. Cousin, J.-P. Chapel.
34) *Dégradation de la Protéine Prion par les Microorganismes dans les Sols : Etude des Activités Protéolytiques et de la Conformation de La Protéine Adsorbée* - VIème Congrès National de la Société Française de Microbiologie. 10-12 Mai 2004 Bordeaux, D. Rapp, A. Richaume, Chapel J.-P., Potier P.
35) *Développement de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes pour l'élaboration et l'étude de brosses denses de copolymères diblocs'* - 35ème colloque annuel du GFP, 22-24 Nov. 2005, ESPCI, Paris. C. Celle, E. Beyou, E. Drockenmuller J.-P. Chapel.
36) *Intimate Contact Between Hydrophobic Polymer Surface and Water: Electrostatic Pressure Induced Nanostructuration.* Systèmes complexes, matière molle, milieux granulaires, et physique des systèmes hors équilibre - SFP-2011 Bordeaux 4-8 juillet 2011, Igor Siretanu, C. Drummond , J.-P. Chapel.

IV.5.4. Séminaires récents

Juillet 2002 *Centre d'Etude et de Recherche. Macromolécules - Univ. de Liège* – Pr. R. Jérôme.
Nov. 2002, *St Gobain Recherche* (Aubervilliers)
Déc. 2002, *Académie des Sciences Polonaise*, CMMS, Lodz (Pologne).
Mai 2003, *Centre de recherche Rhodia* (CRA) – Aubervilliers
Oct. 2003, *Complex Fluid laboratory* CNRS/Rhodia - Cranbury - USA
Mars 2004, *Centre de Recherche Paul Pascal* (CRPP) - Bordeaux
Mars 2004, *Physico-chimie Des Polymères Et Des Milieux Dispersés* (ESPCI)- Paris
Avril 2004, *Ecole des Mines de St Etienne*
Avril 2004 *Récamia Délégation Régionale CNRS Lyon*
Nov. *2004 Rhodia Inc., Cranbury - USA*
Juillet *2006, Pennsylvania State University, Pr. Ralph Colby, College Park, PA, USA*
Nov. *2007, MRSEC@ University of Pennsylvania (UPenn), Pr. A. Yodh, Philadelphia, PA, USA*
Avril 2008*, Center for Soft Matter research, NYU, Pr. P. Chaikin, NYC, NY, USA*
Avril 2009*, UMR Ingénierie des Matériaux polymère (Pr Ph. Cassagnau), Université de Lyon - INSA de Lyon*
Mai 2009*, UMR Matière et Système Complexe (Dr. J.-F. Berret), Université Paris Diderot (P7), Paris.*
Déc. 2010*, Centre de Recherche de L'Oréal (Dr. G. Luengo), Aulnay.*
Juin 2011*, Saint-Gobain Recherche (Dr. M. Joannicot), Aubervilliers.*

V. ENCADREMENT, ENSEIGNEMENT, DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE, CONTRATS

V.1. ENCADREMENTS

Activités d'encadrement et de co-encadrement de stagiaires (DEA - Master- école d'ingénieurs), de doctorants et de postdoctorants réalisés pour certaines en partenariat avec le monde industriel.

V.1.1. Stagiaires (16) (DEA- Master - Ecole d'ingénieurs)

Nom	Dates &Type Soutenance	Responsables	Sujet	Financement
		@ LMPB		
1. Philippe Game	Oct 95 - June 96 DEA Lyon 1 Juin 96, Lyon 1	D. Sage JPC	*Caractérisation de la composition et de l'organisation superficielles de polymères contenant des additifs tensioactifs réactifs*	NA
2. Sandrine Mansoux	Oct 96 - June 97 DEA Lyon 1 Juin 97, Lyon 1	A. Domard JPC	*Interaction organo-minerale dans le cadre de mélanges Ciment/Latex*	LAFARGE
3. David Pasquier	Oct 97 - June 98 DEA Lyon 1 Juin 98, Lyon 1	Ph. Chaumont JPC	*Réalisation de matériaux à surface contrôlée par greffage de polymères par polymérisation radicalaire vivante*	NA
4. Christophe Boullanger	Oct 99 - June 00 DEA Lyon 1 Juin 00, Lyon 1	JPC	*Compréhension de l'adhésion fil de cuivre/résine*	ALCATEL
5. Valérie Servat	Oct 99 - June 00 DEA Lyon 1 Juin 00, Lyon 1	JPC	*Modification de surfaces polymères pour l'adsorption et le couplage d'oligonucléotides*	BIOMERIEUX
6. Bessem Ben Doudou	Oct 01 - June 02 DEA Lyon 1 Juin 02, Lyon 1	JPC	*Nanodureté du cheveu*	L'OREAL
7. Thierry Badel	Oct 01 - June 02 DEA Lyon 1 Juin 02, Lyon 1	JPC	*Amélioration de la tenue mécanique et environnementale de couches minces de polymères polymérisées à partir d'un substrat de silice/verre*	ST GOBAIN
8. Rheda Bella	Oct 01 - June 02 DEA Lyon 1 Juin 02, Lyon 1	R. Fulchiron JPC	*Autour des phénomènes d'auto-adhérence dans une matrice polyamide : application aux fils émaillés*	NEXANS
		@ CFL		
9. Lorraine Tessier	Feb. - Aug. 05 3nd year ENS Chimie Paris Sept. 05 ENSCP	JPC	*Functionalization of smooth model surfaces using nanoparticles with tunable physical-chemistry*	RHODIA INC.
10. Sandra Buret	Feb. - July 06 ENSCP – Master 2 Sept. 06 Paris 6	P. Muller JPC	*Behavior and properties induced by inorganic nanoparticles on a surface*	RHODIA INC.
11. Vincent Palluault	Apr. - Oct. 06 ENSC Bordeaux Oct 06 ENSCB	JPC	*Interactions between Nanoceria and macromolecular derivatives with low energy surfaces*	RHODIA INC.
12. Marion Tharcis	Feb. - Aug. 07 Master 2 P6	JPC	*Synergies between nanoparticles, polymers and surfaces*	RHODIA INC.

	Sept. 07 Paris 6.			
13. Kathy Chin	May - Aug. 07 BA thesis – Penn State Sept. 08 Penn State U.	JPC	*Structure and drug delivery properties of charged-neutral double hydrophilic block copolymer micelles*	RHODIA INC.
14. Robin Chal	Feb. - Aug. 08 3nd year ENSC Montpellier Sept. 08 ENSCM	JPC	*Characterization of a micropatterned PDMS surface functionnalized with hybrid nano particles*	RHODIA INC.
@ CRPP				
15. Emeline Feltrin	March –Sept. 10 3nd year ENSCB - M2 Sept. 10 ENSCB	JPC	*Nanotubes de carbone en couches minces : Fonctionnalisation, Stabilisation et Assemblage électrostatique. Soutenance*	NA
16. Whonwi Lee	Feb. 11- July 11 Master 2 FAME	R. Vallée JPC	*Extraction de la lumière des diodes luminescentes organiques*	NA

V.1.2. Doctorants (11)

Nom	Dates Soutenance	Responsables	Sujet	Financement
@ LMPB				
I. Jannick Duchet	Oct. 93/96 Nov. 96 Lyon 1	JF Gérard JPC	*Réalisation d'interfaces contrôlées par greffage de chaînes connectrices sur verre dans un assemblage polyéthylène/verre*	MRES
1. Philippe Game	Oct. 96/99 Non soutenue	JPC D. Sage	*Mobilité et réorganisation superficielle de réseaux Polyuréthanne contenant des additifs tensioactifs réactifs*	MRES
2. Bernard Lestriez	Oct. 96 /99 Jan. 00 INSA Lyon	JF Gérard JPC	*Interface/interphase entre un thermodurcissable (réseaux Epoxy-Amine) et un thermoplastique de haute Tg (PPE)*	MRES
3. Pascale Hazot	Oct. 97/00 Coll. UMR CNRS/bioMèrieux Juill. 01 ENS Lyon	Ch. Pichot JPC	*Elaboration de nanoparticules hydrophiles à propriétés spécifiques et étude physico-chimique du dépôt sur des surfaces planes modèles. Applications Biologiques Et Optiques*	MESR
4. Carole Devaux	Oct. 98/00 Déc. 02 à Lyon 1	JPC Ph. Chaumont	*Etude Modèle de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée en Surface. Couches Minces de Polystyrène à Densité Variable. Structure et Mobilité*	MESR + ST GOBAIN
5. Valérie Servat	Oct. 01/04 Déc. 04 à Lyon 1	JPC A. Theretz (bioMérieux)	*Création contrôlée de zones réactives / non réactives sur supports polymères. Applications aux problèmes liés au transport des fluides dans des structures de type "lab-on-a chip*	BDI CNRS BioMERIEUX
6. Caroline Celle	Oct.02/05 Déc. 2005 Lyon 1	JPC E. Drockenmuller G. Seytre	*Thin and ultra thin films of amorphous (PS) and semi-crystalline (PCL) polymers. Elaboration – Structure, morphology and peculiar properties (Tg, Tm,Tc)*	MESR
@CFL				
7. Ling Qi	Jan. 06/09 Paris 6 June 2009	JPC	*Design of hybrid organic-inorganic nanostructures via electrostatic assembly in solution and at interfaces: structure, organization and functionality*	BDI CNRS RHODIA
@CRPP				
8. Igor Siretanu	Oct. 08/11 Sept. 2011	C. Drummond + Participation active JPC	*Induced nanostructuration of polymer surfaces through the controlled adsorption of water ions*	BQR Bordeaux 1

9. Sribharan Sekar	Jan. 10/13	JPC	*Surface grown hybrid functional layers*	ANR P³N
10. Emeline Feltrin	Oct. 2010/13	JPC R. Vallée	*Microstructured polymer surfaces with periodic topography and permittivity. Toward the dynamic tuning of optically responsive surfaces*	BQR Bordeaux 1

V.1.3. Postdoctorants/ATERs (4)

Nom	Dates	Responsables	Sujet	Financement
@LMPB				
1. Sandrine Troussieux	Oct. 99/01	H. Quicampoix *(INRA)* P. Simonet (*Ecologie Microbienne Lyon 1)* JPC	*Etude de l'adsorption et des conformations adoptées par des macromolécules sur surfaces de Mica : Bovine Serum Albumine (BSA), Chymotripsine, plasmides (ADN)*	ACI *SOL ET EROSION*
2. Odile Tadjoa	Oct 02/03	JPC Ph. Cassagnau	*Développement de mesures rhéologiques interfaciales d'oligomères réactifs et de polymères de masse molaire variable*	ATER LYON 1
@CFL & CRPP				
3. Chantal Badre	Oct. 08/10	JPC Pr. Shu Yang (Upenn) UM Internationale CNRS/Rhodia/Upenn	*Targeted Functionalization of textured PDMS with nanoparticles and macromolecules. Toward continuous and reversible wettability*	CNRS
4. Jeanne-Marie Lagleize	Sep. 10/11	JPC C. Drummond	*Elaboration & vieillissement de surfaces hydrophobes.*	ST GOBAIN
5. Shannon Little	Avr. 11/12	JPC	*Films minces transparents et conducteurs*	ANR IMAGE

V.2. ENSEIGNEMENTS/FORMATIONS

- 89/91 Moniteur - Université Pierre-Marie Curie (P6) 64/an - 2eme cycle : *optique/énergétique.*
- 93/94 ATER - Université Pierre-Marie Curie -Formation des Maitres : *Capes de physique.*
- 95/96 DU 2ème année, Université Claude Bernard-Lyon 1, 20 heures : *Modifications des surfaces polymères.*
- 97/98 IUP 3ème année, UCB- Lyon 1, 18 heures : *Propriétés et modifications des surfaces polymères.*
- 02/03 Formation Latex - CPE Lyon : *Caractérisation de la formation des films par AFM & MEB*
- 01/02/03 Formation AFM - ECL Lyon : *AFM en biologie, bio-macromolécules et interactions*

V.3. OUTREACH ET VULGARISATION

Activités récentes dans ce domaine :

- 1 fois par an 2005-2008. Intervention dans des High Schools (Junior & senior years) du New-Jersey (Trenton, Princeton, Lawrenceville) *sur le coté fun de la physico-chimie de surface.*

- 19 Octobre 2009 Assemblée nationale - Paris - Colloque 70 ans du CNRS "La recherche, une passion, des métiers : construire l'avenir". Intervenant à la Table ronde "La dimension internationale " : CNRS-Rhodia, une collaboration à *forte valeur ajoutée.* (*http://www.cnrs.fr/70ans/spip.php?article118*).

- Mars 2009-10-11. Tremplin pour un Métier. Intervention en milieu scolaire dans les collèges & lycée Bordelais. *Chercheur CNRS au 21 siècle.*

- Fête de la Science - octobre 2010-11. Animation d'un atelier *"Surfaces Futées"* au CRPP.

- Intervention au congrès " Mobilité internationale : la lettre et l'esprit" 28 et 29 juin 2009 à Bordeaux sur le thème *"Comment les apports de la mobilité sont ils reconnus dans les transitions professionnelles"* (*http://www.europe-education-formation.fr/mobilite-internationale.php*).

V.4. CONTRATS

Contrats avec des partenaires institutionnels et industriels dans le cadre de stages, masters, DEA, thèses ou postdoc.

Dates &Type de collaboration	Sujet	Financeur
Contrats de collaboration		
96/97 - 9 mois - DEA	*Interaction organo-minerale dans le cadre de mélanges Ciment/Latex*	LAFARGE
99/00 - 9 mois - DEA	*Compréhension de l'adhésion fil de cuivre/résine*	ALCATEL
99/00 - 9 mois - DEA	*Modification de surfaces polymères pour l'adsorption et le couplage d'oligonucléotides*	BIOMERIEUX
01/02 - 9 mois - DEA	*Nanodureté du cheveu*	L'OREAL
01/02 - 9 mois - DEA	*Amélioration de la tenue mécanique et environnementale de couches minces de polymères polymérisées à partir d'un substrat de silice ou de verre*	ST GOBAIN
01/02 - 9 mois - DEA	*Autour des phénomènes d'auto-adhérence dans une matrice polyamide : application aux fils émaillés*	NEXANS
05 - 6 mois - Stage Ingénieur	*Functionalization of smooth model surfaces using nanoparticles with tunable physical-chemistry*	RHODIA INC.
06 - 6 mois Stage Ingénieur -Master	*Behavior and properties induced by inorganic nanoparticles on a surface*	RHODIA INC.
06 - 6 mois - Stage Ingénieur	*Interactions between Nanoceria and macromolecular derivatives with low energy surfaces*	RHODIA INC.
07 - 6 mois - Master 2	*Synergies between nanoparticles, polymers and surfaces*	RHODIA INC.
07 - 4 mois BA thesis - Penn State	*Structure and drug delivery properties of charged-neutral double hydrophilic block copolymer micelles*	RHODIA INC.
2008 - 6 mois - Stage Ingénieur	*Characterization of a micropatterned PDMS surface functionnalized with hybrid nano particles*	RHODIA INC.
10 - 5 mois - Master FAME	*Extraction de la lumière des diodes luminescentes organiques*	ST GOBAIN
Contrats de thèse		
Oct. 98/00 MESR - Lyon 1	*Etude Modèle de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée en Surface. Couches Minces de Polystyrène à Densité Variable. Structure et Mobilité*	*Accompagnement* ST GOBAIN
Oct. 01/04 BDI - Lyon 1	*Création contrôlée de zones réactives / non réactives sur supports polymères. Applications aux problèmes liés au transport des fluides dans des structures de type "lab-on-a chip*	BIOMERIEUX
Jan. 06/09 BDI/CNRS	*Design of hybrid organic-inorganic nanostructures via electrostatic assembly in solution and at interfaces: structure, organization and functionality*	RHODIA

Jan. 10/13 ANR	*Surface grown hybrid functional layers*	ANR P^3N
Contrats Postdocs		
Oct. 99/01 2 ans - ACI	*Etude de l'adsorption et des conformations adoptées par des macromolécules sur surfaces de Mica : Bovine Serum Albumine (BSA), Chymotripsine, plasmides (ADN)*	ACI *Sol & Erosion*
Oct. 08/10 - 2 ans	*Targeted Functionalization of textured PDMS with nanoparticles and macromolecules. Toward continuous and reversible wettability*	CNRS
Sep. 10/11 - 1 an	*Elaboration & vieillissement de surfaces hydrophobes.*	ST GOBAIN

VI. ANIMATION SCIENTIFIQUE ET MANAGEMENT DE LA RECHERCHE

@LMPB + Université Claude Bernard – Lyon 1

- 1998-2004 - Membres commission spécialiste Chimie des Matériaux (section 33) - UCB-Lyon 1
- 2000-2004 Membre du Conseil Scientifique UFR Chimie Biochimie UCB-Lyon 1
- 2004 Membre du Comité National du CNRS section 11

- **1996-2004 Fondateur et responsable de la thématique *Surfaces et interfaces dans les systèmes macromoléculaires* à l'IMP.**

@CFL + Centre de R&D de Rhodia + Université d'UPenn à Philadelphie

- **2005-2008 "*Directeur adjoint*" CNRS du CFL**. Je m'occupais de la relation avec les tutelles CNRS en France (Budget, commandes, rapports…). Sélection des nombreux stagiaires qui venaient 2 fois par an travailler au CFL et de manière plus large dans le centre de R&D de Rhodia. Durant mes deux dernières années au CFL, nous avons travaillé J.-C. Castaing (manager Rhodia de l'unité mixte) et moi-même sur les contours administratifs et scientifiques de la nouvelle unité internationale (UMI) entre le CNRS, Rhodia et l'Université de Pennsylvanie qui a pris le relais du CFL au 1 Janvier 2009. Voir ***CFL to Compass***

- Responsable de l'équipe et de la plate forme "Fonctionnalisation de surface".

- 2005-2008 Membre de la commission d'experts de Rhodia Inc. pour la sélection des projets de R&D en phase 0/1 à développer au centre de recherche nord américain (CRTB).

- 2007-2008 Membre du conseil scientifique de l'unité mixte internationale UMI COMPASS représentant le partenaire CNRS pendant sa gestation scientifique et technique.

- ***Transition CFL to Compass***. The Complex Fluids Lab (CFL) is a CNRS/Rhodia joint lab (Unité Mixte de Recherches 166) created in 1996 with the objective to develop a better understanding of complex fluids and of phenomena resulting from their usage in conditions of practical interest. It was closed at the end of 2007 to transition towards a "Unité Mixte Internationale" (UMI) in 2009 associating the CNRS, Rhodia and the University of Pennsylvania (MRSEC@UPenn). During the past 2 years we have been working with JC Castaing, the CFL manager, on the new scientific orientations of

the institution-to-be. A steering committee composed of JC Castaing, Arjun Yodh (Upenn) and myself was created to define the project for the next years, taking into account the priorities of the 3 organizations and of the permanent staff (Upenn faculty professors, Rhodia R&D engineers, CNRS researcher) involved in the collaboration.

Since my arrival at CFL, we have been developing the generation/fabrication/formulation of hybrid nanostructures with tunable physical-chemistry in the field of surface modification and functionalization. With a limited number of principles (based merely on electrostatic self-assembly), building blocks (water-soluble polyelectrolytes and copolymers + inorganic nanoparticles), and triggered processes, hybrid objects with different functionalities capable of being delivered onto an interface were studied. The idea of an economical, efficient and environmentally friendly approach able to fashion a host of structures from a small set of elementary bricks came up naturally. In other words, is it possible by using simple processing operations (dilution, drying, shear...) to direct and then freeze the structure of a complex colloidal system, and finally reach a metastable state, selected for the original properties it brings to the system? This central question is the red line followed by the new institution in the field of "Directed Soft Matter Assembly". This is reflected in its new name ***Complex Assemblies of Soft Matter*** (UMI3254), with ***Compass*** as an acronym.

@CRPP + Université Bordeaux 1

- Membre Comité Scientifique du CRPP depuis Sept. 2010.
- Membre fondateur et animateur du comité *ECO-CRPP* qui promeut au sein du CRPP une ECO-attitude au travers d'une gestion responsable et durable des contraintes E*COlogiques* et *ECOnomiques*.
- **Responsable de l'équipe *Surface Fonctionnelle Assemblées (SFA)* depuis Janvier 2010.**
- Membres conseil scientifique du CRPP depuis Janvier 2011.
- "Ministre" des locaux "CRPP" depuis Avril 2011.

Appels d'offres et réseaux divers récents

- **ANR Inter Carnot Fraunhofer "IMAGE"** (Innovative Printable Electrode Materials For High Perfomance Organic Lighting Devices And Solar Cells) (Oct 2010-2013) – *Coordinateur G. Hadziioannou (LCPO).* Collaboration entre le *Material Institute of Bordeaux* (LCPO - CRPP) et le Fraunhofer- Institute for Photonic Microsystems.

- **ANR P3N "SUGHAR"** (*Nanosciences, nanotechnologies et nanosystèmes)* (2010-2013). *Coordinateur J.-P. Chapel.* En mutualisant les compétences et les ressources des divers partenaires industriels et académiques, ce projet entend explorer le potentiel et les limites de ce nouveau procédé de traitement de surface. Le projet *SUGHAR* étend une collaboration déjà fructueuse entre chercheurs du CRPP et du MSC (*Matière Système Complexe - JF Berret - Paris 7*) à deux autres partenaires - Rhodia (le fabricant des 'ingrédients') et ALCAN (le fabriquant de 'surfaces fonctionnelles').

- **Programme d`action intégrée** (PAI) 2003-2004 TOURNESOL avec le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (université de Liége), Pr. R. Jérôme. « Cristallisation de polyesters

aliphatiques en couches minces sur support solide: influence de l'organisation moléculaire (chimisorption vs. physisorption) et de l'épaisseur ».

- **Contrat Européen** 5ème PCRD (Sustainable agriculture) débuté en Janvier 2003 pour 3 ans : "Biotic and Abiotic Mechanisms of TSE infectivity Retention and Dissemination in Soil" en tant que participant. Tâche : The study of the adsorption of recPrP on model "clay" plane surfaces (mica) and its effect on the protein structure through AFM experiments. Coordonnateur, H. Quicampoix, INRA, Montpellier.

- **Membre du GDR** « Propriétés Particulières des Polymères en Films Ultra-minces -polyFUM ». débuté en Mars 2003 pour 4 ans. Coordonnateur, G. Reiter ICSI , Mulhouse.

- **Membre du GDR** « *Dynamique interfaciale sous contrainte mécanique* - ***DynInter*** ». debute en Janvier 2004 pour 4 ans. Coordonnateur Ph. Richetti (CRPP) et E. Barthel (St Gobain/CNRS).

- **Membre du RTNs** (European Research Training Networks): *"Polymer in thin Films* ***PolyFilm***". Débuté en Octobre 2004. Coordonnateur, Mark Geoghegan, Sheffield University, UK.

- **Convention d'Echange** CNRS/ Académie des Sciences Polonaise (projet # 11873 - 2001/2003) « *Modification de la structure cristalline et des propriétés de PE par un gradient de température et une variation de tension superficielle (énergie libre de surface)*». Coordonnateur, JP Chapel.

Expertises

- Référés pour de nombreux journaux avec comités de lecture dans le domaine de la matière molle/matériaux/physico-chimie/polymères (Langmuir, Macromolecules, Journal of Polymer science, Journal of Colloid and interface Science, Soft matter, ACS nano etc.…)

- Evaluation de projets ANR depuis 3 ans (Blanc, Jeunes chercheurs, Matetpro & Pnano) et de projets régions (Aquitaine, PACA & Rhône-Alpes).

VII. EN BREF

PARCOURS

Mobilité géographique

- Thèse @ LPS-*ENS,* Paris, sept. (1989-1991)
- Postdoc-VSNA @ NIST, Washington DC, USA. (Fév. 1992- Sept.1993)
- CR2/1 @ LMPB-IMP à Lyon (oct. 1994 – juillet 2004)
- CR1 @ CFL, Cranbury –Princeton-Bristol-Upenn, USA (sept. 2004 – Déc. 2008)
- CR1 @CRPP depuis janvier 2009

Mobilité thématique et disciplinaire

- DEA - ***Physique théorique***:
- Thèse - ***Physique expérimentale de la matière molle :*** *Forces de surface à courte portée.*
- CR @ LMPB - ***Science des polymères*** *: Macromolécules aux interfaces*
- *CR @ CFL* - ***Physico-chimie*** *: Nanoparticules en solutions aqueuses et aux interfaces*
- *CR @ CRPP* - ***Matière molle + Science des polymères + physico-chimie*** *: Colloïdes & macromolécules aux interfaces – Surfaces Fonctionnelles Assemblées*

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Articles *:* 62 - Brevets : 9 - Chapitres de livre : 3
Communications (Invitées 17, Nationales 36, Internationale 51)

ENCADREMENTS

Thèses (encadrées & co-encadrées) : 10
Stagiaires (DEA-Master-Ecole ingénieurs) :16
Postdoc – ATER : 5

PARTENARIAT INDUSTRIELS

13 contrats de collaboration - 2 ½ thèses - 1 postdoc

ANRs *(depuis Janvier 09)*

- *Porteur* - **Projet P³N "SUGHAR"** Surface Grown layer (Jan. 2010-2013) – 2 partenaires académiques CRPP & MSC (Paris Diderot) & 2 partenaires industriels Rhodia et Alcan.

- *Partenaire* - **Projet Inter Carnot Fraunhofer "IMAGE"** Innovative Printable Electrode Materials For High Perfomance Organic Lighting Devices And Solar Cells (Oct 2010-2013)- partenaire *Material Institute of Bordeaux* (LCPO-CRPP) et Fraunhofer IPMS.

RESPONSABILITES & MANAGEMENT SCIENTIFIQUE

- 1996-2004 - Fondateur et responsable de la thématique *Surfaces et interfaces dans les systèmes macromoléculaires* à l'IMP.
- 2005-2008 - "Directeur adjoint" CNRS du CFL – responsable de l'équipe et de la plate forme "Fonctionnalisation de surface".
- 2007-2008 - Membre du conseil scientifique de l'unité mixte internationale (UMI) COMPASS représentant le partenaire *CNRS* pendant sa gestation scientifique et technique.
- Depuis janvier 2010 - Responsable de l'équipe *Surface Fonctionnelle Assemblées (SFA)* au CRPP.
- Membres conseil scientifique du CRPP depuis Janvier 2011.