



Ferrofluides et Polymères: Ferrogels, Microgels et Polymérosomes Magnétiques

Olivier Sandre

Séminaire externe Collège de France, 17 juin 2004

Intro: Ferrofluides, caractéristiques, stabilité

1. Ferrogels :

- préparation, nature chimique
- élasticité, magnéto-élasticité
- interactions, structures, dynamique
à l'échelle chaînes / particules
- vers des thermogels magnétiques

2. Microgels :

- préparation, tailles
- gonflement
- instabilité de mouillage

3. Polymérosomes :

- auto-assemblage
- déformation sous champ

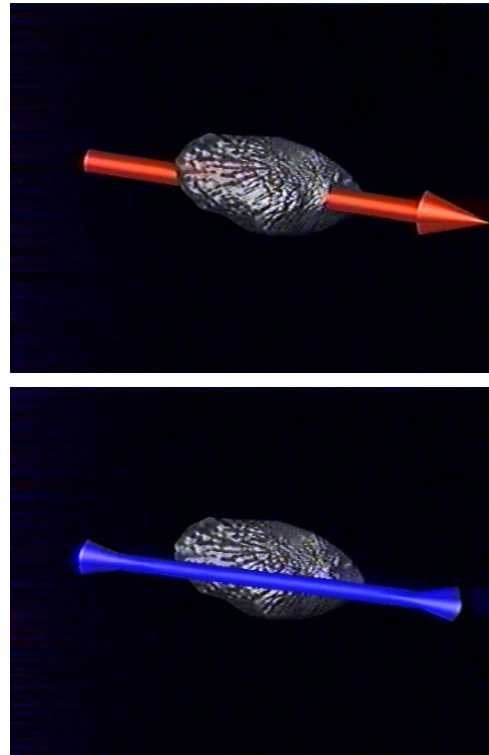
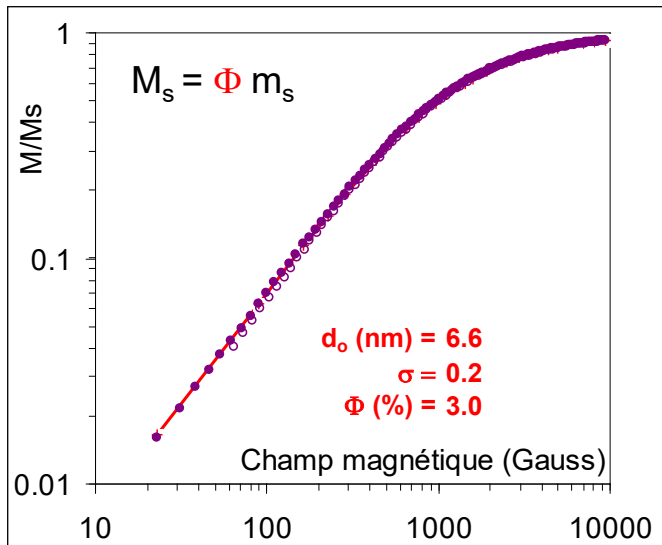
Qu'est- ce qu'un « vrai » ferrofluide?

Ferrofluide: suspension de nano-particules magnétiques (solution colloïdale)
stable quelle que soit l'intensité du champ magnétique

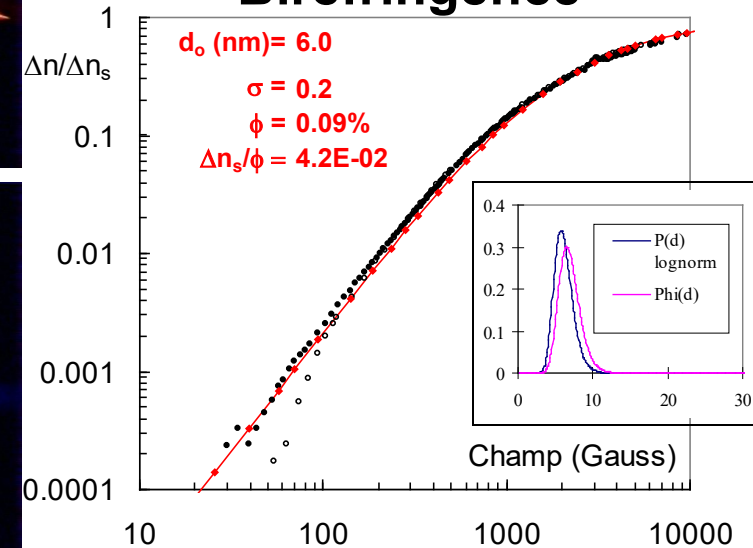
- pas d'attraction des particules par un gradient de champ B, ni de chaînage des particules par interaction dipolaire
- mais orientation progressive des particules, selon lois de Langevin:

Aimantation

$m_s = 3,1 \cdot 10^5 \text{ A/m (SI)}$ $m_s / 4\pi = 300 \text{ G (CGS)}$



Biréfringence



1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis, Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

Ferrofluides ioniques

- « Procédé Massart » :

Co-précipitation alcaline de FeCl_2 et FeCl_3

→ nano-particules de magnétite Fe_3O_4

suivie d'une oxydation complète par $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

→ nano-particules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

en milieu acide (HNO_3)

R. Massart *IEEE Trans. Magn.* **17** 1247 (1981)

- Charges électrostatiques de surface ($\text{PCN} \approx 7$)

- Polydispersité des tailles: $5\text{nm} < d < 14\text{nm}$

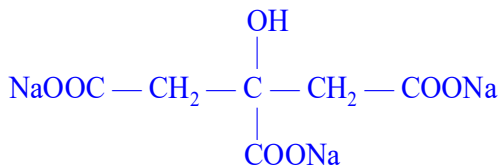
- Tri reposant sur des démixtions successives :

R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay
J. Magn. Magn. Mater. **149** 1 (1995)

Plusieurs traitements de surface qui assurent la stabilité colloïdale :

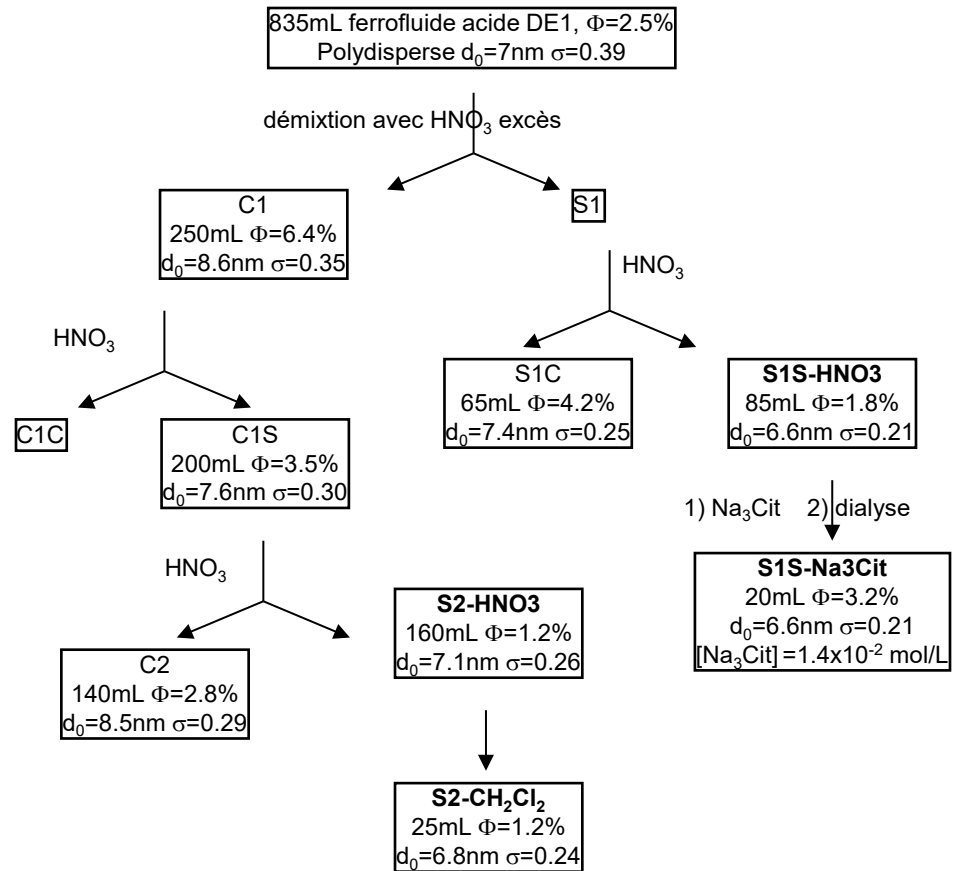
- surfactants (acide oléique, di-ester phosphorique,...) pour les solvants organiques (alcanes, chlorés,...)

- citrate de sodium en milieu aqueux neutre ($\text{pH}=7.2$)



Citrate de tri-sodium, Na_3Cit

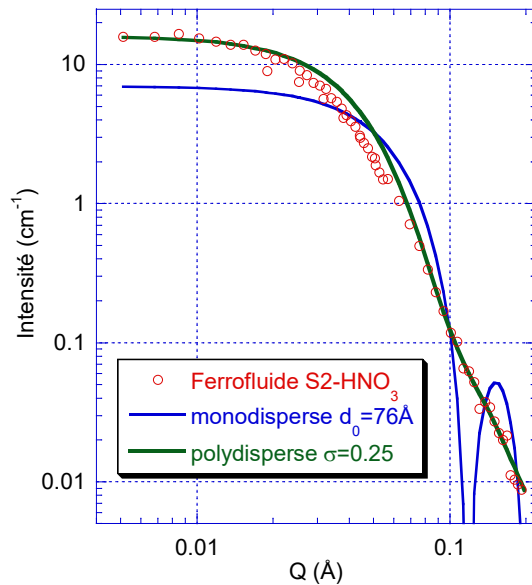
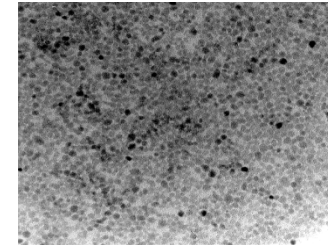
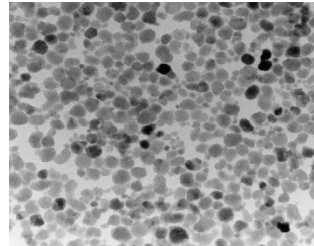
E. Dubois, F. Boué, V. Cabuil, R. Perzynski,
J. Chem. Phys. **111** 7147 (1999)



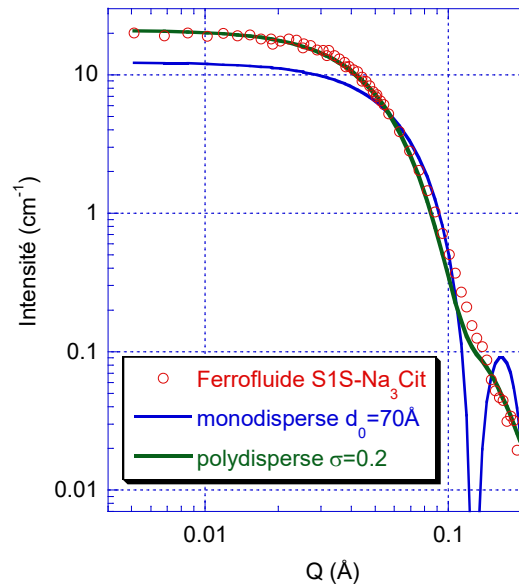
1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis, Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

Forme des nano-particules

Exemples d'images
TEM de fractions
triées en tailles :



Ferrofluide acide (S2-HNO₃)



Ferrofluide neutre (S1S-Na₃Cit)

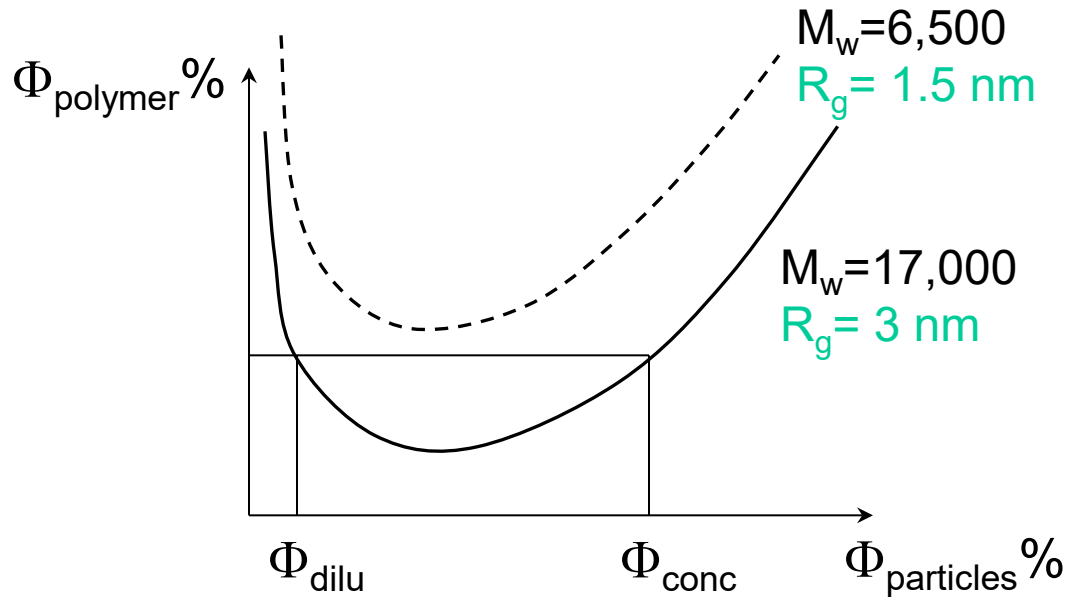
Facteurs de forme
expérimentaux,
ajustés par $P(q)$
théorique de sphères
pondéré par une
distribution
Log-Normale

Spectromètre PACE (LLB), expérience n°6899 (2003): O. Sandre,
F. Chécot, S. Lecommandoux R. Perzynski & J. Oberdisse

1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis,
Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

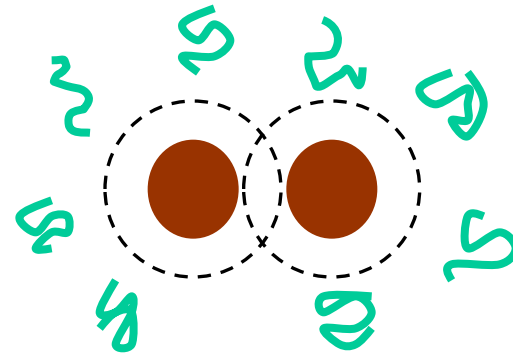
Polymères répulsifs

Démixtion d'un ferrofluide "surfacté" dans le cyclohexane par ajout de poly(diméthylsiloxane)



D'après V. Cabuil, R. Perzynski, J. Bastide,
Progr. Colloid Polym Sci **97** 75-79 (1994)

Interaction attractive inter-particules
par "effet de déplétion" :



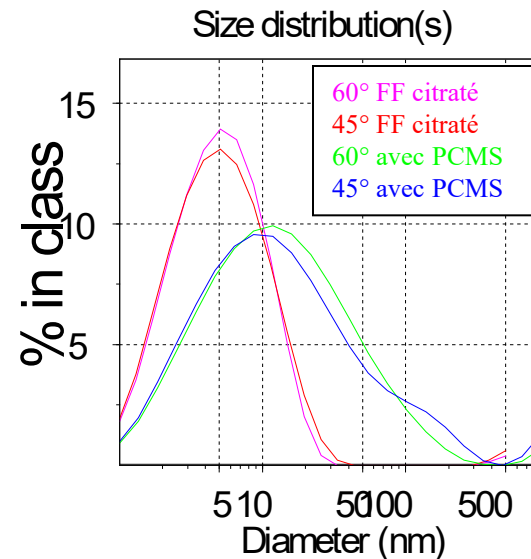
1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis, Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

Adsorption de polymères

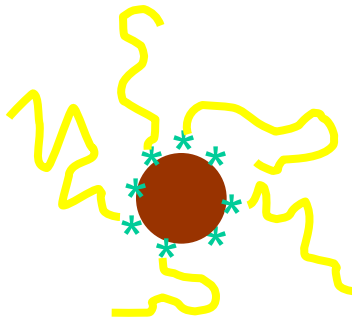
1. "Grafting on"

- Adsorption de Poly(acrylate) de sodium
= poly-anion de $M_w=2,100$
sur particules acides: $\text{pH}=1.2$, $\zeta = +27 \text{ mV}$
→ $\text{pH}=7.6$ et $\zeta = -32 \text{ mV}$
après adsorption rapide de PAS (greffage)

- Adsorption de Poly(chlorométhylstyrène)
= poly-cation de $M_w=9,000$
sur particules citratées: $\text{pH}=7.2$, $\zeta = -30 \text{ mV}$
Tailles : $d_0=6 \text{ nm}$ $\sigma=0.2$
initialement $d_h: 7-8 \text{ nm} \approx d_0 \cdot \exp(7\sigma^2)$
→ d_h passe à 19 nm
après adsorption lente de PCMS (dialyse)

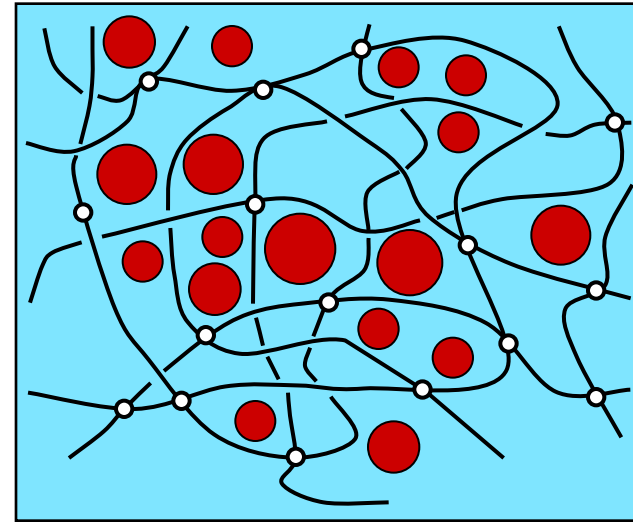
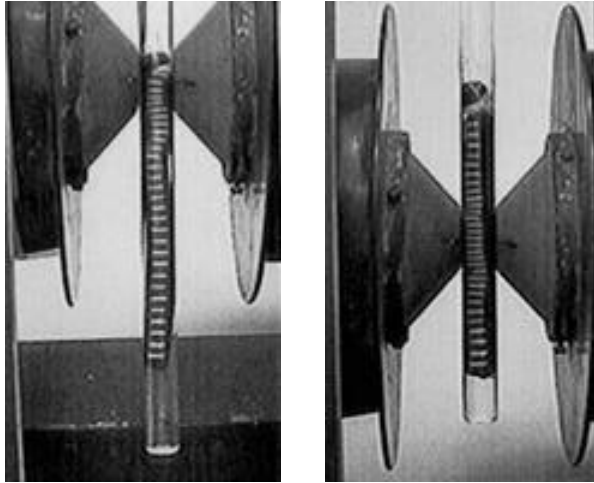


2. "Grafting from"



Projet « Enrobage de NANOPARTICULES MAGNETIQUES par des POLYMERES et insertion dans des MATRICES POLYMERES pour l'obtention et l'étude de FILMS MAGNETO-OPTIQUES »
LCP - LI2C – LMDH – DIOM - UIL

Ferrogels = association de nanoparticules magnétiques et d'un hydrogel



PVA / GDA / Fe_3O_4

Zrínyi M., Barsi L., Büki, A, *J. Chem. Phys.* **1996**
104, 8750

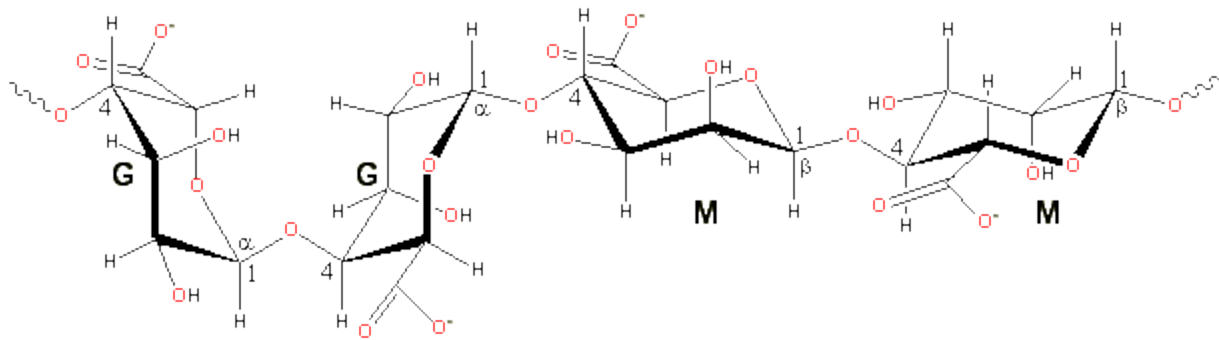
Niveau macroscopique :

- Comportement magnétique?
- Renforcement mécanique?
- Couplage magnéto-élastique?

Structure et dynamique à l'échelle "mésos" :

- Blocage des nanoparticules?
- Perturbation de la maille?
- Etat d'agrégation des particules?

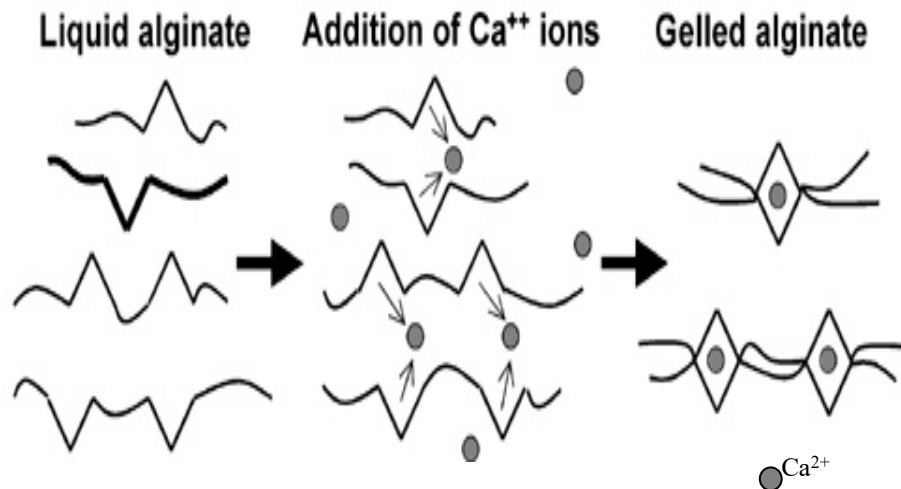
Poly-électrolyte: Alginate



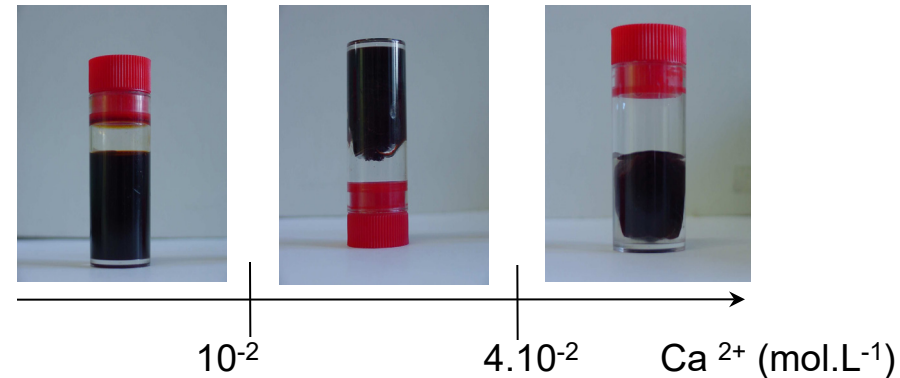
G = Unité guluronate

M = Unité mannuronate

Gel physique :



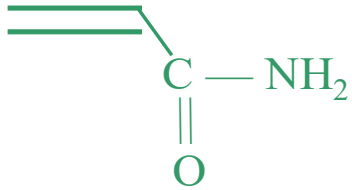
➤ Addition directe de Ca^{2+} :
gélification instantanée



➤ Addition lente de Ca^{2+}
(dialyse ou dissociation de
complexe): gélification lente

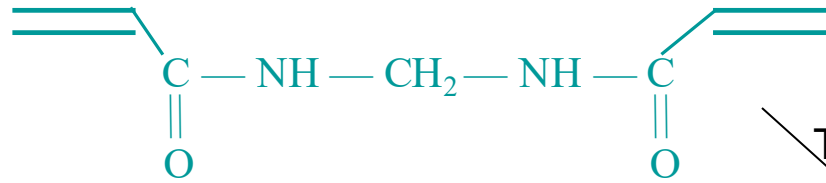
$\Phi = 0.03 - 0,1\%$ $c_{\text{alg}} > 18 \text{ g/L}$
--

Polymère neutre: Poly(acrylamide)



Acrylamide, AM

Monomère
[AM]=0.5 mol/L



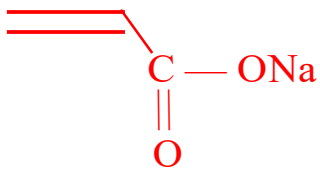
N,N 'méthylène-bis-acrylamide, BA

Réticulant
 $C_x = [BA] / [AM]$
 $= 0.5 - 2 \text{ mol\%}$

T = 70°C

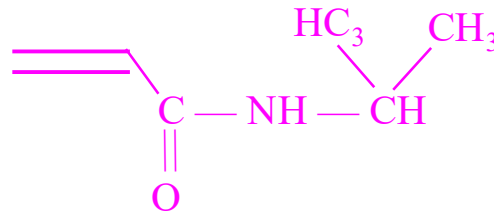
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
0.1 mol%

Co-monomères:



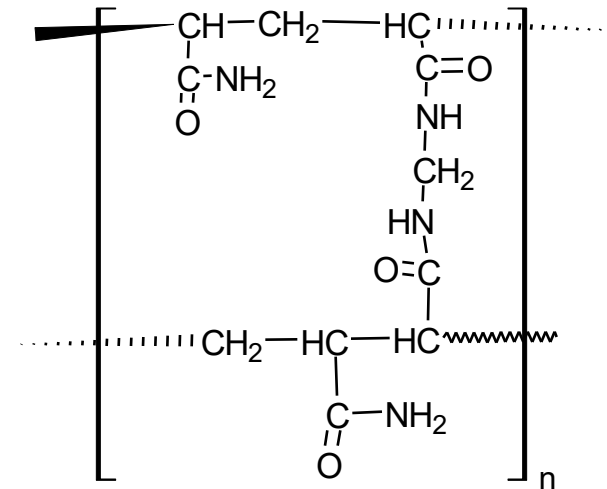
Acrylate de sodium, AS

Chargé négativement

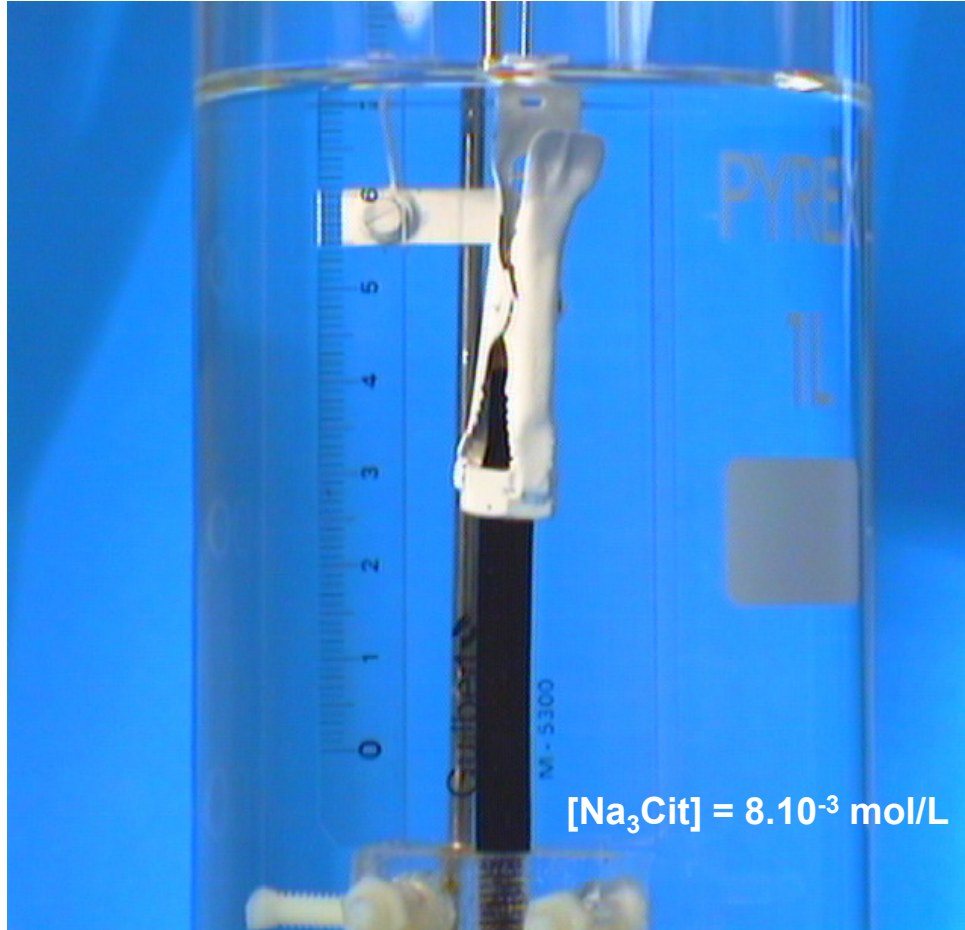


N - isopropyl acrylamide, NIPAM

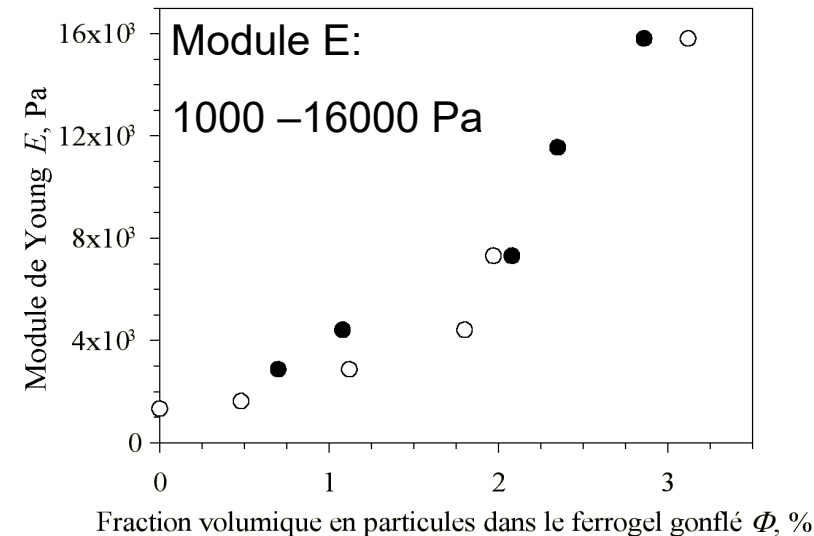
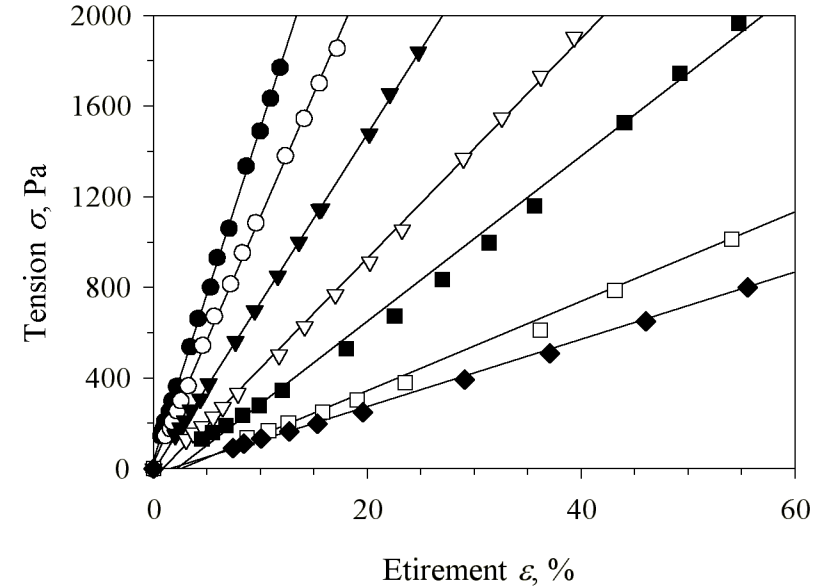
Thermosensible



Renforcement mécanique des ferrogels PAM

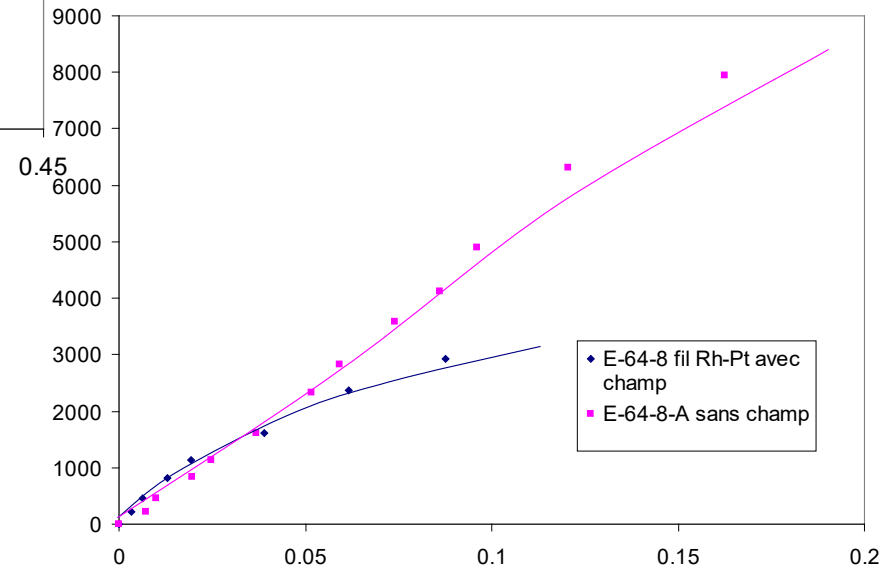
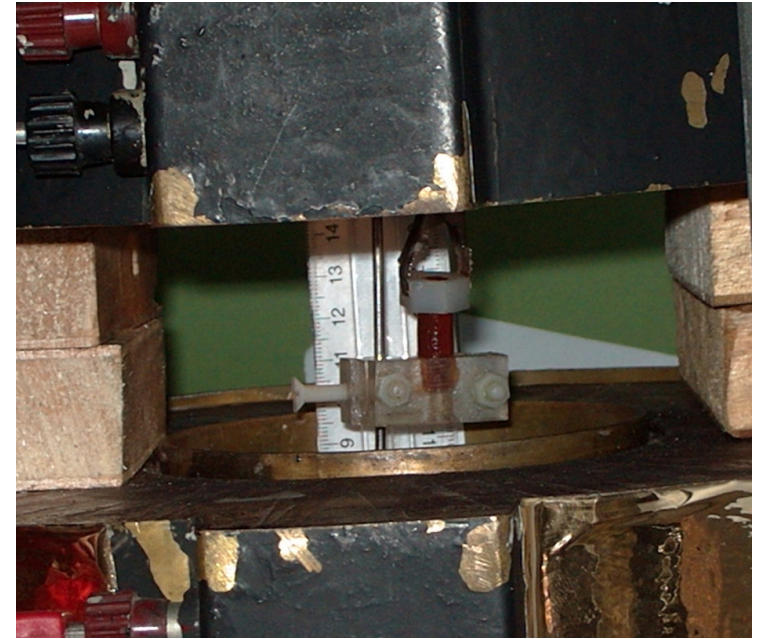
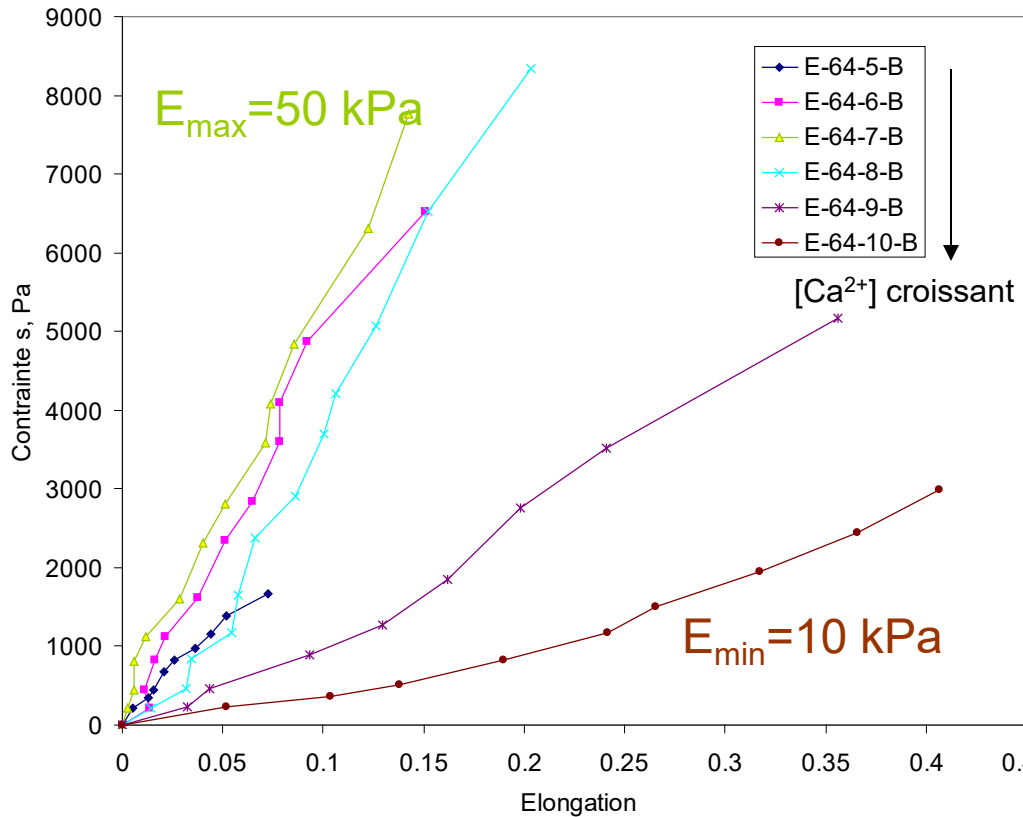


Ferrogels de PAM, C_x=1mol% et Φ variable



1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis, Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

Ramollissement des ferrogels d'alginate avec Ca^{2+}



Couplage magnéto-élastique:

$$G \approx \frac{\mu_0}{2} \chi H^2$$

$H = 1000 \text{ Gauss}$
 $= 8 \cdot 10^4 \text{ A/m}$

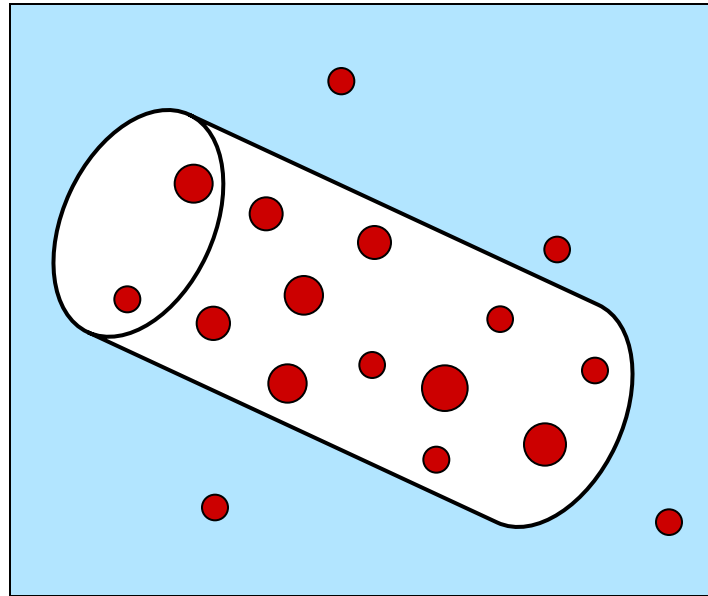
$\chi = 0.3$

$\rightarrow \underline{E = 3G = 4000 \text{ Pa}}$

1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis, Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

Gonflement et relargage: définitions

Ferrofluide aqueux
à pH7
(citrate ou PAS 2,100)



A l'équilibre, $\Phi_{\text{équi}} < \Phi^0$

Phénomène inverse:
Synérèse $\Phi_{\text{équi}} > \Phi^0$

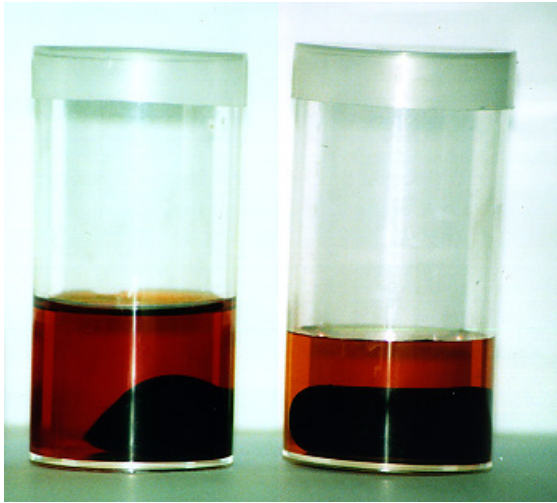
Taux de gonflement, $G = \frac{\text{Masse d'eau à l'équilibre}}{\text{Masse de polymère sec}}$

Taux de relargage, $R = \frac{\text{Nbre mol fer dans le bain}}{\text{Nbre mol fer total}}$

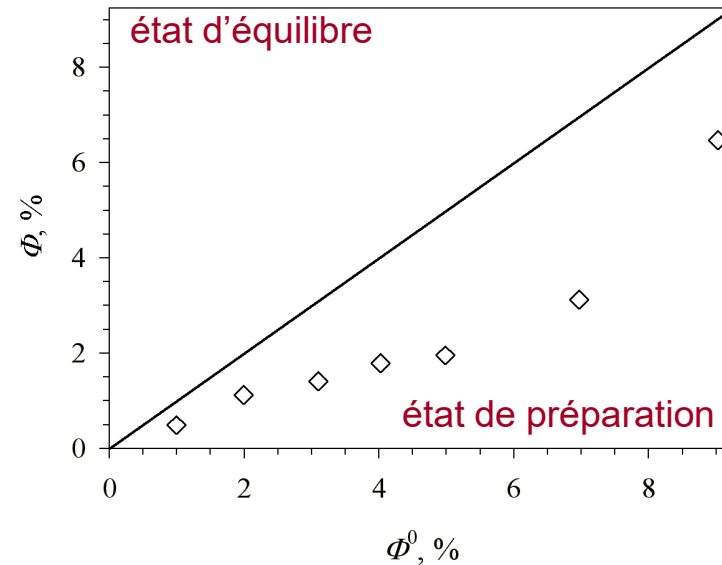
Gonflement et relargage: ferrogels PAM

Équation de conservation :

$$\Phi_{\text{éq}} = \Phi^0 (1-R) G^0/G$$



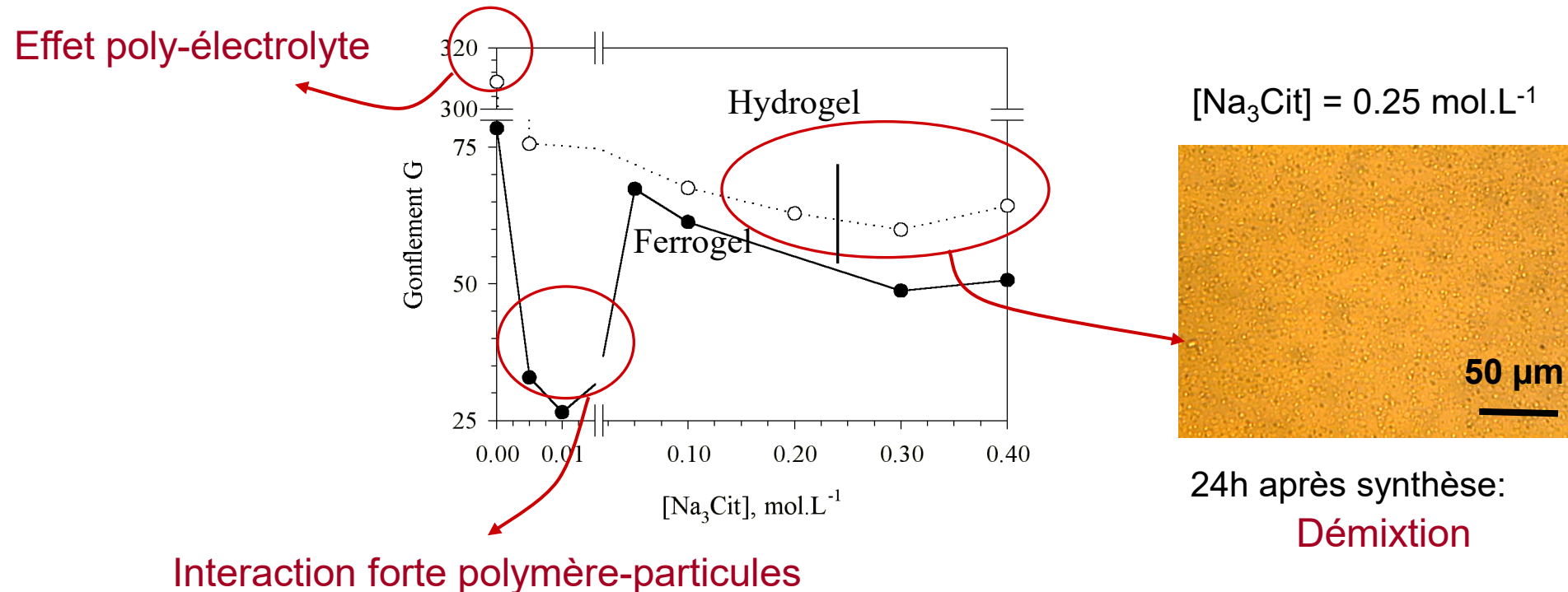
Na_3Cit $8 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$, $C_x = 1 \text{mol\%}$ et Φ^0 variable:



Gonflement des ferrogels de PAM: effets de sel

État de préparation:

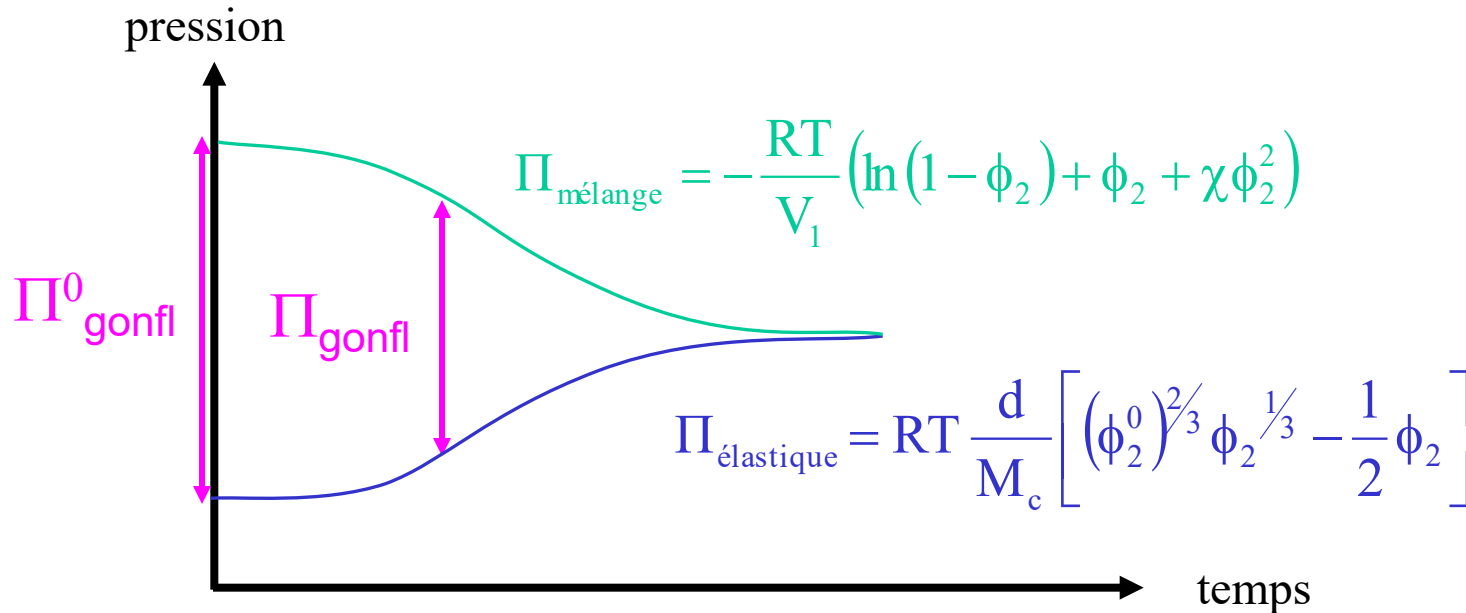
- $\Phi^0 = 3.8\%$
- $C_x = 0.5\%$
- $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 5.10^{-3} \text{ mol/L}$



Modèle de gonflement (Flory – Rehner)

HYDROGEL

$$\Pi_{\text{gonflement}} = \Pi_{\text{mélange}} - \Pi_{\text{élastique}}$$



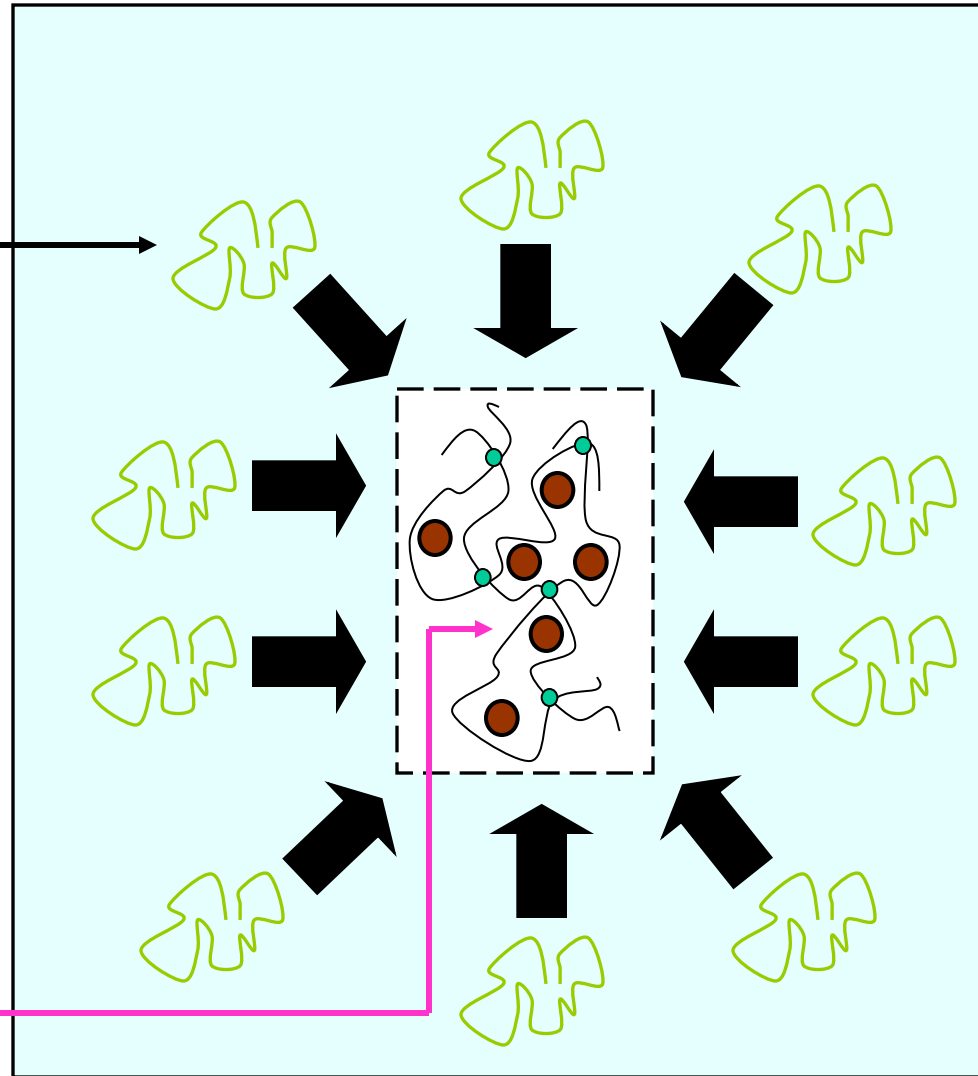
FERROGEL

$$\Pi_{\text{gonflement}} = \Pi_{\text{mélange}} - \Pi_{\text{élastique}} - \Pi_{\text{particule - polymère}}$$

Estimation des Π^0 de gonflement

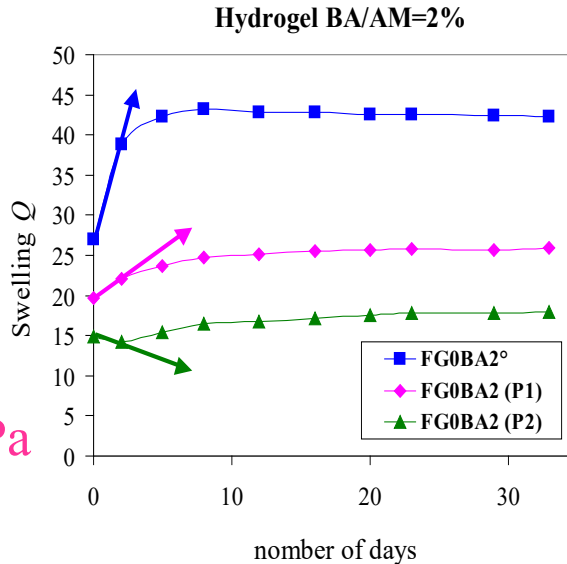
Dextran
M = 110,000 g/mol
exerçant une pression
osmotique calibrée:
P1=1000 Pa
P2=3000 Pa

Hydrogel ou ferrogel



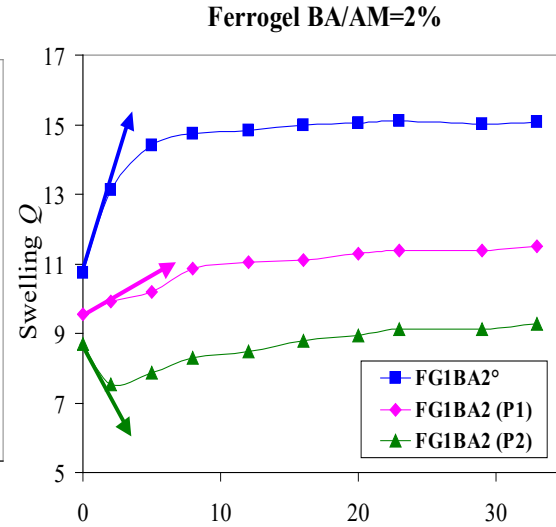
Cinétique de gonflement

Sans particules



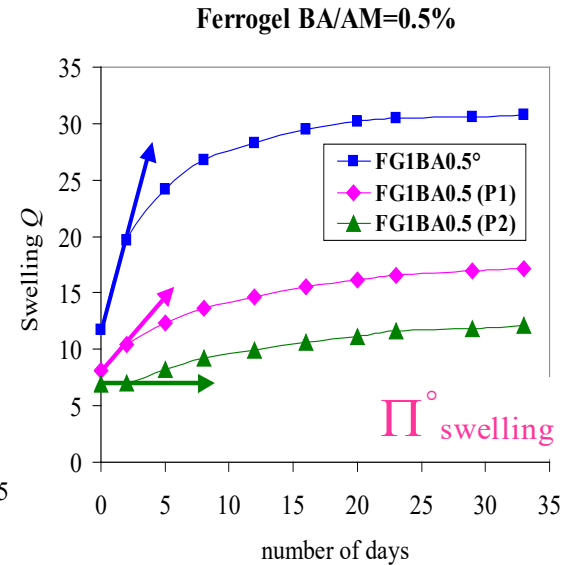
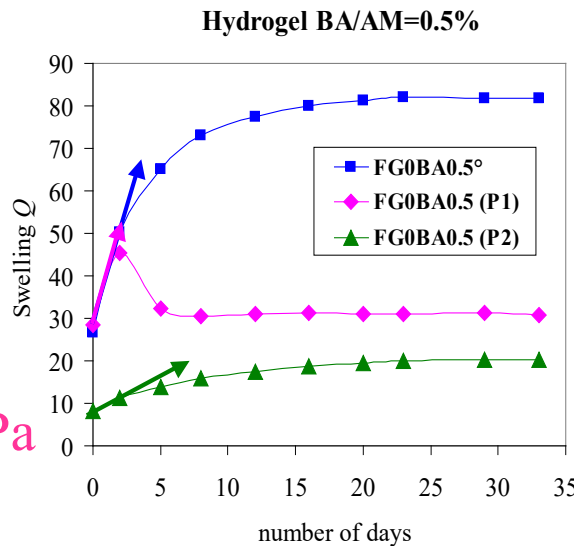
$\Pi^{\circ}_{\text{swelling}} \leq 3000 \text{ Pa}$

Avec particules:
 $\Phi^0 = 1 \%$



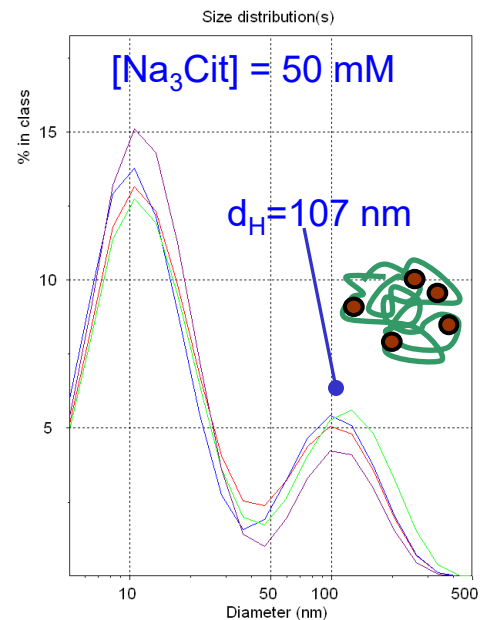
$1000 \text{ Pa} < \Pi^{\circ}_{\text{swelling}} < 3000 \text{ Pa}$

$\Pi^{\circ}_{\text{swelling}} > 3000 \text{ Pa}$



$\Pi^{\circ}_{\text{swelling}} = 3000 \text{ Pa}$

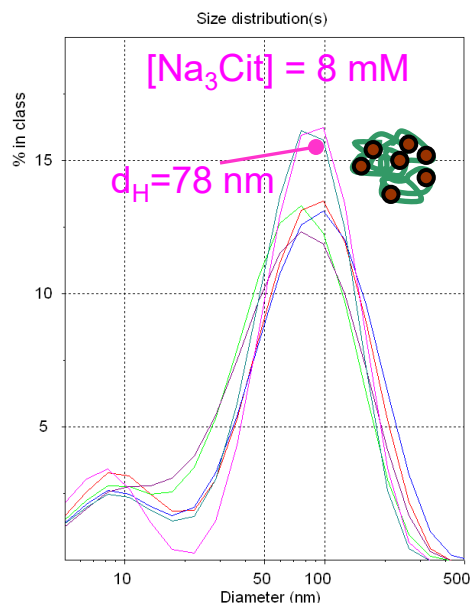
Particules / longues chaînes libres



Viscosité intrinsèque $[\eta]$ ($\text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$) solutions de PAM avec et sans particules.
 d_h = diamètre hydrodynamique



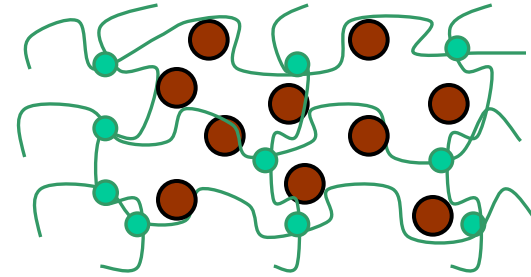
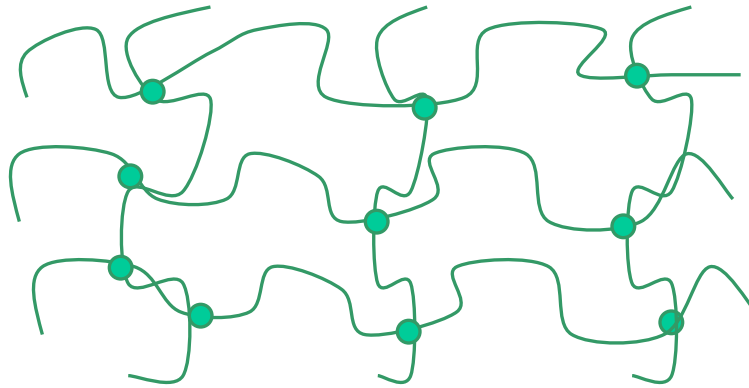
$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]^\theta} = \left(\frac{R_{\text{fc}}}{R_{\text{fc}}^\theta} \right)^3$$



$[\text{Na}_3\text{Cit}]$	50mM	8mM	2mM	24mM NaCl + 1 mM Cit
Polymère seul	535	595	580 / 591	481
Polymère + 2 éq en particules	495 $d_h = 107 \text{ nm}$	435 $d_h = 78 \text{ nm}$	660 / 672 $d_h = 74 \text{ nm}$	408 $d_h = 71 \text{ nm}$
Polymère + 1 éq en particules (citraté)	---	---	563	---
Polymère + 1 éq en particules (PAS200)	567	414	---	---

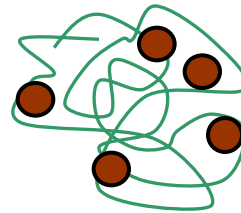
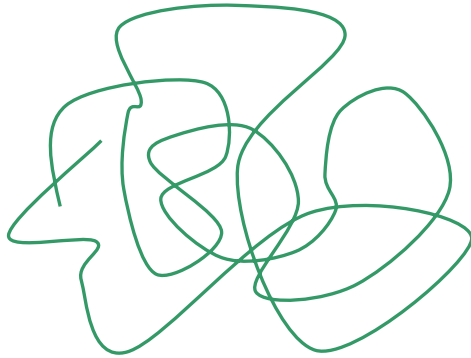
Mark – Houwink
 En bon solvant:
 $\alpha^3 = 1.7$
 $R_g = 100 \text{ nm}$

Conclusion sur l'interaction particules - chaînes

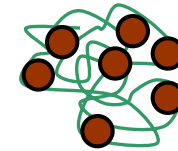


$$G_{\text{Ferrogel}} < G_{\text{Hydrogel}}$$

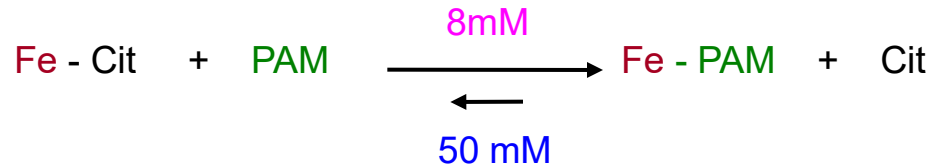
Terme négatif à $\Pi_{\text{gonflement}}$



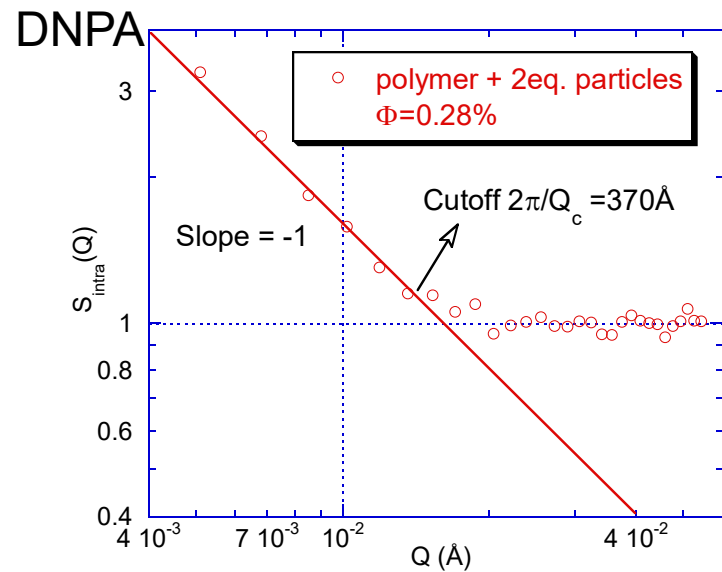
[Na₃Cit] = 50 mM



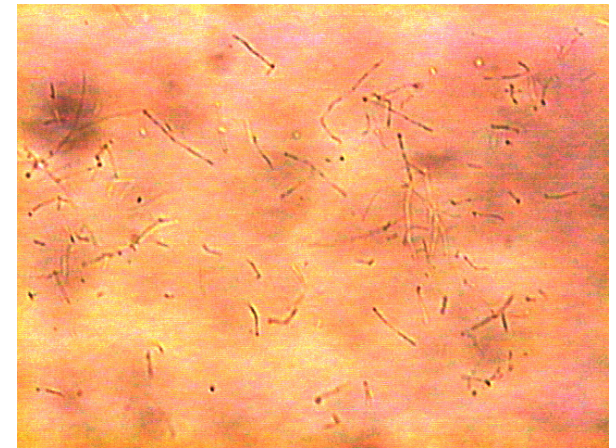
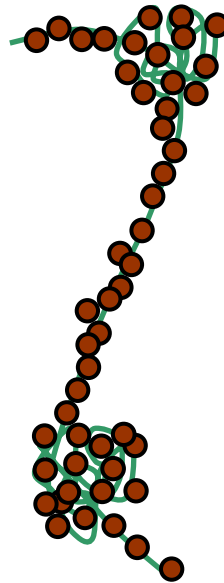
[Na₃Cit] = 8 mM



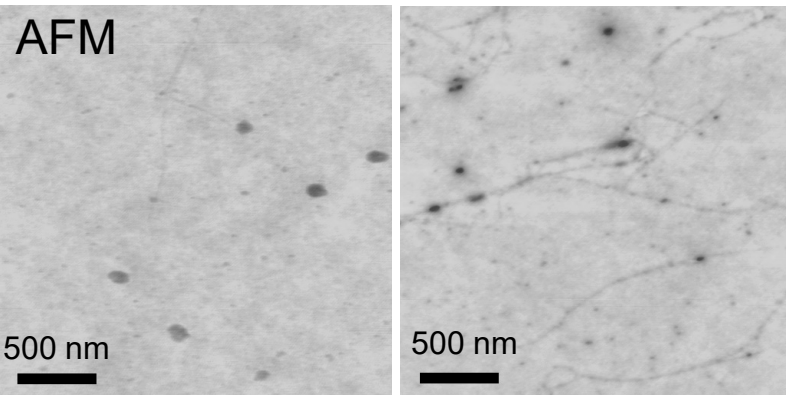
Chaînes décorées par des nanoparticules



“Collier de perles” ?



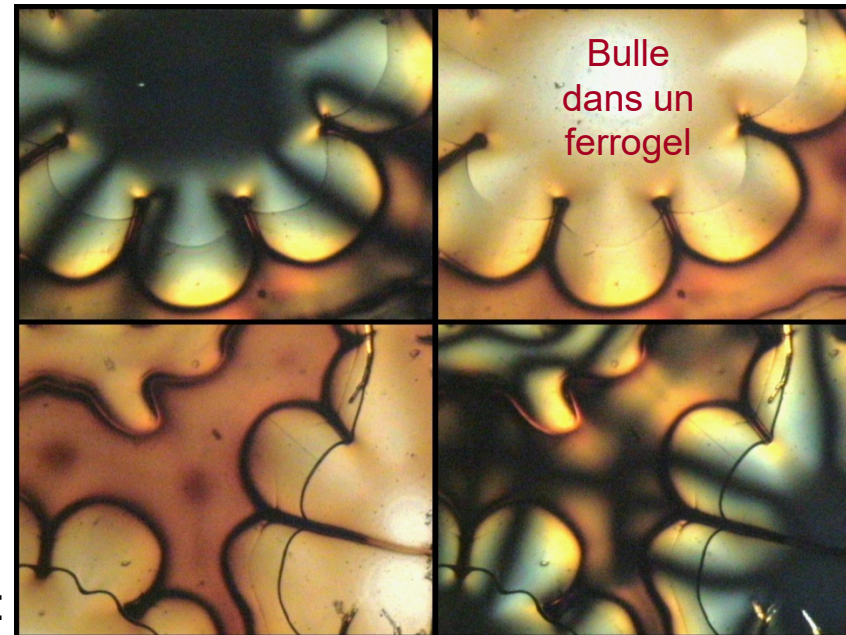
μ scope optique



$[\text{Na}_3\text{Cit}] = 50 \text{ mM}$

$[\text{Na}_3\text{Cit}] = 8 \text{ mM}$

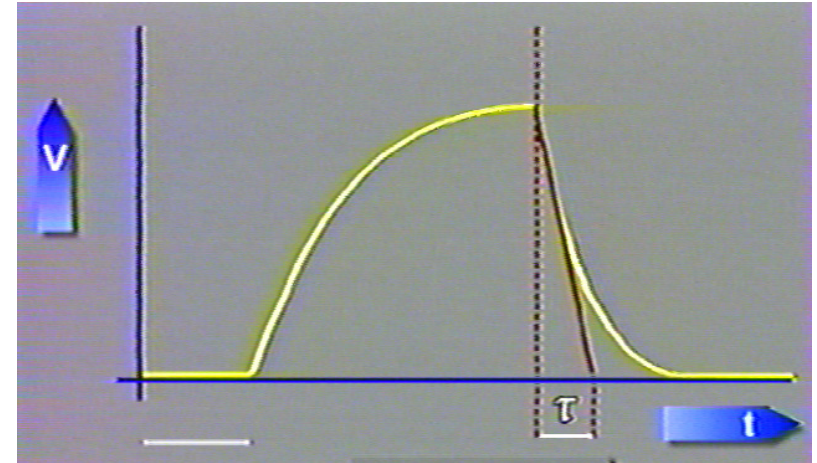
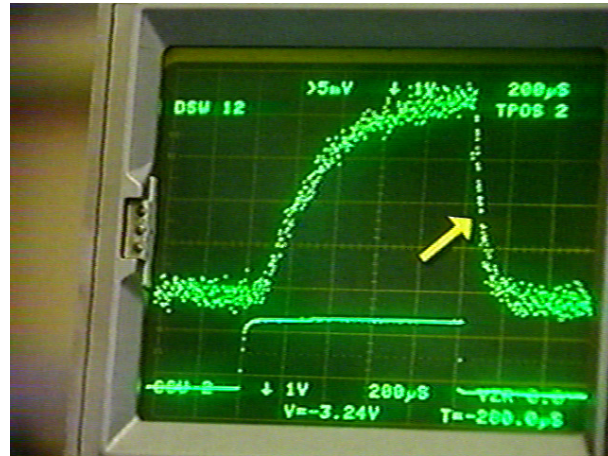
Schlieren:



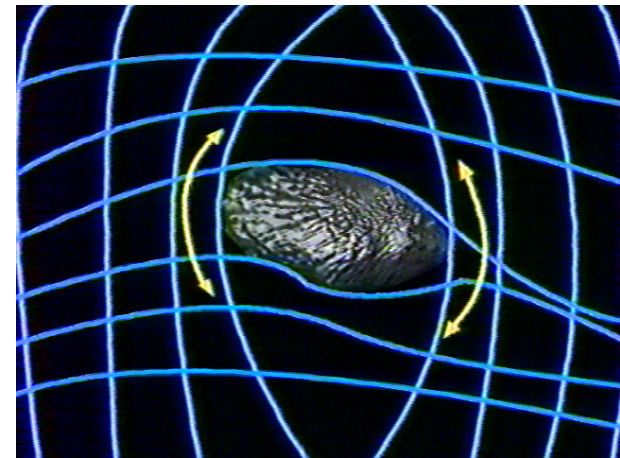
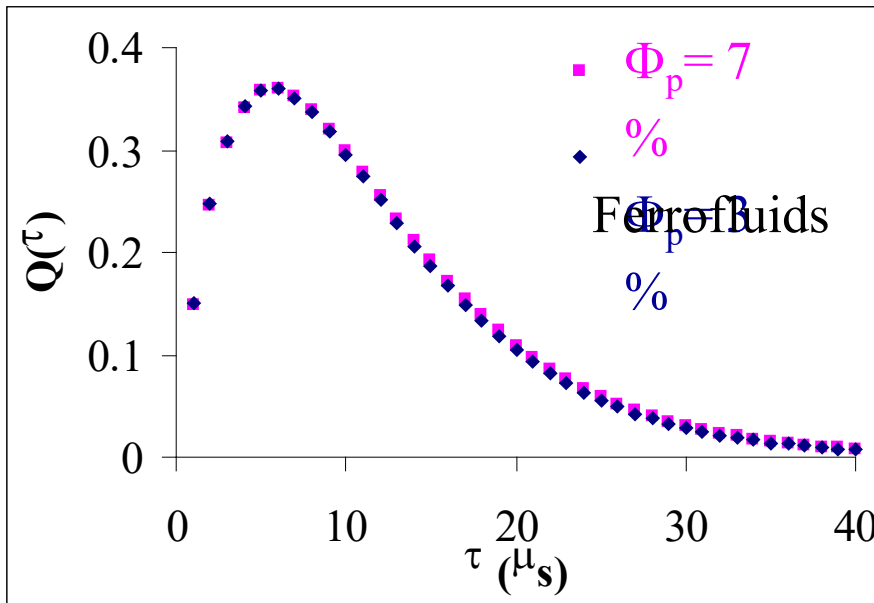
Crédits photos : O. Sandre 2004, LIZC UMR7612 CNRS / UPMC

1. les Ferrogels : Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Agnès Bee, Régine Perzynski, Vincent Dupuis, Pedro Licinio, Alberto Galicia, Delphine El kharrat, Stéphane Roger, Siham Douadi, Grégory Beaune

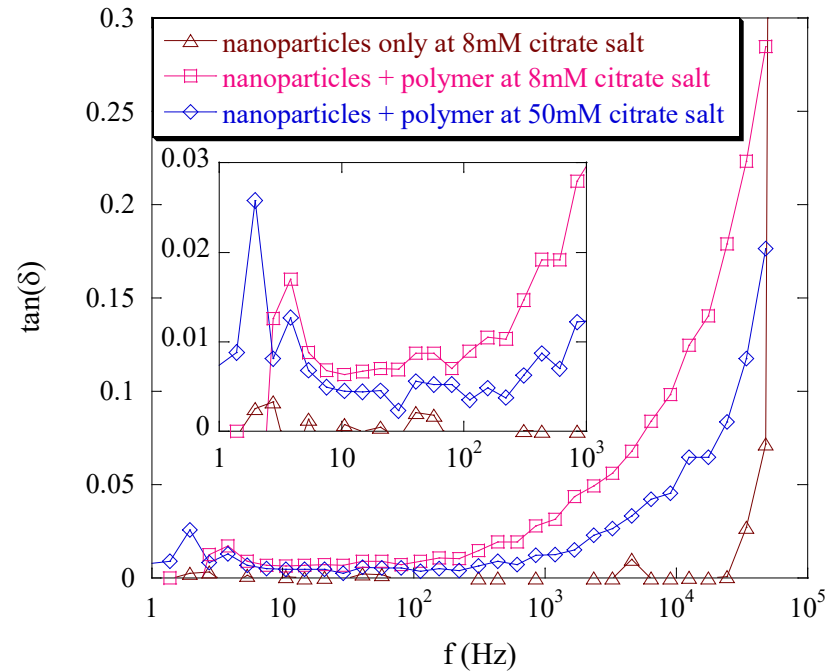
Dynamique de rotation



$$I(t) = \int I_0(\tau) e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \cdot Q(\ln(\tau)) \cdot d(\ln(\tau))$$



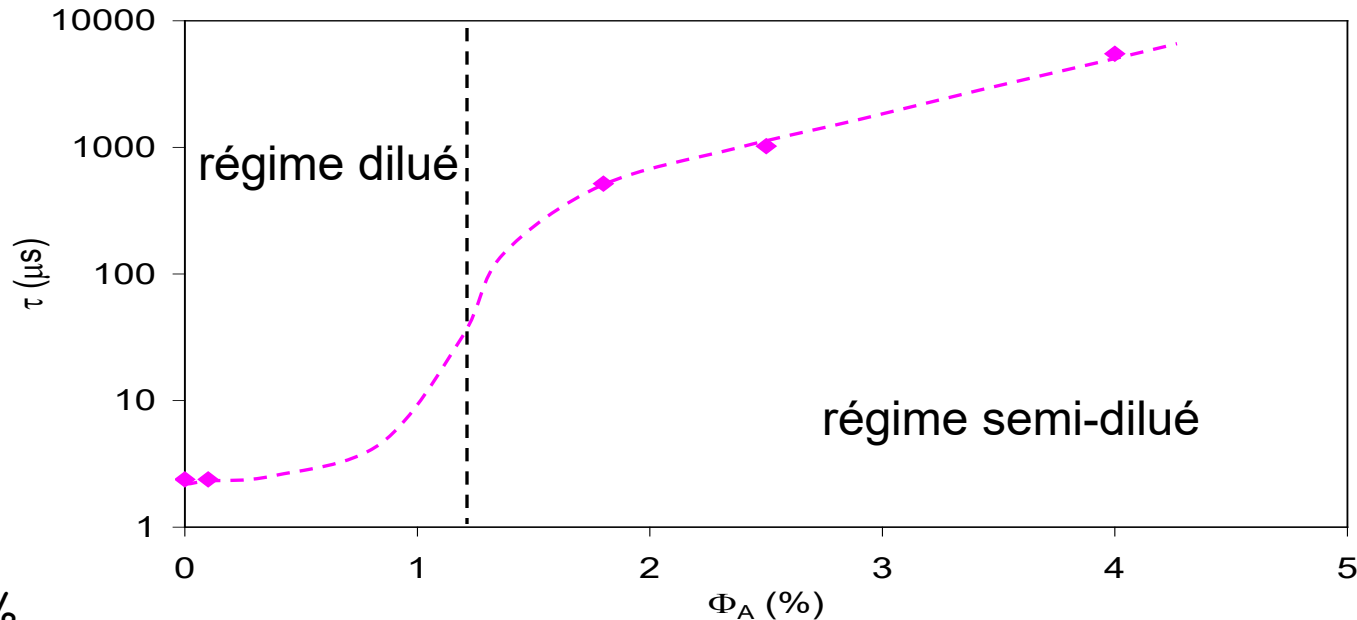
Dynamique de rotation dans les complexes avec PAM



Dynamique de rotation dans les alginates

Temps caractéristique de rotation des particules
(biréfringence magnéto-optique en champs B ac) :

$$\tau_B^{-1} = \frac{k_B T}{3 \eta V_H}$$

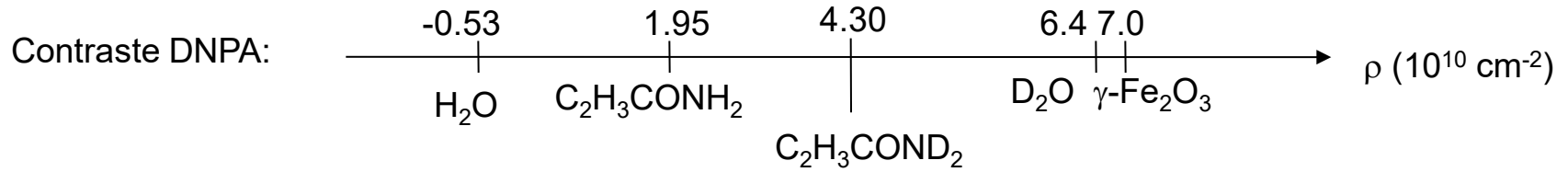


$\Phi_{FF} = 0,03\%$

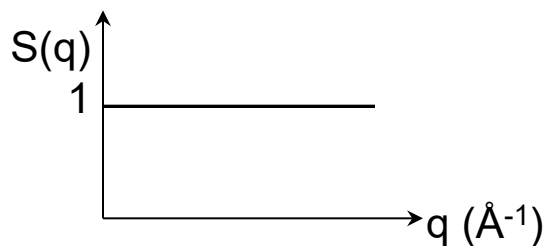
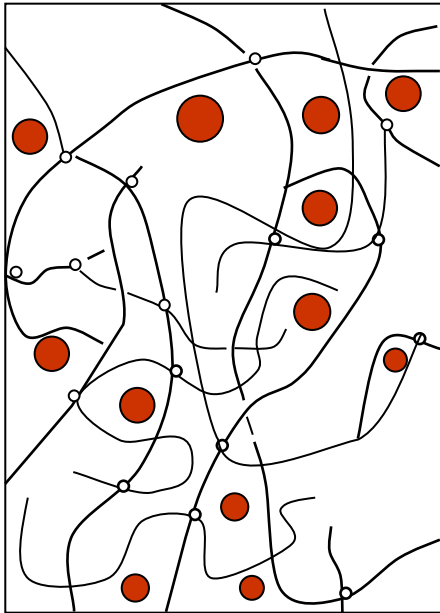
Φ_A % (concentration
massique en g/mL de
l'alginate)

Collaboration : R. Perzynski (LMDH, Paris 6), P. Licinio (Brésil, Bel Horizonte)

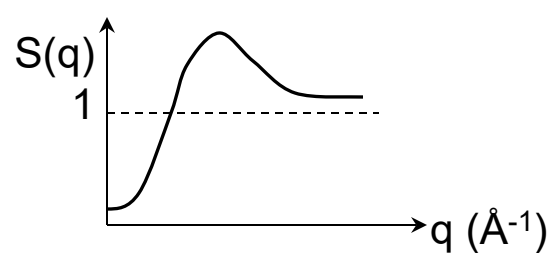
Structures possibles dans les ferrogels



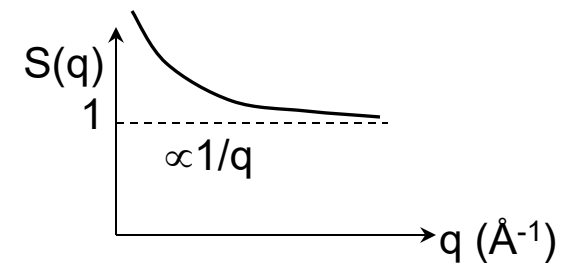
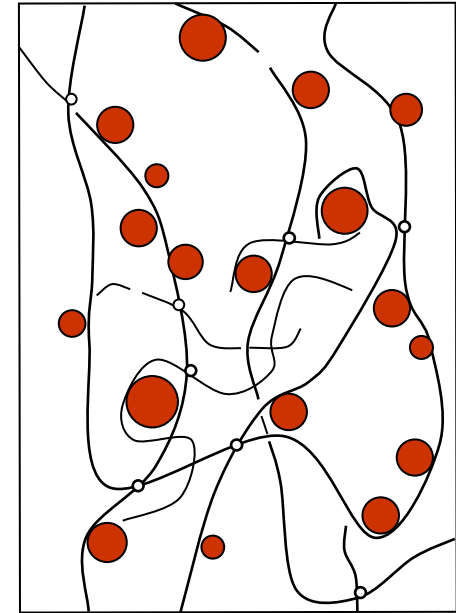
A) Répartition homogène



B) Poches liquides



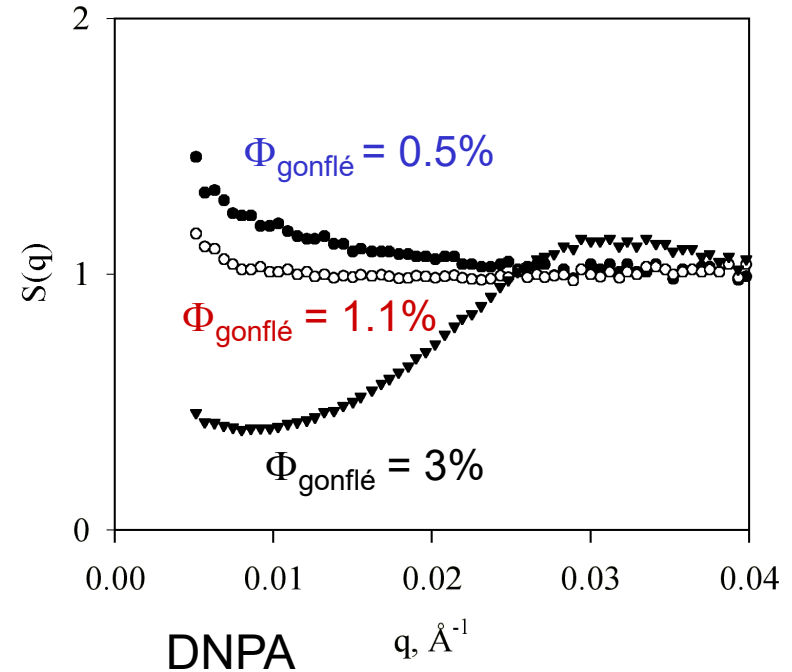
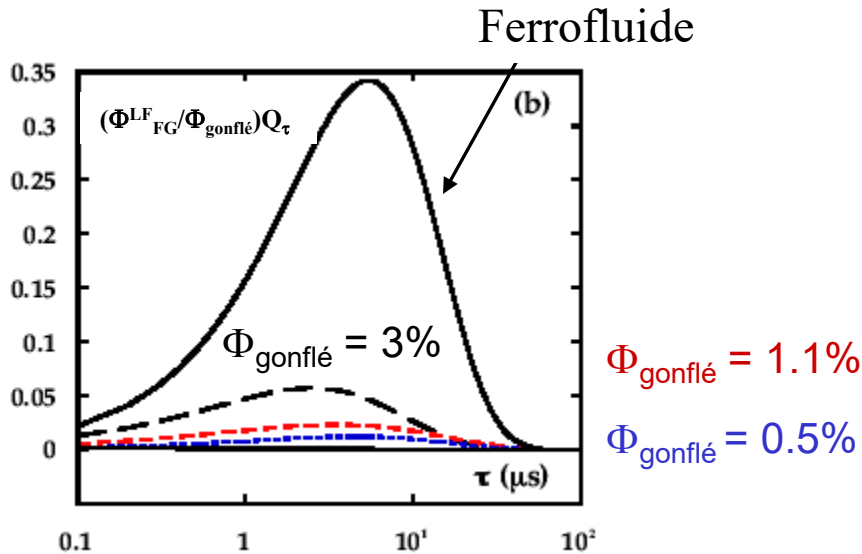
C) Chaînes décorées



Structure d'un ferrogel peu perturbé

Réseau de PAM réticulé à $C_x=0.5$ mol%
 Particules de tailles larges ($d_0=9\text{nm}$ $\sigma=0.3$)

$$\Pi_{\text{ferrofluide}} < \Pi_{\text{hydrogel}}$$



- + de particules libres de tourner à forte Φ
- + de particules bloquées à faible Φ

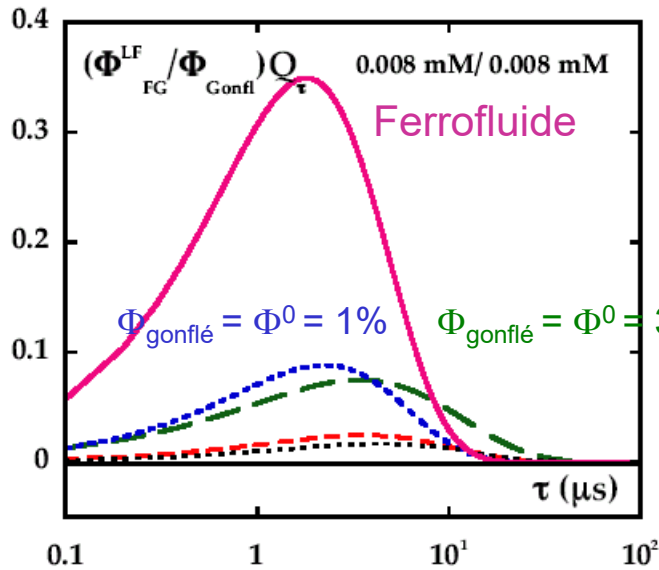
- Répulsif à forte Φ
- Attractif à faible Φ

→ Coexistence de poches liquides (B) et de chaînes décorées (C)

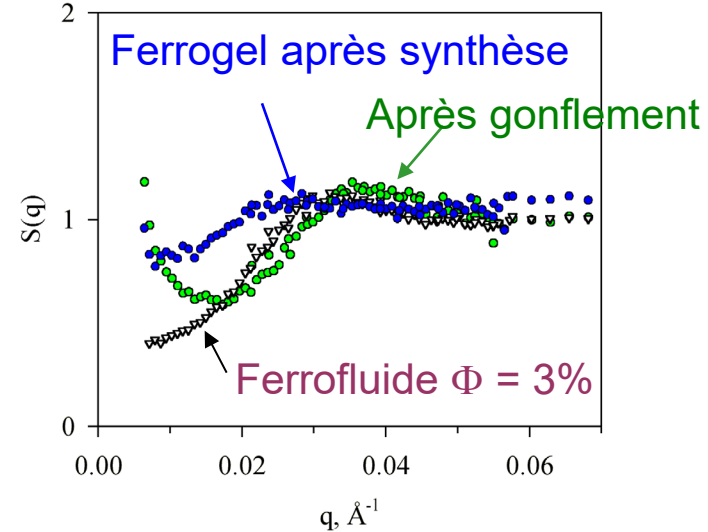
Structure d'un ferrogel très perturbé

Réseau de PAM réticulé à $C_x=2$ mol%
 Particules de tailles triées ($d_0=8\text{nm}$ $\sigma=0.2$)

$$\Pi_{\text{ferrofluide}} > \Pi_{\text{hydrogel}}$$



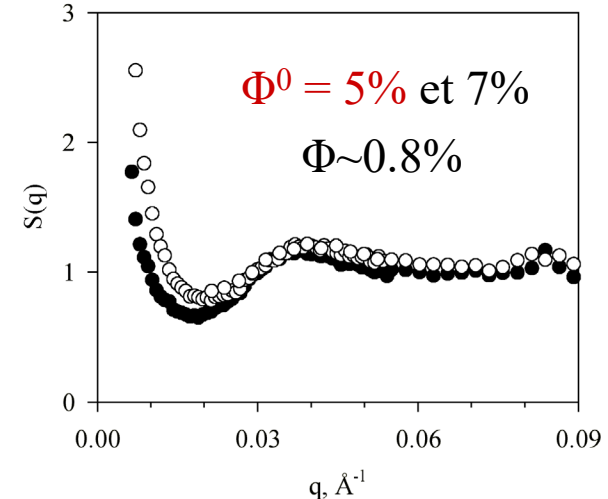
Réorganisation
des particules
à Φ constante :



Biréfringence dynamique

$$\Phi_{\text{gonflé}} = 0.8\%, \Phi^0 = 5\%$$

$$\Phi_{\text{gonflé}} = 0.8\%, \Phi^0 = 7\%$$

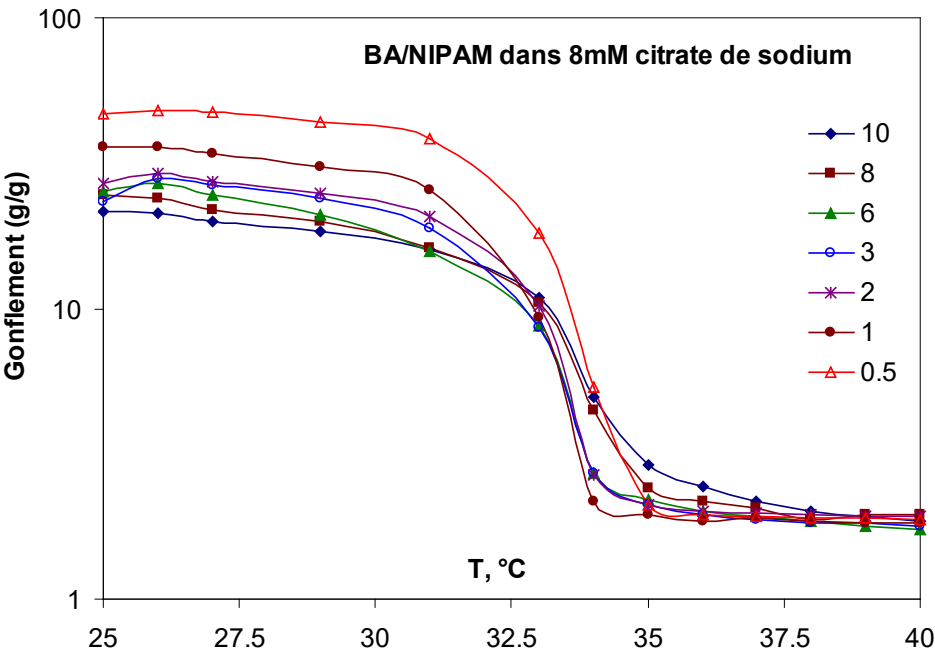


- + de particules libres de tourner à faible $\Phi^0=1$ ou 3%
- + de particules bloquées et temps caractéristiques + longs à forte Φ^0 (soit faible Φ_{gonfl} , car fort relargage)

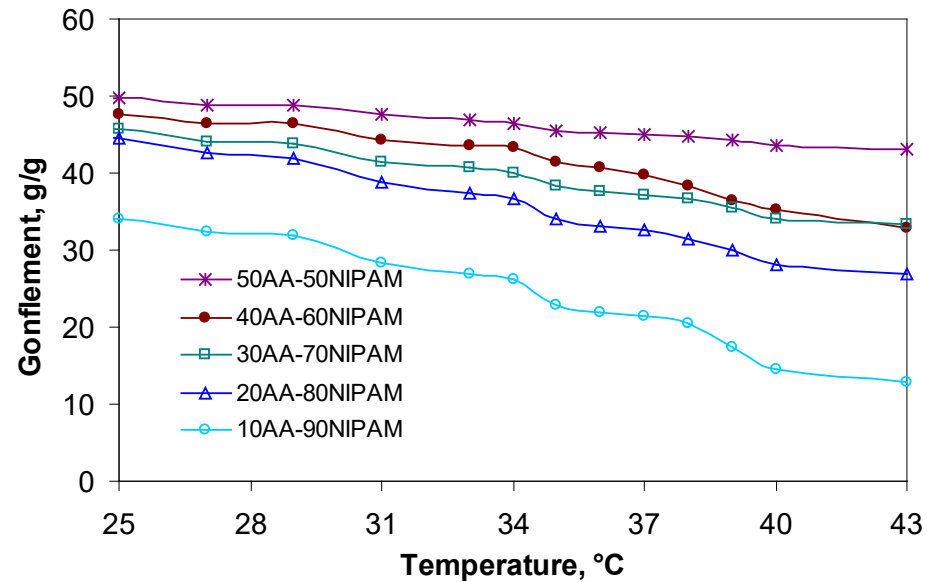
Thermogels

Poly(NIPAM) réticulé BA : transition de volume à $T_c=32^\circ\text{C}$ (LCST)
Applications bios: drug delivery contrôlé par ΔT + champs magnétique

Mais le réseau de NIPAM ne retient pas les nanoparticules magnétiques !

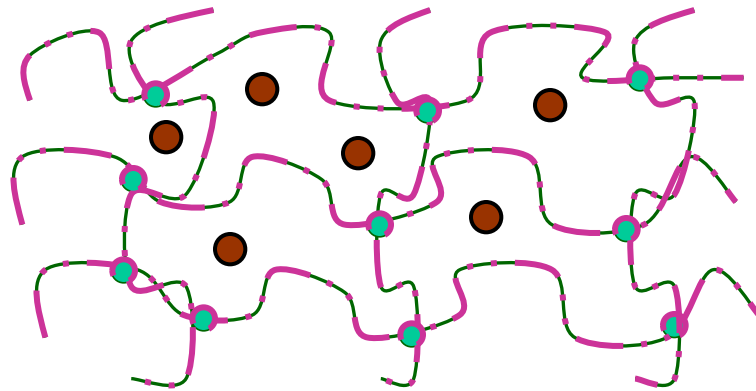


taux de réticulation C_x ?



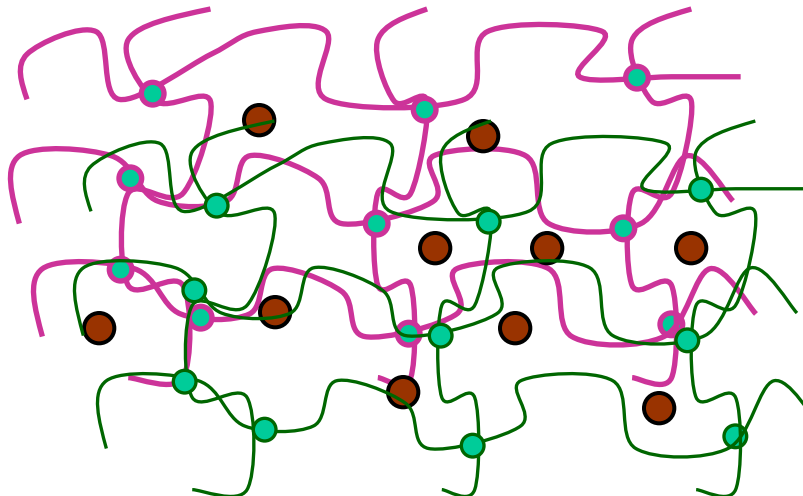
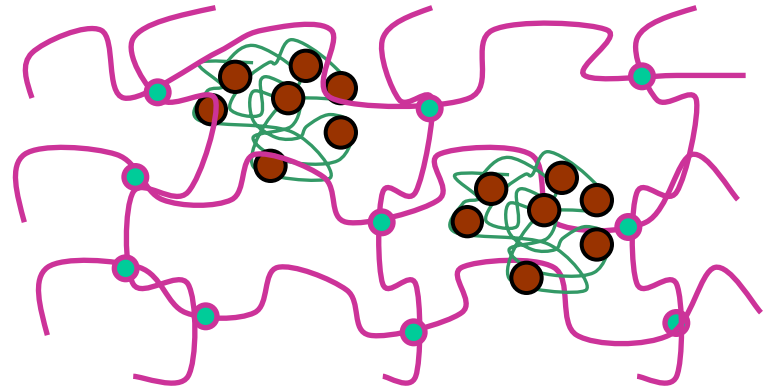
fraction AM dans un copo stat?

Réseaux mixtes NIPAM / PAM



← Copolymère statistique

Réseau semi-interpénétré →

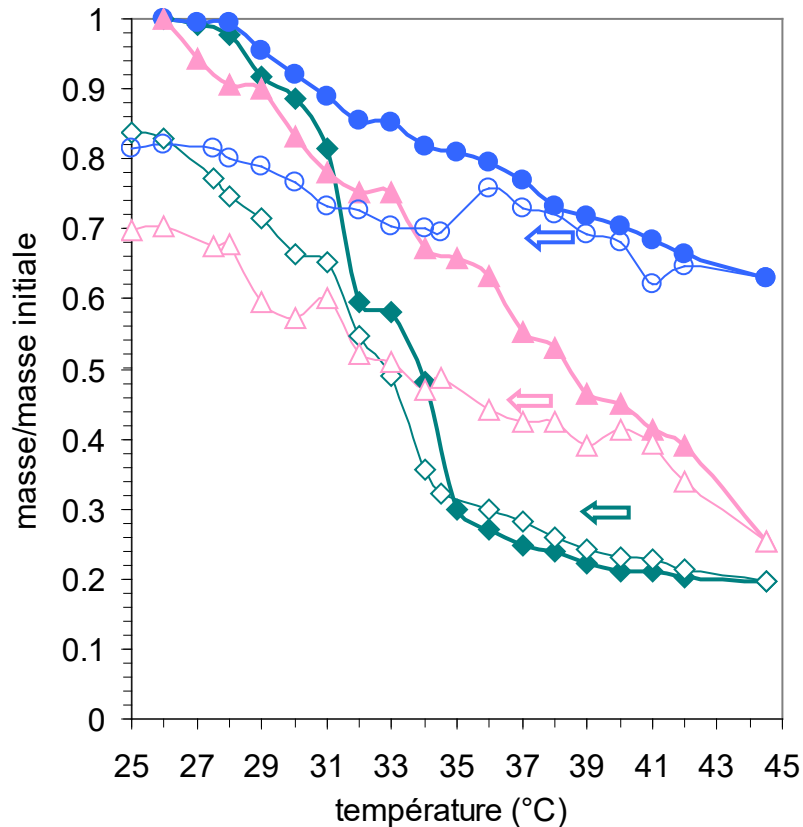


← Réseaux interpénétrés

Thermogels magnétiques

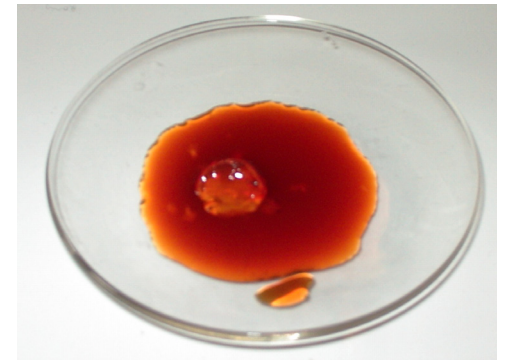
AM apporté:

- Co-monomère (statistique)
- Chaînes PAM 5,000,000

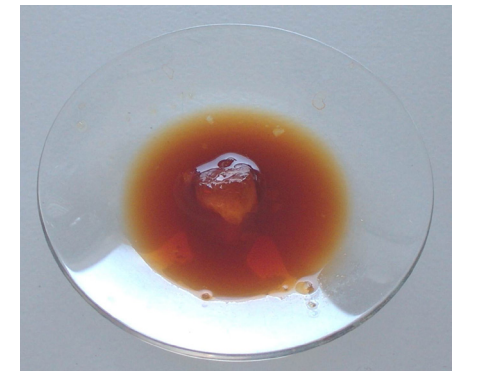


$C_x = 2 \text{ mol\%}$, $\Phi^0 = 1\%$

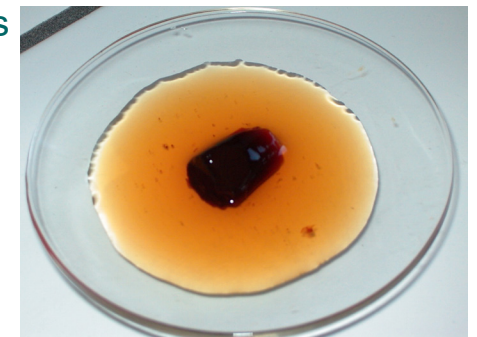
Copolymère statistique
80%NIPAM-20%AM



Copolymère statistique
90% NIPAM-10%AM

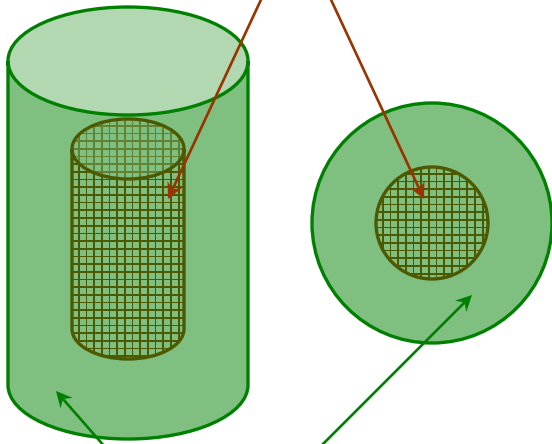


Réseaux semi-interpénétrés
90% NIPAM-10%AM

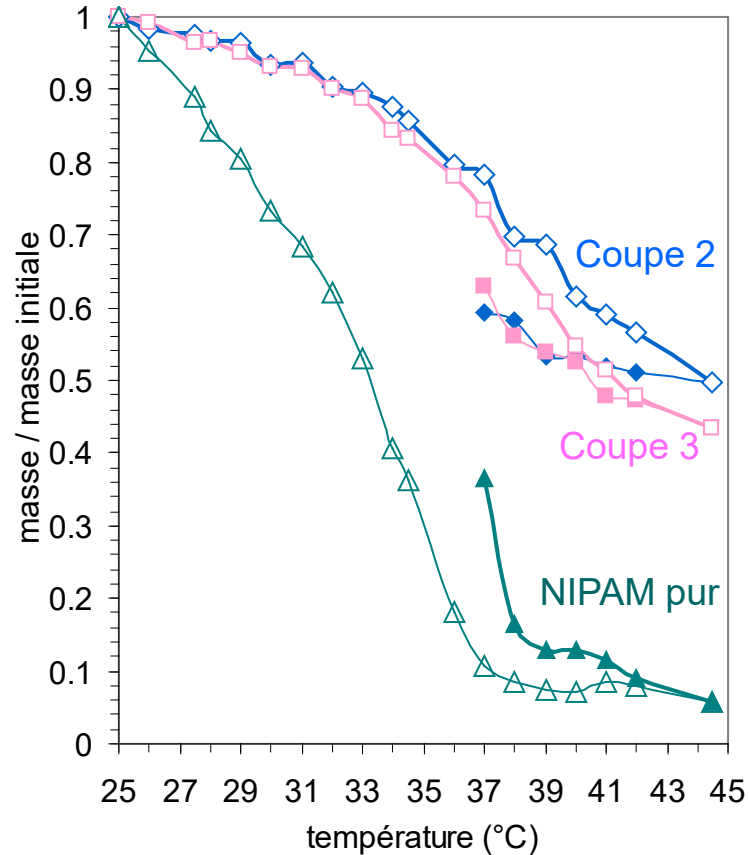


Réseaux interpénétrés:

1^{er} réseau 0.5 mol/L PAM $C_x=2\%$



2nd réseau 0.5 mol/L NIPAM $C_x=2\%$





2. Microgels et Minigels Magnétiques

Nombreux types de billes magnétiques commerciales :

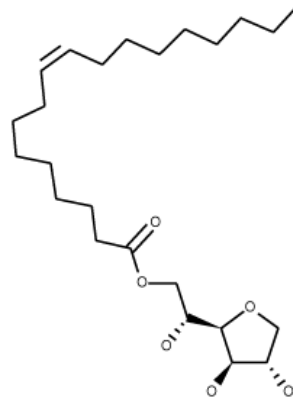
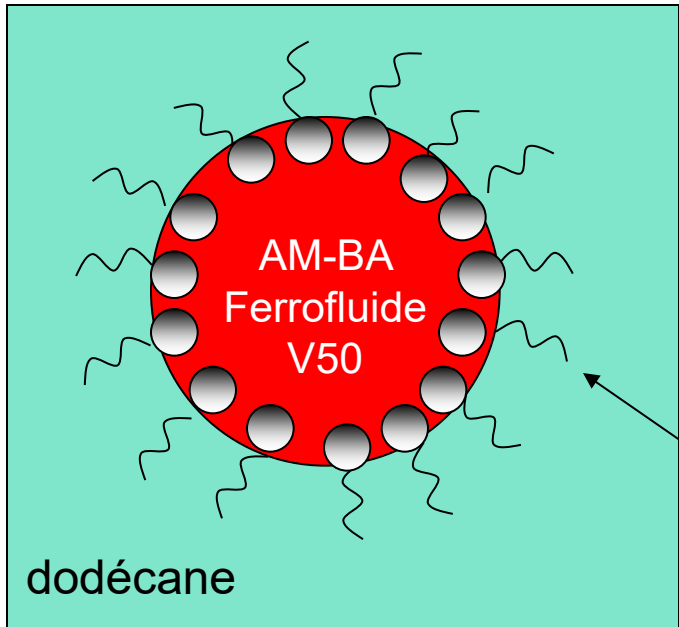
- Dynal (procédé Ugelstad)
- Ademtech (procédé Bibette)

Recherche sur de nouveaux vecteurs magnétiques:
distribution + / - homogène de nanoparticules magnétiques à
l'intérieur de microgels polymères

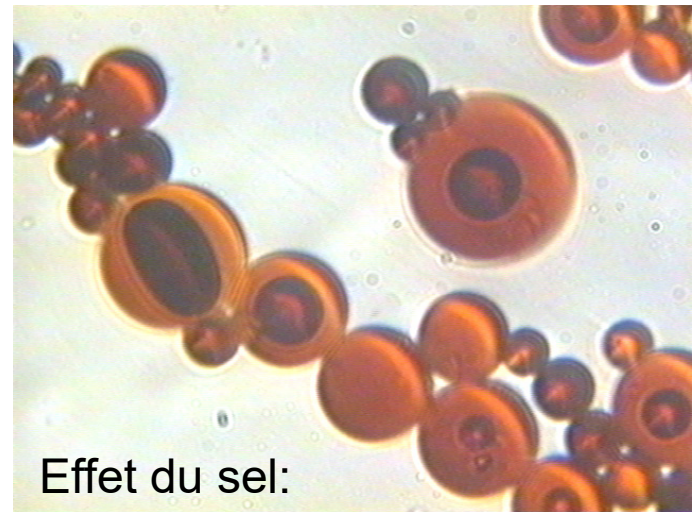
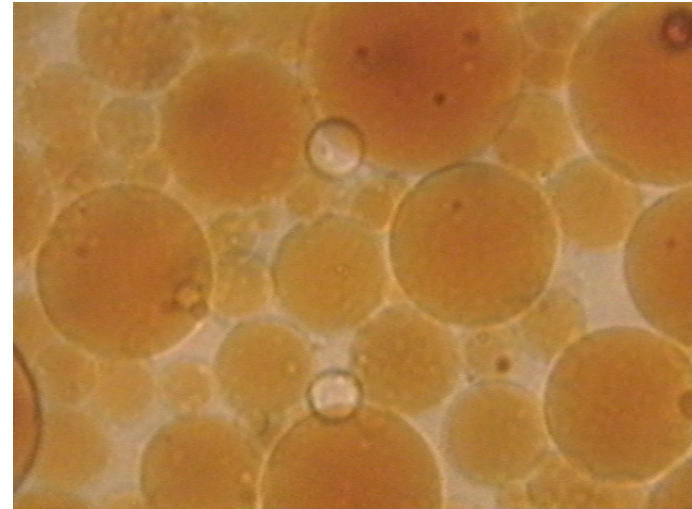
Landfester K, *Adv. Mater.* 2001 **13** 765

Polymérisation en émulsion inverse

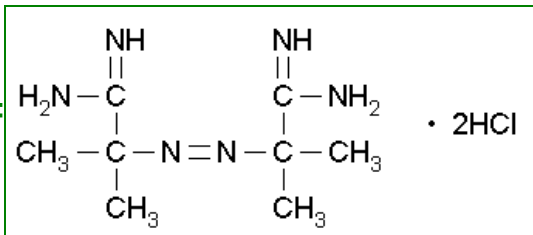
[AM] = 5 mol/L
 $C_x = 1.25 - 2.5$ mol%
Ferrofluide aqueux citraté



Span-80



1 mol% V50 =

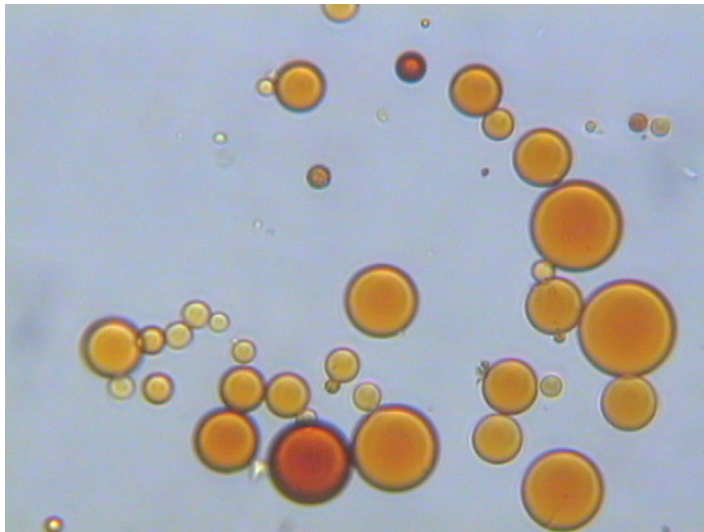


Deux gammes de tailles

Polymérisation à 70°C

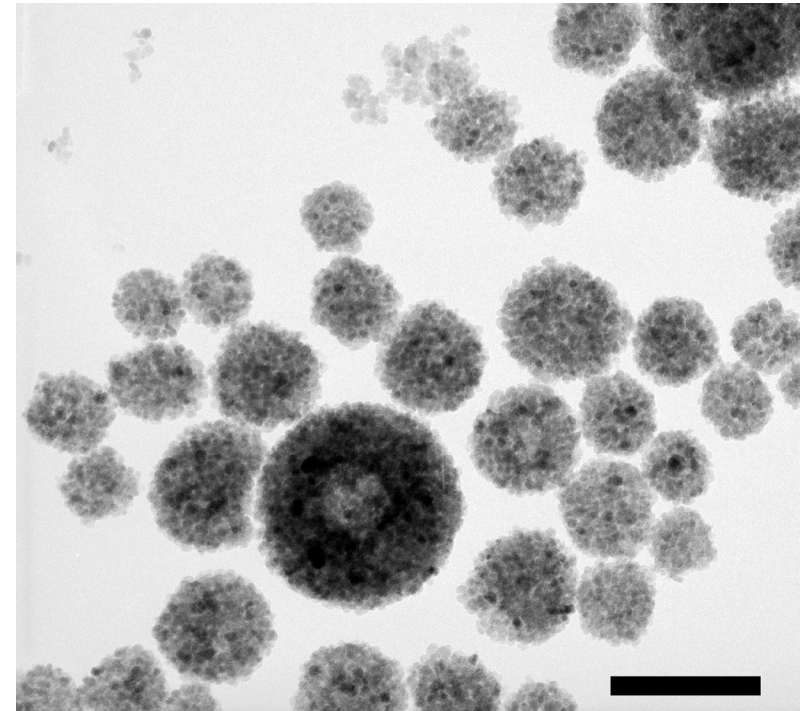
agitation simple

ultra-sons



Microgels: 1 à 50 μm

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: de 34% m/m ($C_x=1.25\text{mol}\%$)
à 64% m/m ($C_x=2.5\text{mol}\%$)



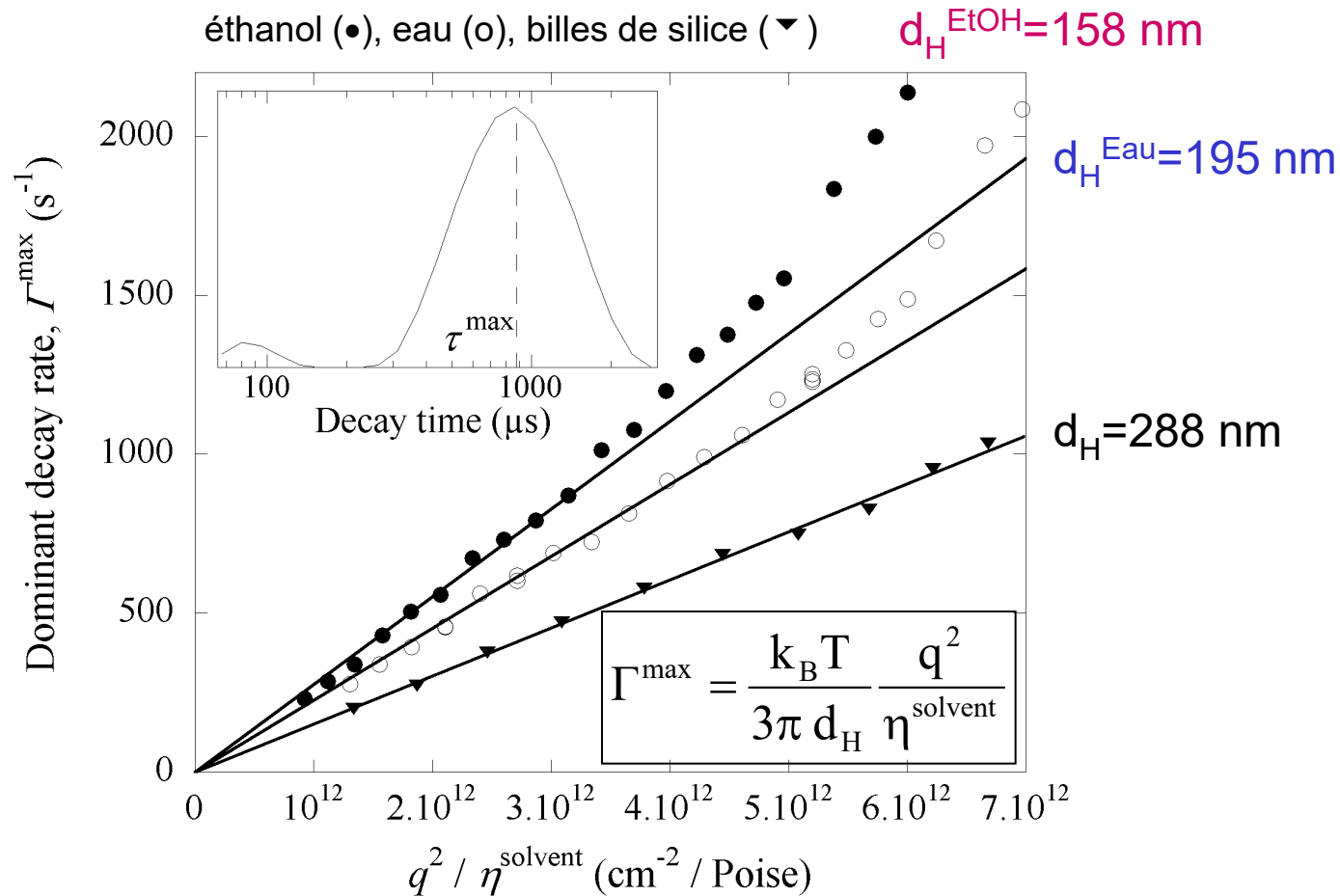
Minigels: $d_0=65\text{nm}$ $\sigma=0.25$ (comptage)

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 69% m/m ($C_x=2.5\text{mol}\%$)

C. Ménager, O. Sandre, J. Mangili, V. Cabuil,
Polymer 2004 **45** 2475

2. les Microgels magnétiques : Christine Ménager, Olivier Sandre, Valérie Cabuil,
Chamsoudine Youssouf, Jérôme Mangili, Réda Karoum

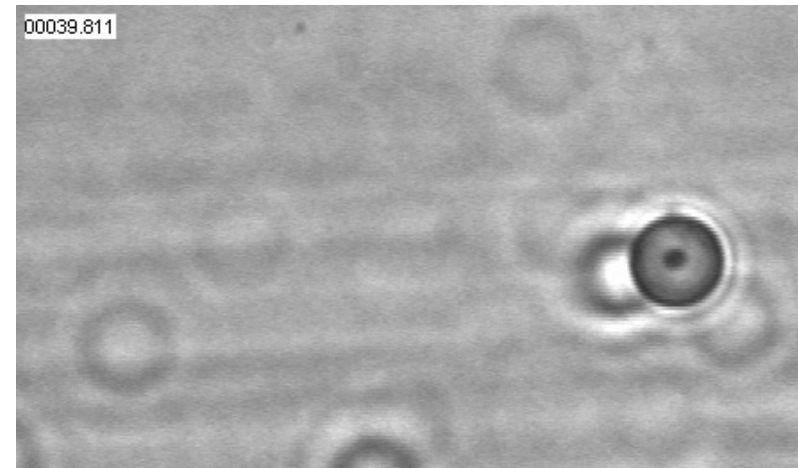
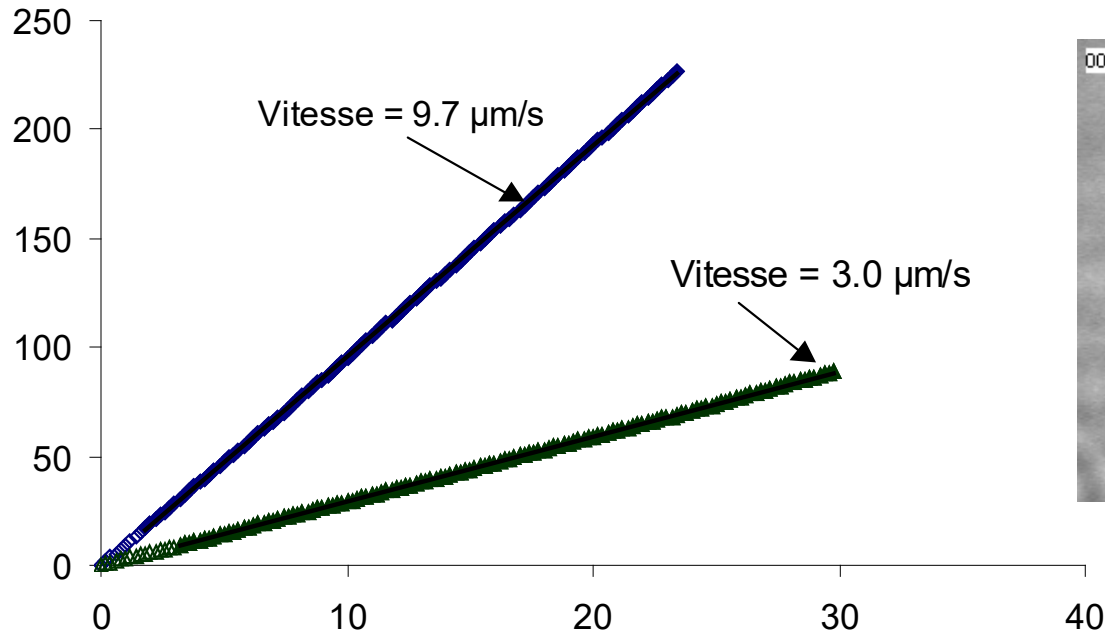
Mise en évidence du gonflement



→ Tailles liées à la qualité du solvant

Magnétophorèse

Position d'une bille magnétique (μm) en fonction du temps (s) :
bille de rayon $R = 8.4 \mu\text{m}$ dans l'eau - courant $I = 1020$ et 520 mA



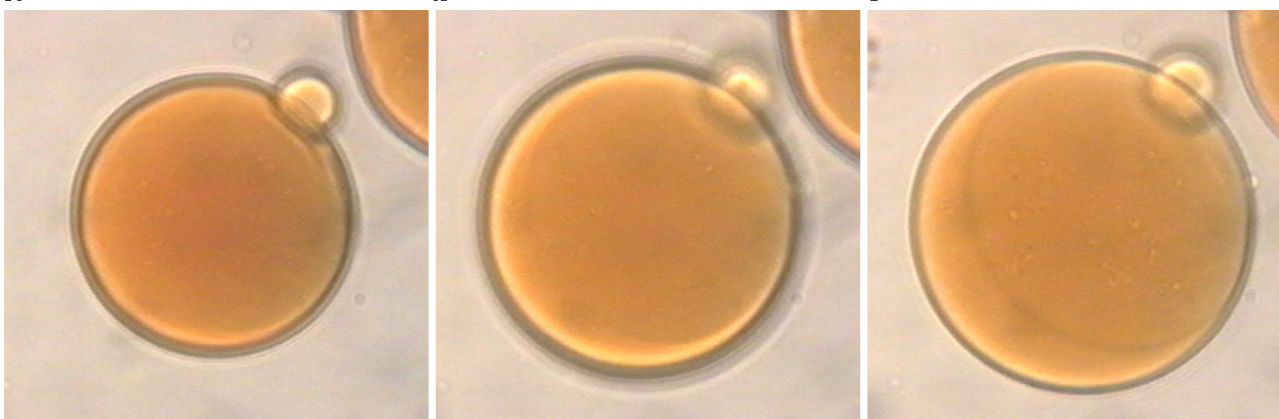
Cinétique de gonflement



a

b

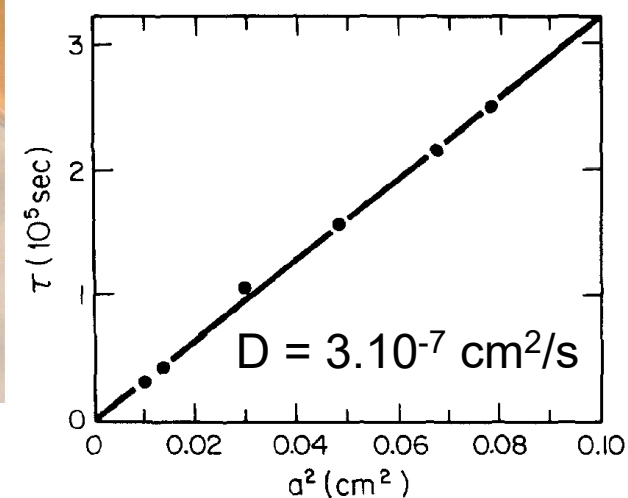
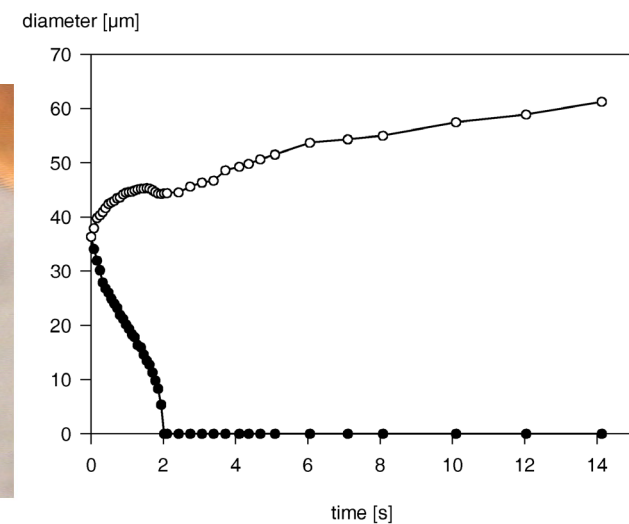
c



d

e

f



Tanaka T, Fillmore DJ, *J. Chem. Phys.* 1979 **70** 1214

2. les Microgels magnétiques : Christine Ménager, Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Chamsoudine Youssouf, Jérôme Mangili, Réda Karoum

T. Tanaka (1987)

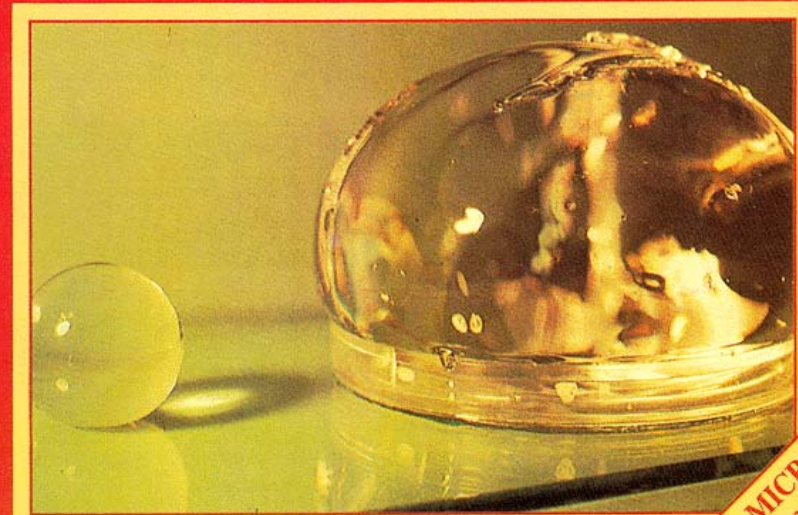
nature

INTERNATIONAL WEEKLY JOURNAL OF SCIENCE

Volume 325 No.6107 26 February-4 March 1987 £1.90



PATTERNS IN SWELLING GELS

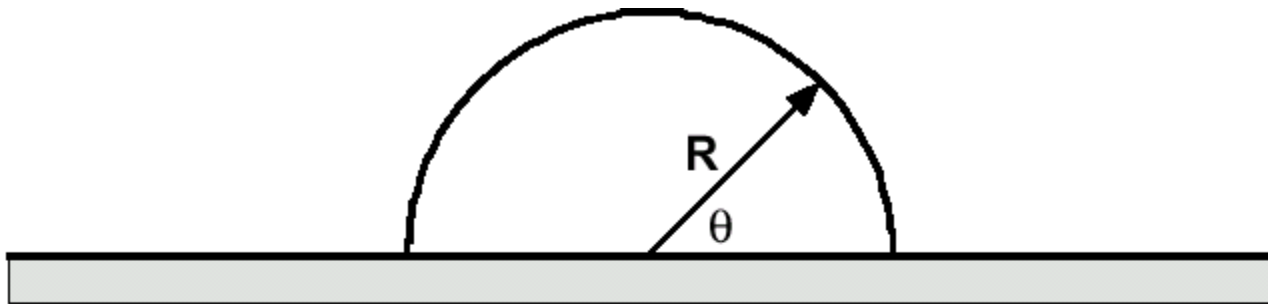


MICROBIOLOGY
product review

2. les Microgels magnétiques : Christine Ménager, Olivier Sandre, Valérie Cabuil, Chamsoudine Youssouf, Jérôme Mangili, Réda Karoum

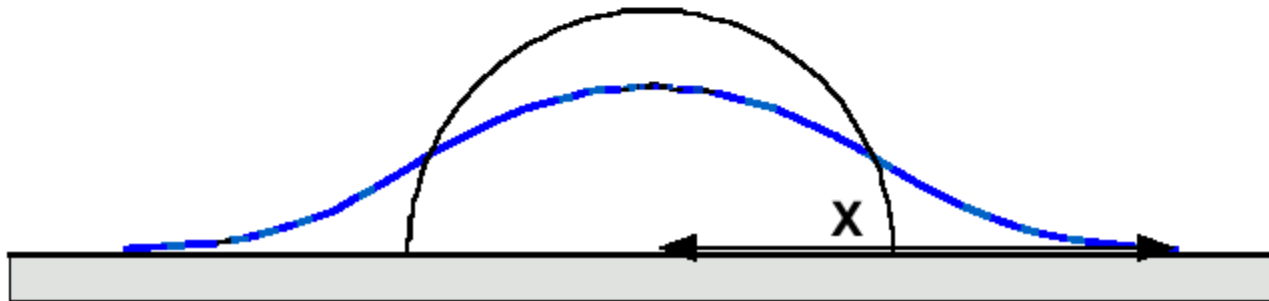
Microgel sur une surface

Joanny, Johner, Vilgis, *Eur. Phys. J. E* **6**, 201 (2001)



$$L = S / G \approx 10^{-6} \text{ m} \quad \text{si } S \approx 10^{-2} \text{ N/m et } G \approx 10^4 \text{ Pa}$$

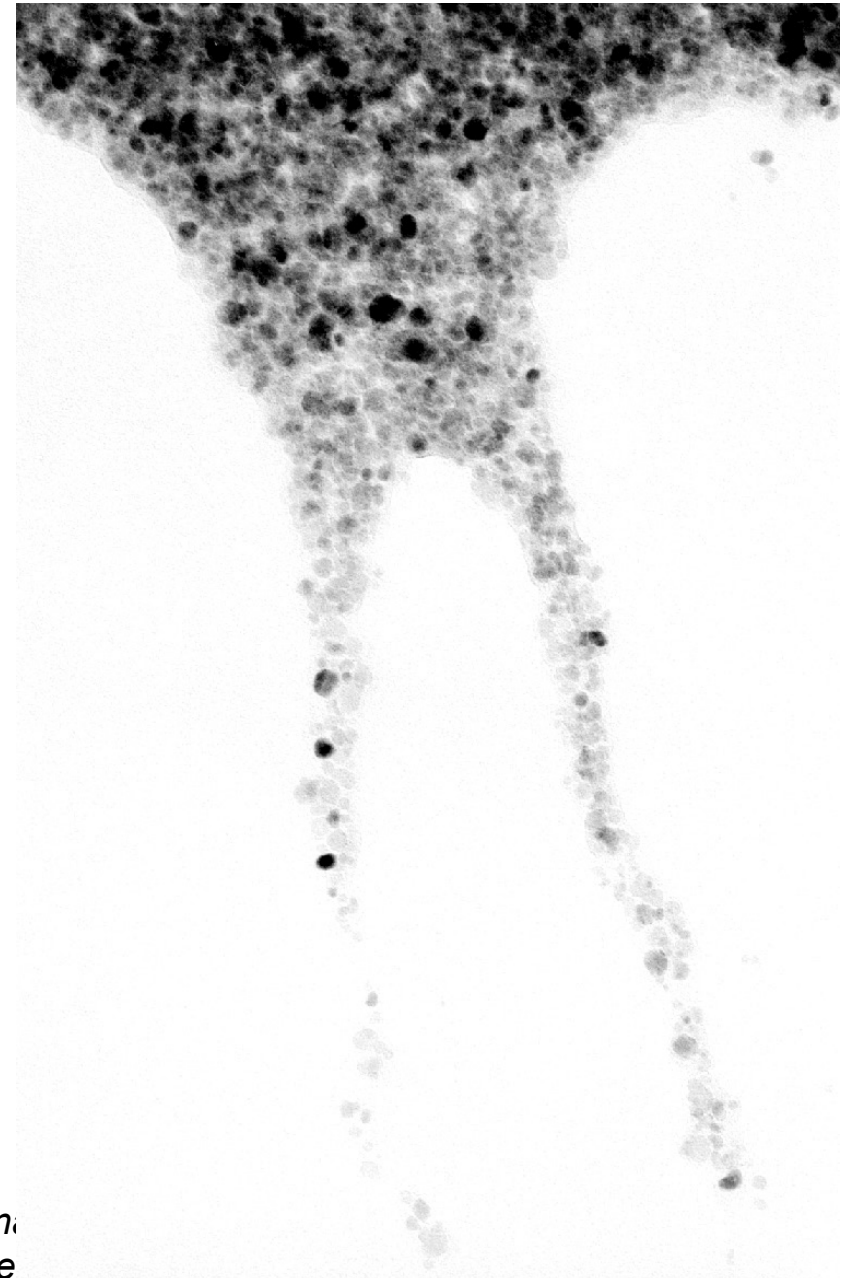
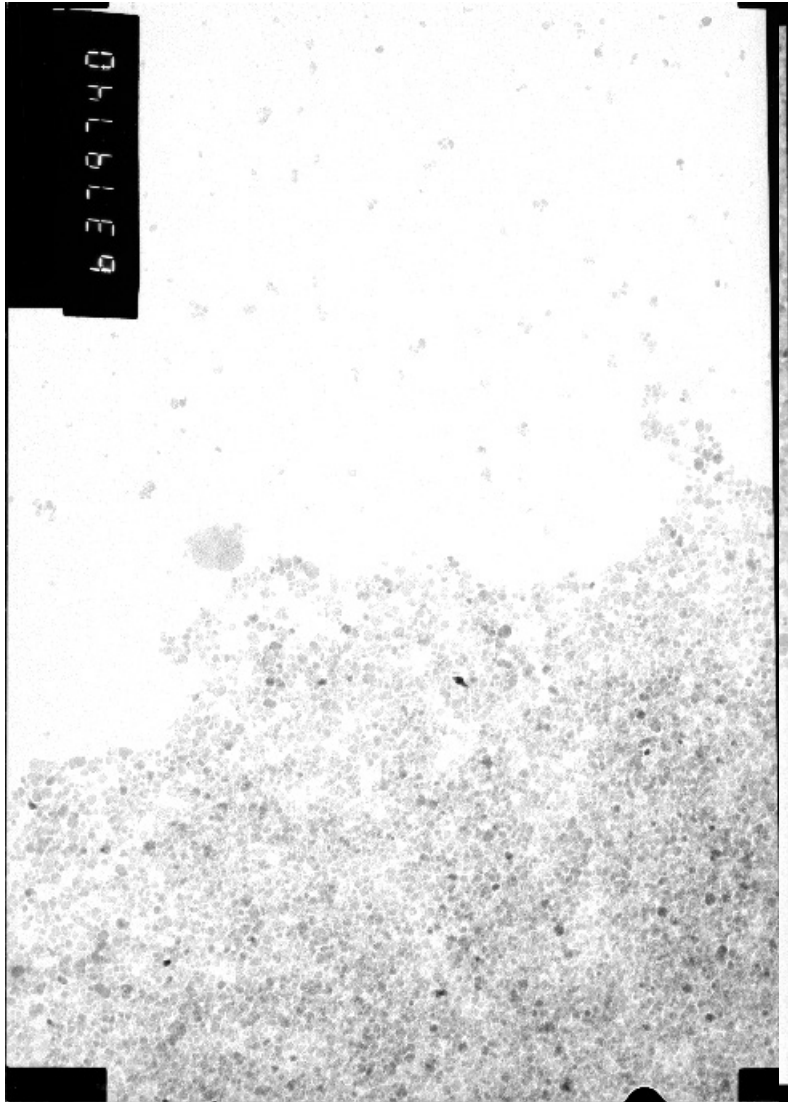
$$\text{Extension = du pied: } x - R = L \log(\cot(R/2\xi_p) - 1)$$



$C_x = 2.5 \text{ mol\%}$

Instabilité de mouillage

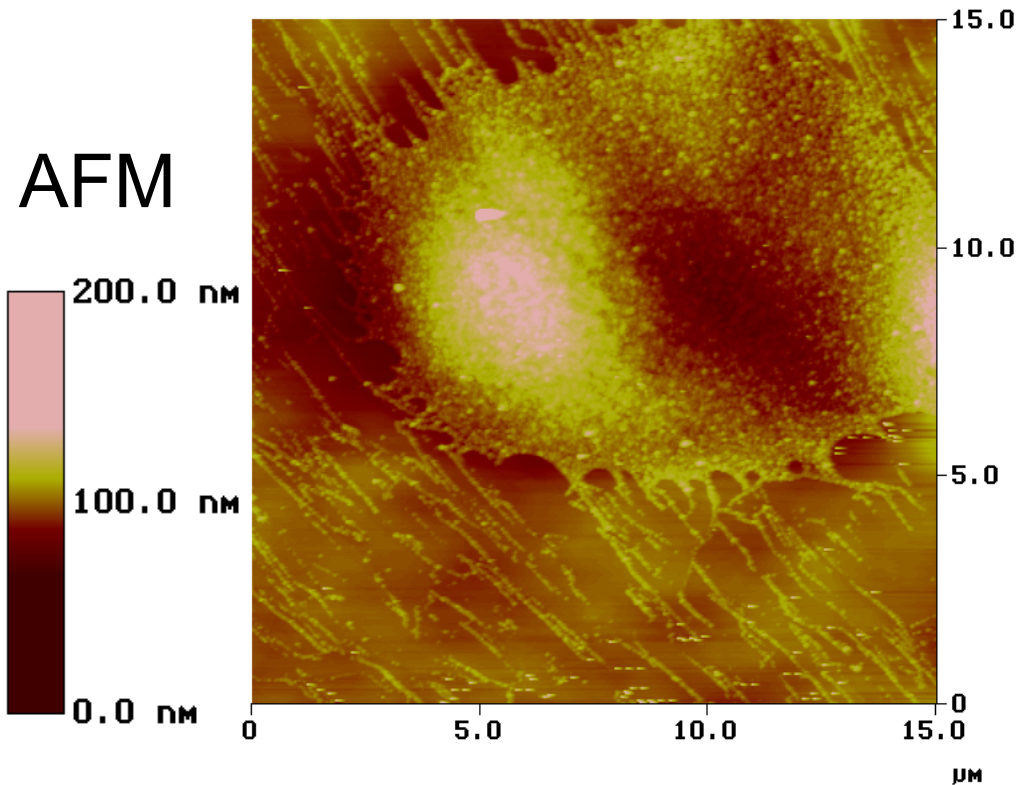
$C_x = 1.25 \text{ mol\%}$



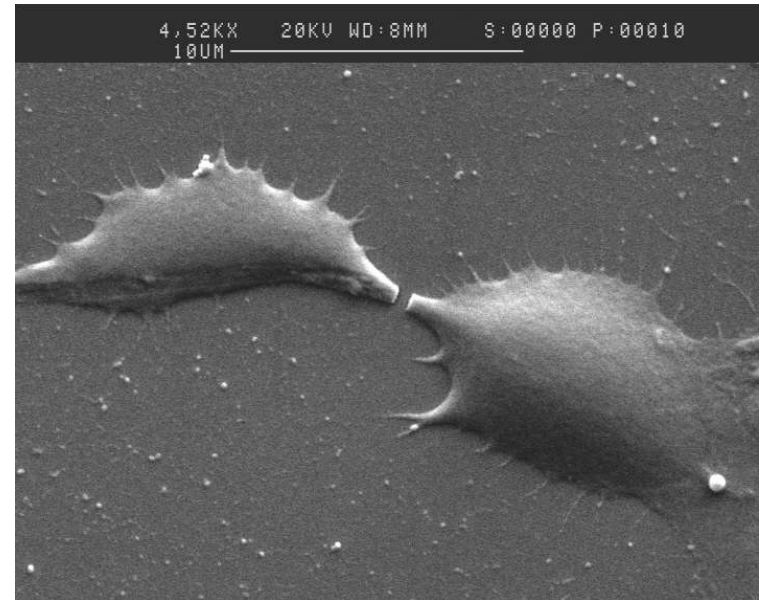
TEM

2. les Microgels magnétiques : Christine Mén.
Chamsoudine Youssouf, Jérôme

Instabilité de mouillage

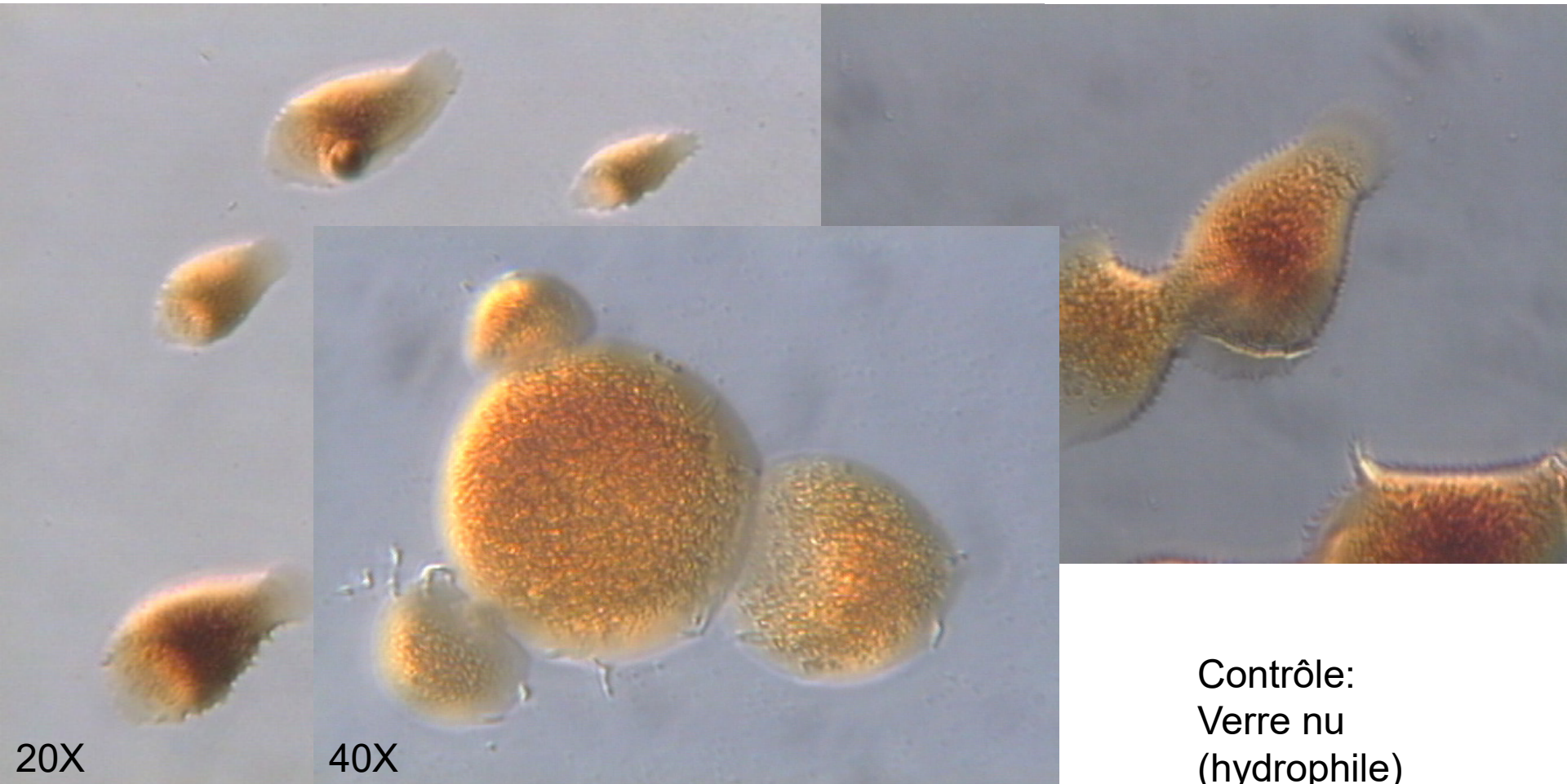


Substrat : graphite



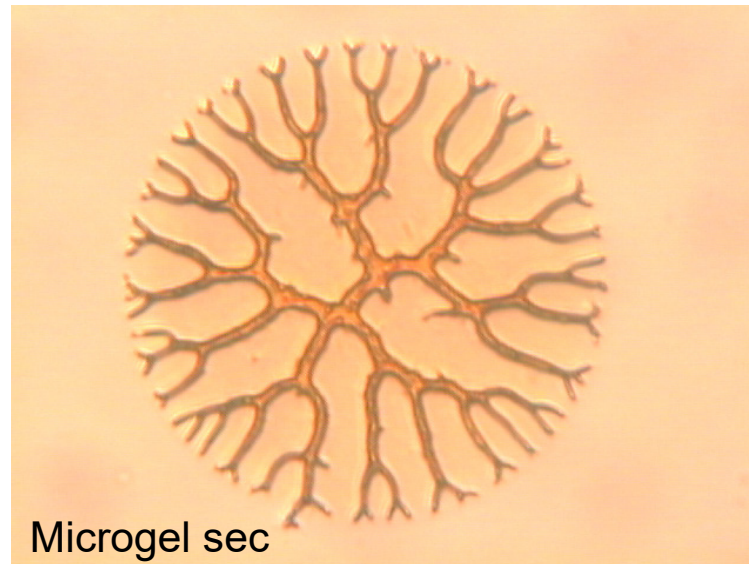
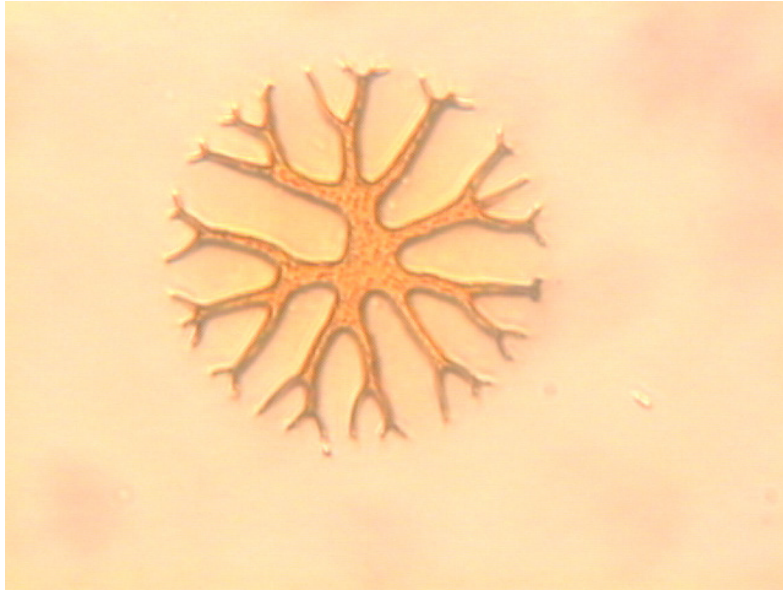
Substrat : verre silanisé OTS

Instabilité de mouillage



Contrôle:
Verre nu
(hydrophile)

Instabilité de séchage



Cf. A. Lindner et al, 2000

Perspectives des micro- et mini-gels magnétiques

- Contrôle des tailles :
dès le stade de l'émulsion
- Charges électrostatiques de surface (PAS?)
- pour applications bio :
in vitro → monodisperse
in vivo → tailles < 200 nm
- minigels magnétiques et thermosensibles
PAM / NIPAM → tester les réseaux
interpénétrés et semi-interpénétrés

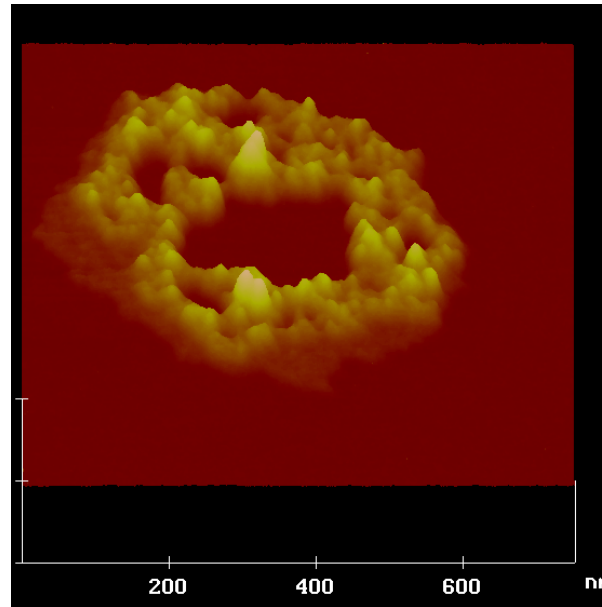


Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées
Unité mixte 7612 CNRS / Université Paris 6
Équipe Colloïdes Inorganiques
4 place Jussieu, case 63 – 75252 Paris cedex 05



Laboratoire Milieux Désordonnés et Hétérogènes
Unité mixte 7603 CNRS / Université Paris 6
4 place Jussieu, case 78 – 75252 Paris cedex 05

3. Polymérosomes Magnétiques

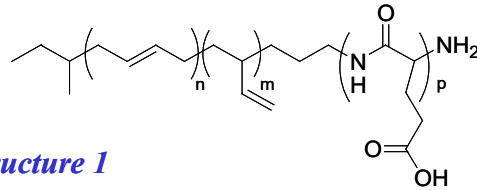


Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques
Unité mixte 5629 CNRS / Ecole Nationale Supérieure de
Chimie et de Physique de Bordeaux
16, avenue Pey Berland – 33607 Peyssac

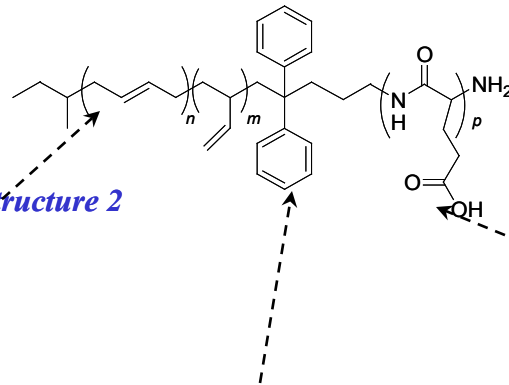


UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
Sciences Technologiques

Copolymères di-blocs « rod-coil »



with $n+m=40$ and $p=100$



with $n+m=48$ and $p=20, 56, 114, 145$

Bloc polybutadiène :

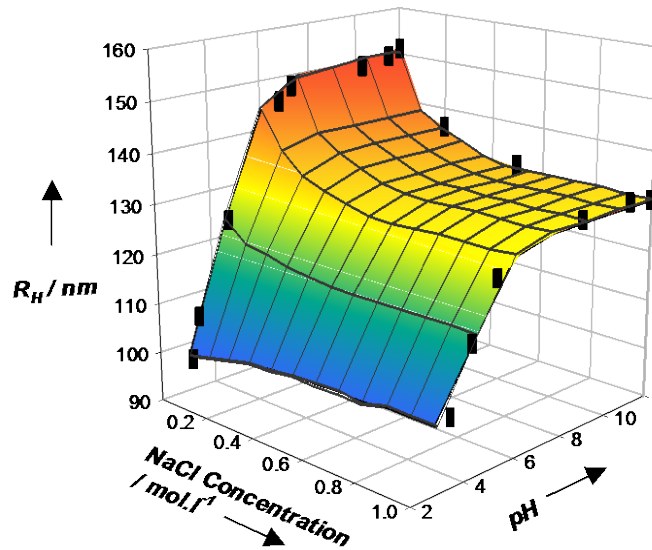
- hydrophobe
- flexible ($T_g = -100^\circ\text{C}$)
- polymérisation anionique
- peut être réticulé ultérieurement

**espaceur biphényle (E2)
ou bien
sans espaceur (E1)**

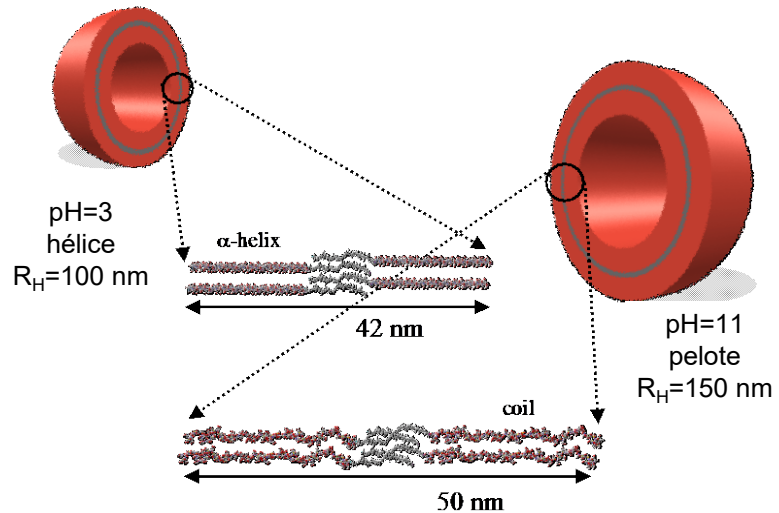
Bloc acide poly(γ -L-glutamique) :

- hydrophile
- polypeptidique
- transition hélice / pelote avec le pH
- polymérisation par ouverture de cycle

Transition de volume fonction du pH



(a)



(b)

- Le rayon hydrodynamique mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DLS) varie avec le pH, et seulement dans une moindre mesure avec la salinité [NaCl]
- La variation d'épaisseur de la bicouche est liée à une transition conformationnelle propre à la structure peptidique et non à un effet électrostatique.

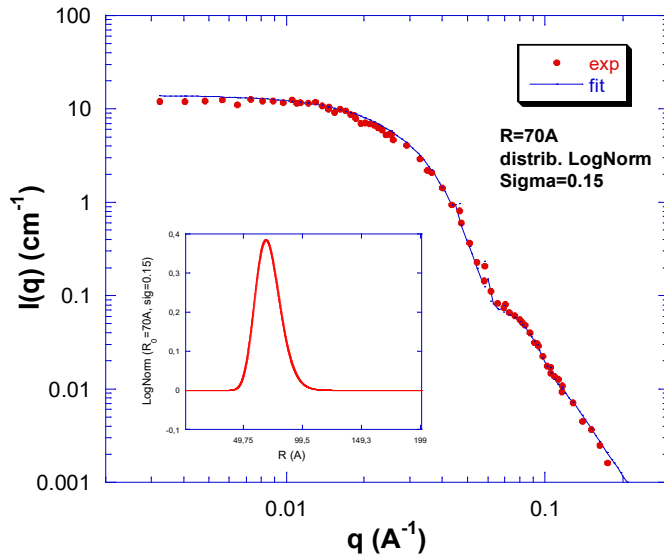
F. Chécot, S. Lecommandoux, Y. Gnanou, H.-A. Klok, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1339 (2002).

F. Chécot, S. Lecommandoux, H.-A. Klok, Y. Gnanou, *Eurp. Phys. J. E*, **10**, 25 (2003).

3. les Polymérosomes magnétiques : Sébastien Lecommandoux, Olivier Sandre, Régine Perzynski, Frédéric Chécot, Juan Rodriguez-Hernandez

Micelles ou Vésicules?

Structure par diffusion des neutrons aux petits angles

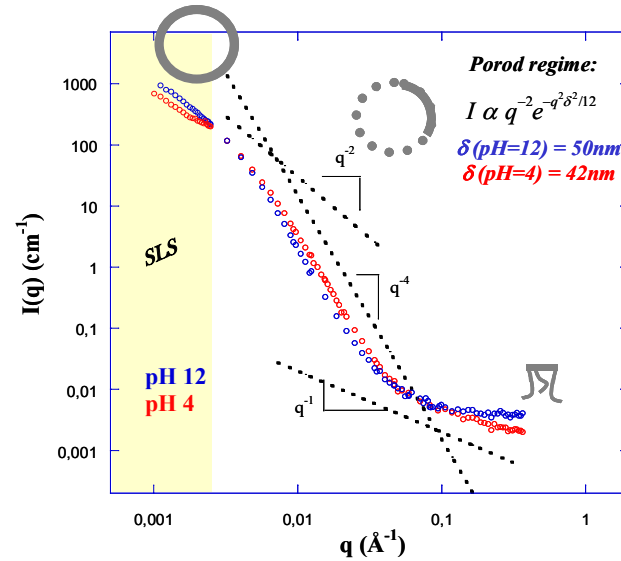


(a)

DNPA avec un copolymère de structure 2 :

PB₄₈-PGA₁₄₅

Spectromètre PACE (LLB),
expérience n°6883 (2003): F.
Chécot, A. Brûlet,
Y. Gnanou, S. Lecommandoux.
& J. Oberdisse



(b)

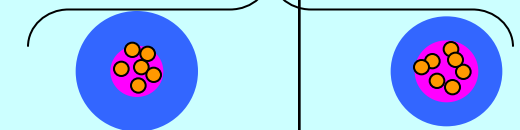
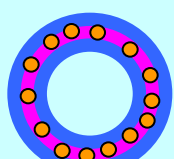
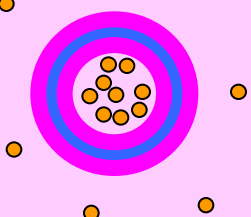
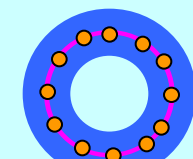
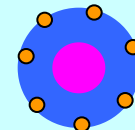
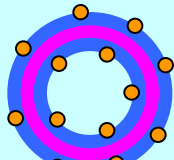
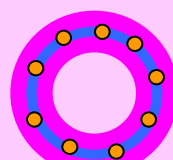
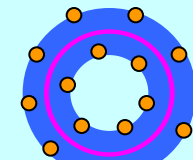
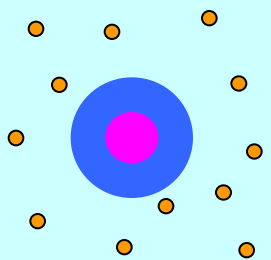
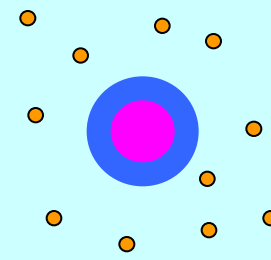
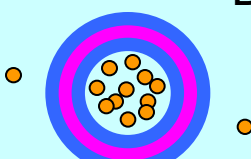
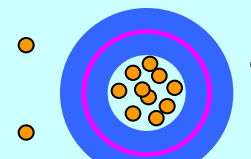
DNPA avec un copolymère de structure 1 :

PB₄₀-PGA₁₀₀

variation d'épaisseur de la bicouche entre pH acide et basique

Spectromètre PACE (LLB),
expérience n°6533 (2002): F.
Chécot, A. Brûlet,
Y. Gnanou, S. Lecommandoux.

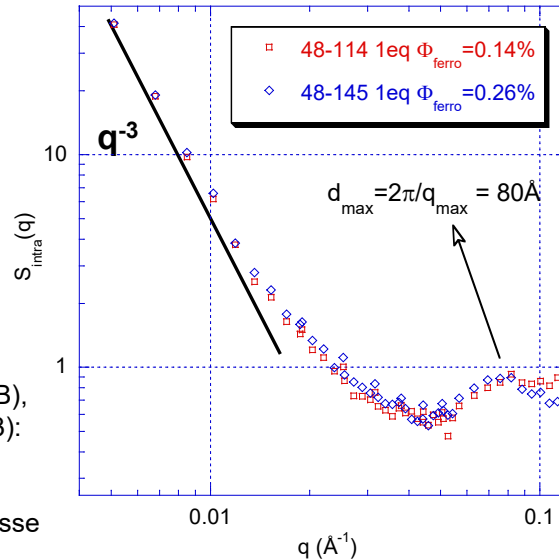
3. les Polymérosomes magnétiques : Sébastien Lecommandoux, Olivier Sandre, Régine Perzynski, Frédéric Chécot, Juan Rodriguez-Hernandez

1(orga) $RB_n - PGA_p$ forme 2(inorga) Nano- particules	48-(E2)-145 dans H_2O : Micelles $d_H=70nm$ $d_{int}=14nm$	48-(E2)-114 dans H_2O : Micelles $d_H=60nm$ $d_{int}=14nm$	48-(E2)-56 dans H_2O : Vésicules $d_H=100nm$ $\delta_{mb}\approx 14nm$	48-(E2)-20 dans CH_2Cl_2 : Vésicules $d_H=260nm$	40-(E1)-100 dans H_2O : Vésicules $d_H=250nm$ $\delta_{mb}\approx 50nm$
- surfactées dans CH_2Cl_2 $d_0=6.8nm$ $\sigma=0.24$	A  Micelles magnétiques		B  Coques magnétiques		 Coques magnétiques
- acides dans HNO_3 $pH=1.2$ $d_0=6.8nm$ $\sigma=0.24$	 Les objets ne se sont pas dispersés (après 1 mois)			C  Coques magnétiques?	
- citratées dans Na_3Cit $pH=7$ $d_0=6.6nm$ $\sigma=0.21$			D  Vésicules magnétiques	 Les particules ne peuvent pas se disperser 	D  Vésicules magnétiques

3. les Polymérosomes magnétiques : Sébastien Lecommandoux, Olivier Sandre, Régine Perzynski, Frédéric Chécot, Juan Rodriguez-Hernandez

A: Micelles dans l'eau, remplies de nanoparticules hydrophobes

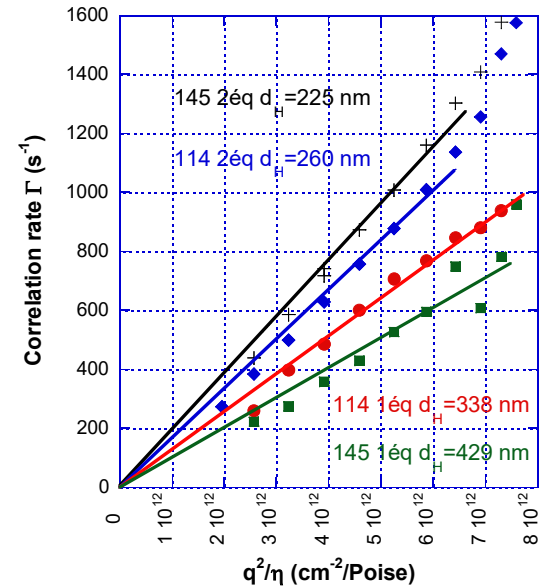
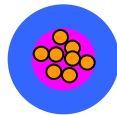
Copolymères 48-114 et 48-145 associés aux particules surfactées S2-CH₂Cl₂



Spectromètre PACE (LLB),
expérience n°6899 (2003):
O. Sandre, F. Chécot,
S. Lecommandoux,
R. Perzynski & J. Oberdisse

Mesures DNPA donnant le facteur de structure des particules intra-agrégats $S_{intra}(Q)$ qui renseigne sur le facteur de forme des agrégats [6,7] :

$$V_{agg} P_{agg}(q) = V_{part} P_{part}(q) \times S_{intra}(q)$$



Mesure par DQEL des diamètres hydrodynamiques des objets formés

d'après fit CONTIN des corrélogrammes obtenus sur un appareil de diffusion dynamique de la lumière Amtec Macrotron à différents angles de 20° à 160°

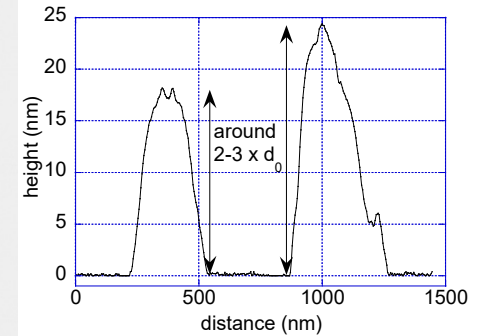
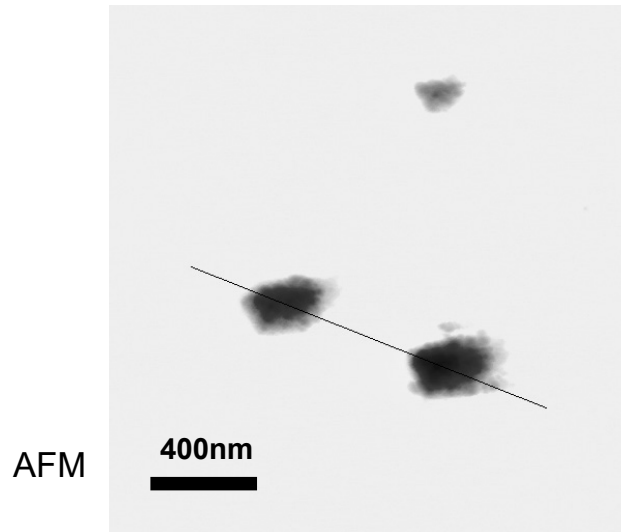
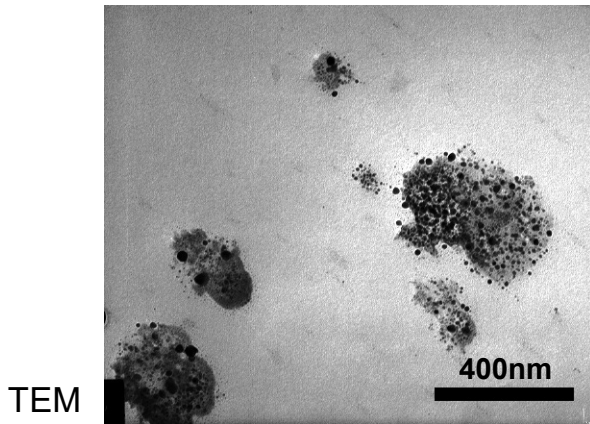
D. Espinat, Revue de l'Institut Français du Pétrole, **45** No.6 (1990)

J. Oberdisse, B. Demé, *Macromolecules* **35**, 4397 (2002)

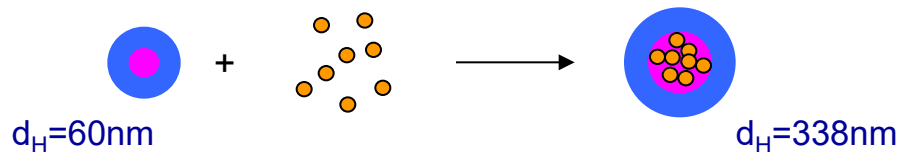
3. les Polymérosomes magnétiques : Sébastien Lecommandoux, Olivier Sandre, Régine Perzynski, Frédéric Chécot, Juan Rodriguez-Hernandez

A: Micelles dans l'eau, remplies de nanoparticules hydrophobes

Copolymère 48-114 associé à 1éq de particules surfactées S2-CH₂Cl₂

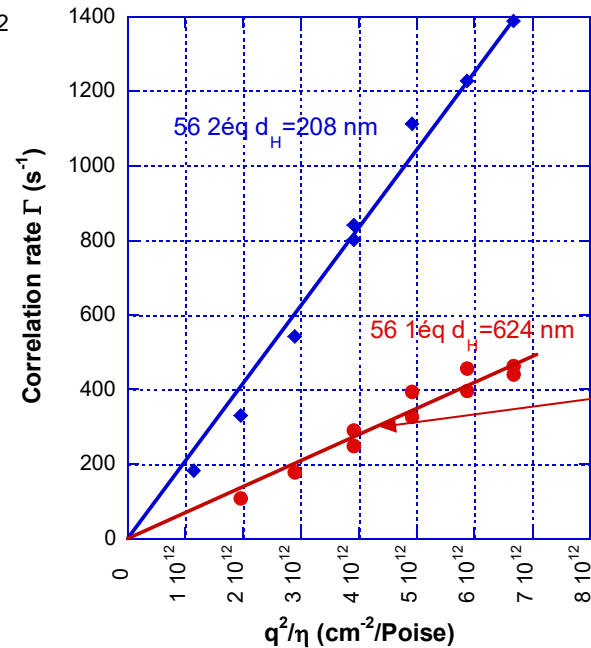
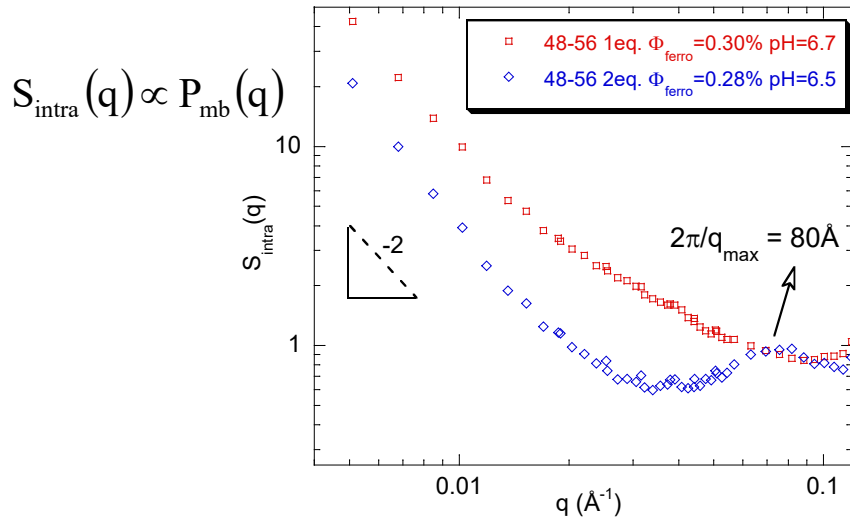


- ⇒ D'après les hauteurs mesurées par AFM, les objets sont **3d**
- ⇒ Ils sont **remplis** avec des nanoparticules, visibles par TEM, **au contact** les unes des autres comme l'indique aussi le pic en DNPA
- ⇒ Microscopies et techniques de diffusion cohérentes pour les tailles
- ⇒ **Gonflement** du coeur hydrophobe par les nanoparticules :



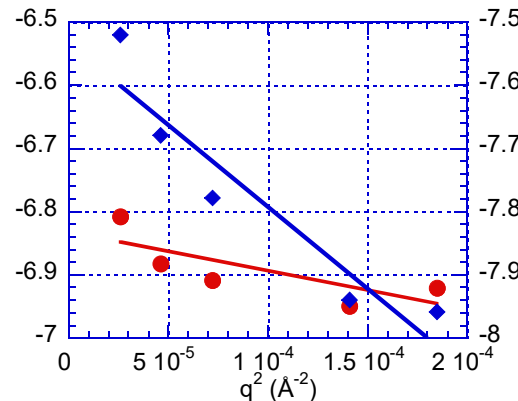
B: Vésicules dans l'eau, associées aux nanoparticules hydrophobes

PB48-PGA56 avec 1 ou 2 éq de S2-CH₂Cl₂



après vortex
mais surnageant
sort à $d_H = 216\text{ nm}$

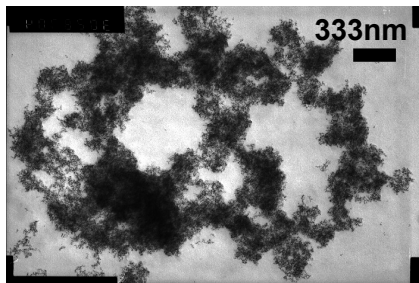
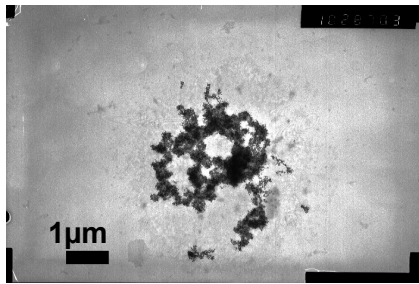
$$\text{Ln}(q^2 \times S_{\text{intra}}(q)) \approx -\frac{q^2 H^2}{12}$$



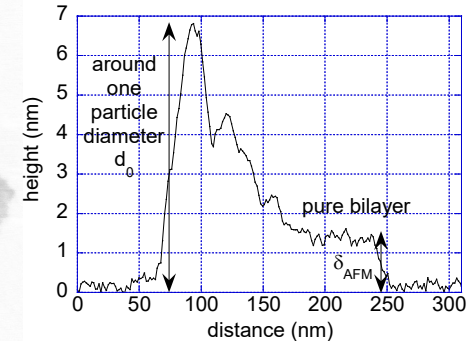
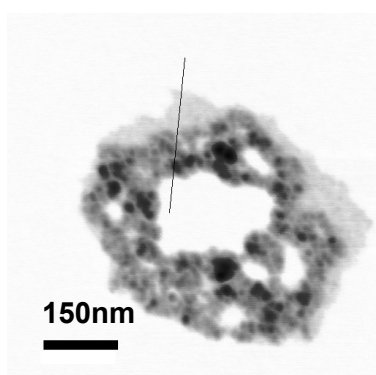
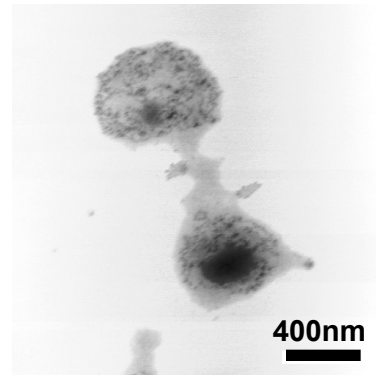
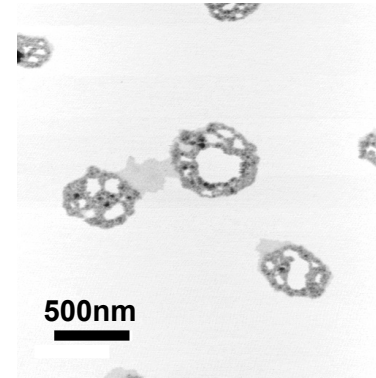
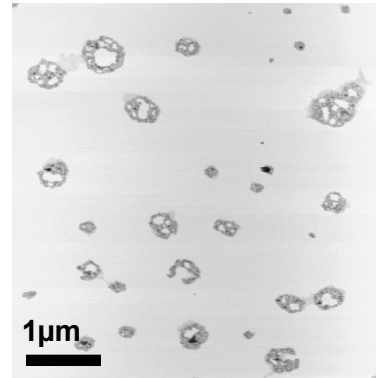
1éq: $H = 8.6\text{ nm}$
 \approx monocouche de
particules

2éq: $H = 17.7\text{ nm}$
 \approx bicouche

B: Vésicules dans l'eau, formant des coques magnétiques

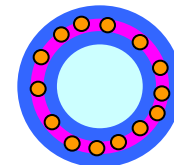


Images TEM et AFM avec PB48-PGA56 et 1éq de S2-CH₂Cl₂



⇒ Avec 1éq de ferrofluide surfacté, les objets sont **plats** et les nanoparticules **confinées** à l'intérieur d'une membrane 2d hydrophobe

⇒ Les **trous** montrent que les membranes se déchirent quand les vésicules s'adsorbent sur la surface (mica ou carbone)

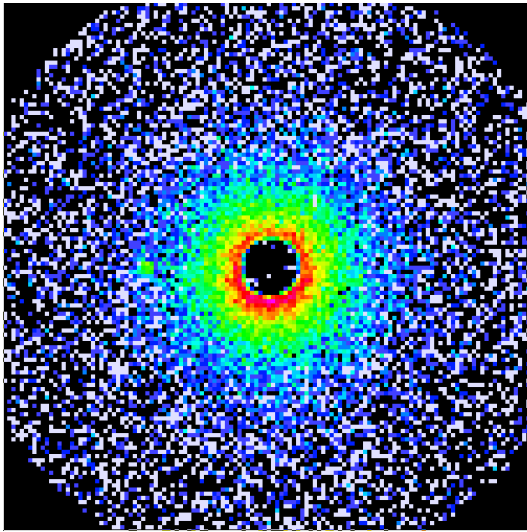


B: Des coques fluides, qui se déforiment sous champ B

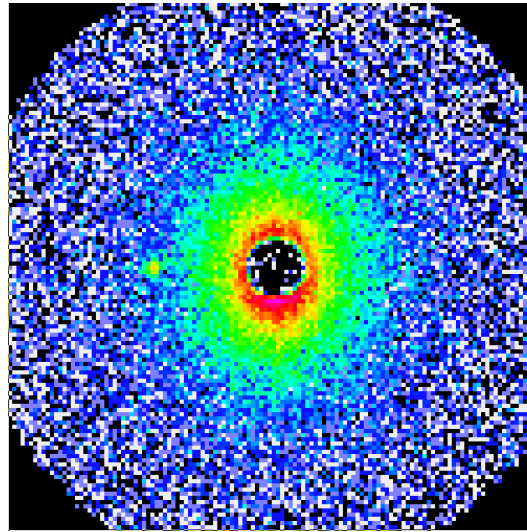
E.L. Bizdoacaa, M. Spasovaa, M. Farlea, M. Hilgendorff.,
F., Caruso, *J. Mag. Mag. Mat.* **240** 44 (2002)

Coques magnétiques rigides décrites dans la littérature :

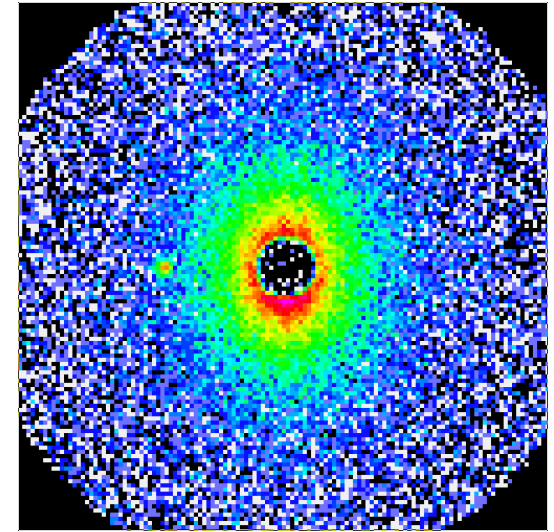
D. G. Shchuki, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* à paraître



B=0



B=540G

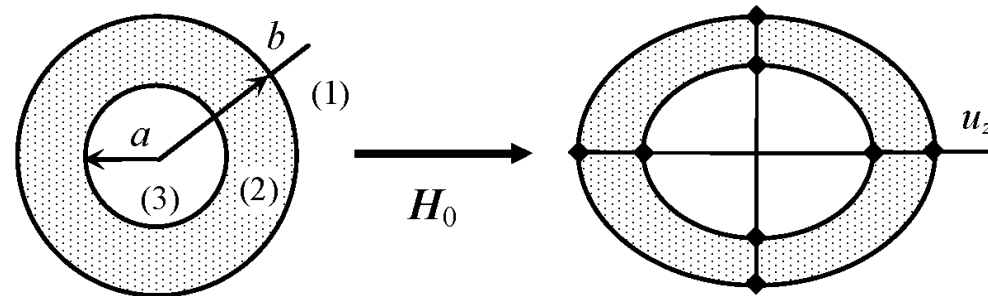


B=1050G

Celles-ci sont molles, et leur déformation par un champ magnétique peut être comparée aux prédictions théoriques

Membrane fluide: N. Kern, B. Fourcade, *Europhys. Lett.* **38** 395 (1997)

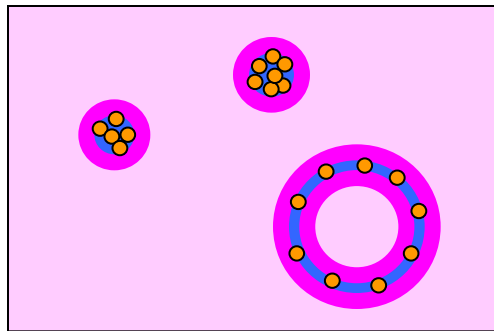
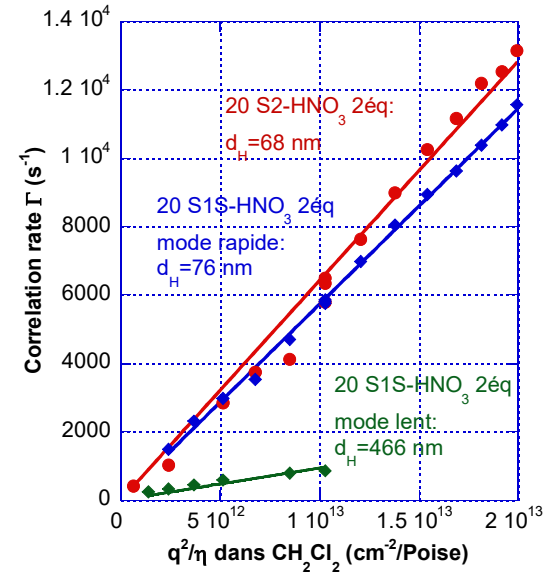
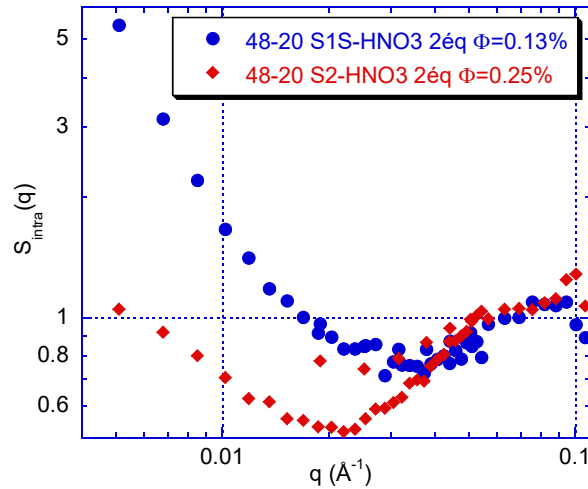
Membrane élastique: Y. L. Raikher, O. V. Stolbov, ICMF10 Abstract, (August 2–6 2004, Guarujá, São Paulo, Brazil).



3. les Polymérosomes magnétiques : Sébastien Lecommandoux, Olivier Sandre, Régine Perzynski, Frédéric Chécot, Juan Rodriguez-Hernandez

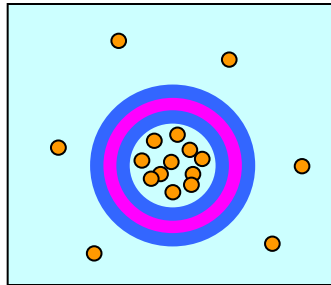
C: Vésicules dans le dichlorométhane, couplées aux nanoparticules acides

Copolymère PB48-PGA20 + 2 éq particules acides S1S-HNO₃ et S2-HNO₃ dispersés dans CH₂Cl₂



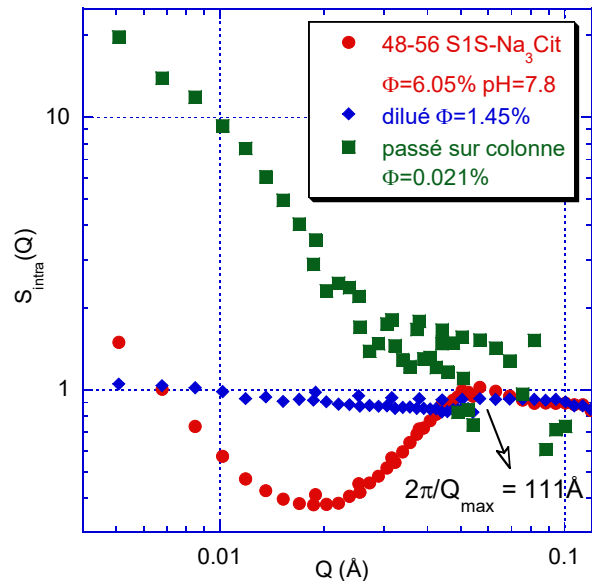
Particules au contact emballées dans des **micelles inverses** et quelques **rares vésicules** avec S1S-HNO₃ mais pas S2-HNO₃

D: Vésicules dans l'eau, encapsulant des nanoparticules citratées



Analogie avec les **magnétoliposomes**

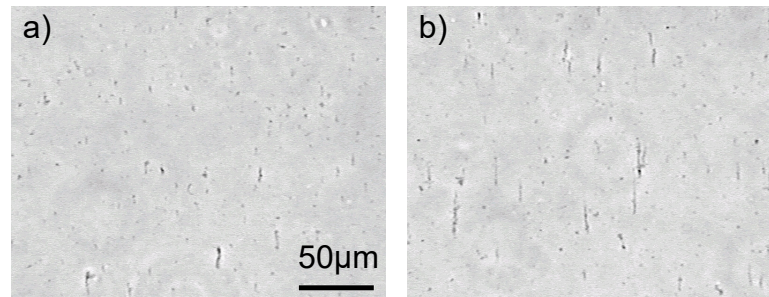
S. Lesieur, C. Grabielle-Madlmont, C. Menager, V. Cabuil, D. Dadhi, P. Pierrot, K. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5266 (2003)



▪ $\Phi=6.05\%$ est la fraction volumique moyenne

▪ $\Phi_{\text{local}}=11.1\%$ à l'intérieur des vésicules d'après le pic de structure

La simple dilution diminue globalement la concentration des vésicules tandis que le **passage sur colonne** augmente la fraction de particules encapsulées par rapport à celle de particules libres



Vésicules de **PB40-PGA100** remplies de ferrofluide citraté observées en microscopie optique: sous un champ $B=300\text{G}$, des **chaînes** apparaissent et grandissent progressivement (a: après 5 min, b: après 20 min)

3. les Polymérosomes magnétiques : Sébastien Lecommandoux, Olivier Sandre, Régine Perzynski, Frédéric Chécot, Juan Rodriguez-Hernandez

Conclusions, perspectives :

on a réussi à associer deux types d'objets mésoscopiques :

- *copolymères organiques di-blocs « rod-coil »*
- *nanoparticules inorganiques magnétiques*

▪ les nanoparticules sont confinées dans les parties hydrophiles / hydrophobes des objets :

- *micelles directes* gonflées par des particules hydrophobes (A)

- *vésicules avec une membrane magnétique* dans l'eau (B) et peut-être aussi le dichlorométhane (C)

- *micelles inverses* gonflées par des particules hydrophiles (C)

- *vésicules remplies* de particules hydrophiles dans leur compartiment aqueux (D)

▪ **manipes de DNPA anisotrope: déformation sous champ B des coques magnétiques molles (B), mais pas des vésicules magnétiques pleines (D)**

▪ **perspectives: drug delivery, chauffage par induction (radio-fréquence), agents de contraste IRM**