

LABEX SEAM

Micro/nano structuration de polymères et d'hybrides ultrapurs / biocompatibles par irradiation laser sous hautes pressions



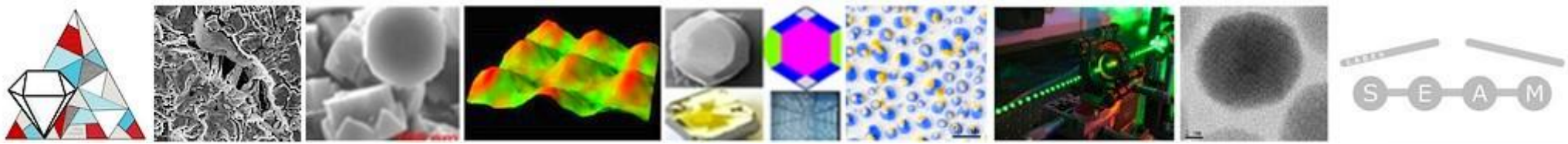
Zixian JIA , luc MUSEUR



Andréas ZERR, Mamadou TRAORE, Andrei KANAIEV



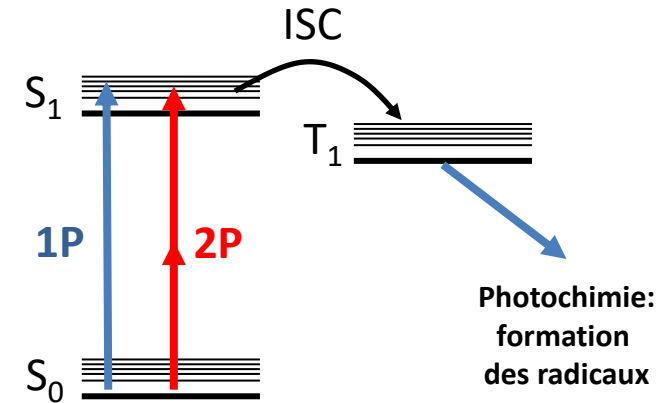
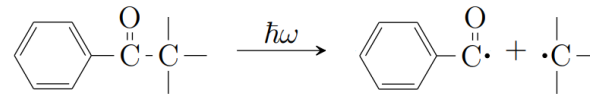
Christian PERRUCHOT



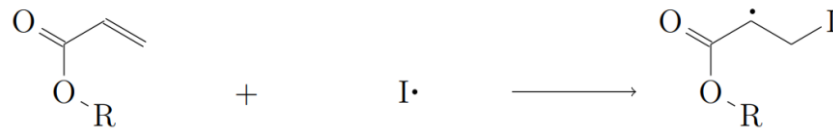
Stéréolithographie optique 3D

Principe de la photopolymérisation

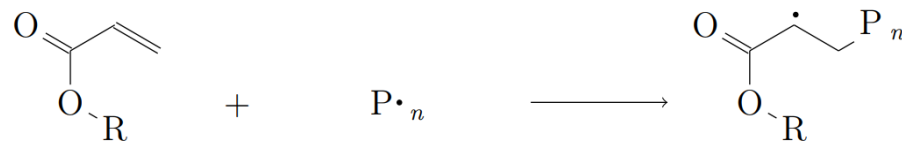
Formation des radicaux

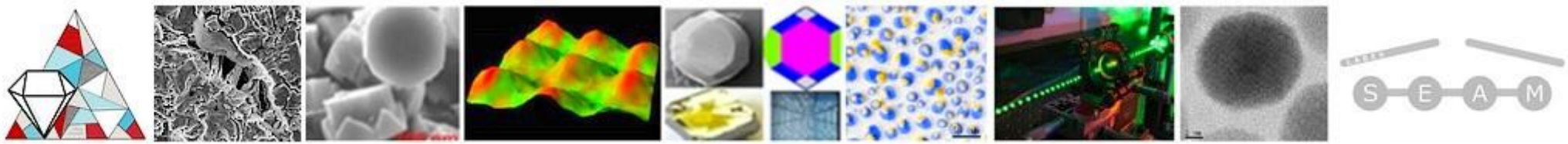


Initiation



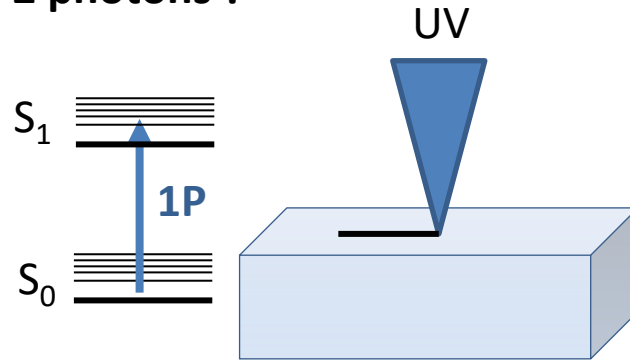
Propagation



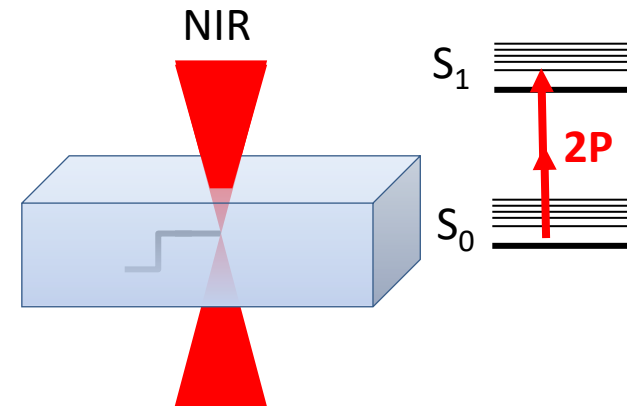


Stéréolithographie optique 3D

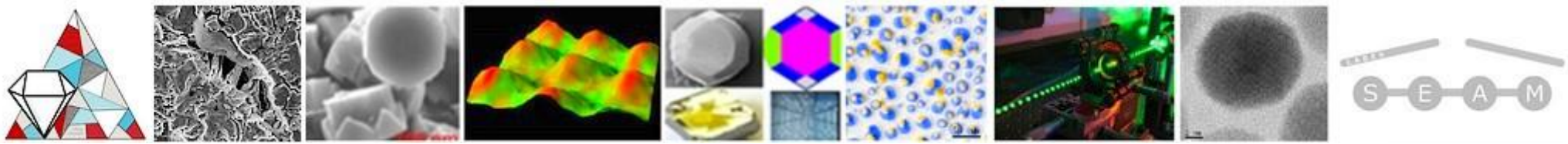
Pourquoi 2 photons ?



- Laser UV (cw ou pulsé)
- Polymérisation en surface
- Limité par la diffraction ($\approx 300 \text{ nm}$)



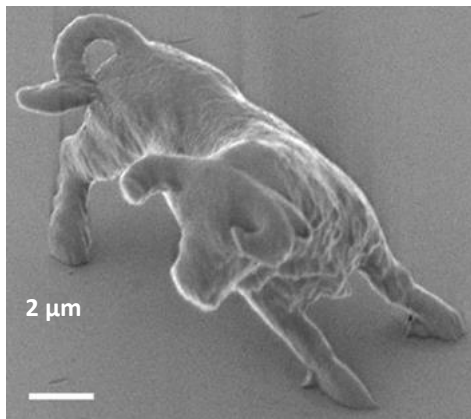
- Laser femtosconde (proche IR)
- Polymérisation arbitraire dans le volume
- Possibilité d'aller au delà de la limite de diffraction ($< 50 \text{ nm}$).



Stéréolithographie 3D par photopolymérisation à 2 photons

2001

Résolution = 120 nm
120 fs, $\lambda = 780$ nm, $\lambda/6.5$



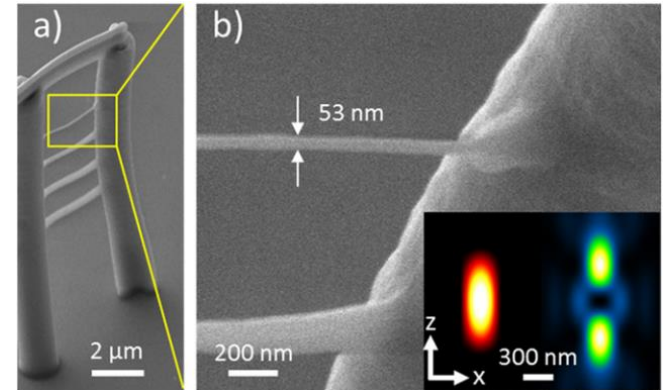
Kawata et al. Nature(2001)

Amélioration de la résolution
En utilisant la déplétion par
émission stimulée (STED)

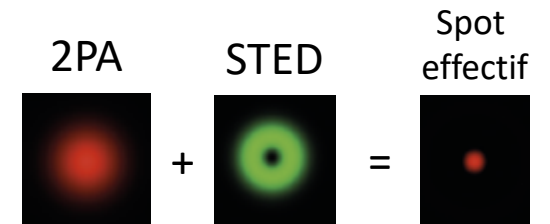
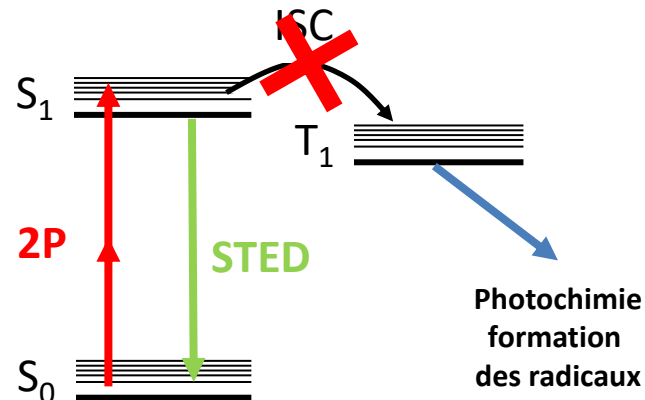


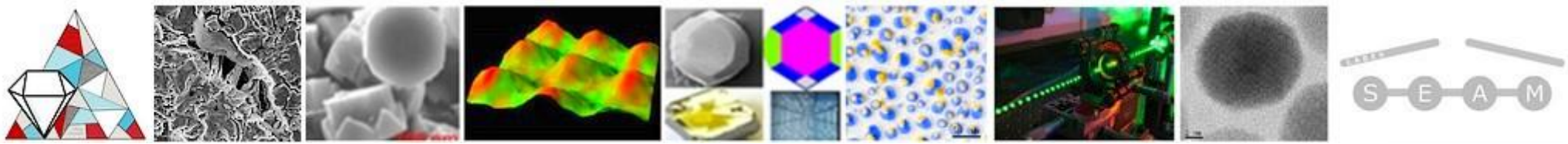
2014

Résolution = 53 nm
110 fs, $\lambda = 780$ nm, $\lambda/15$



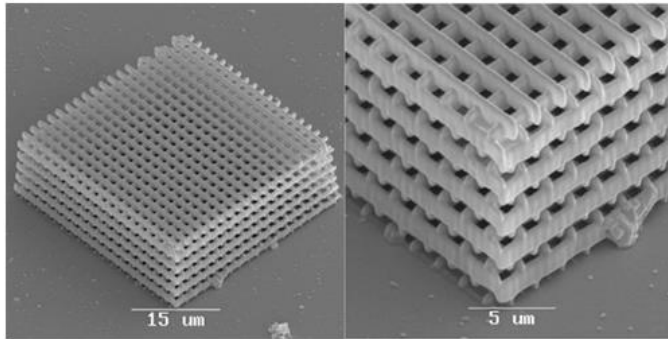
Klar et al. Phys Scripta (2014)





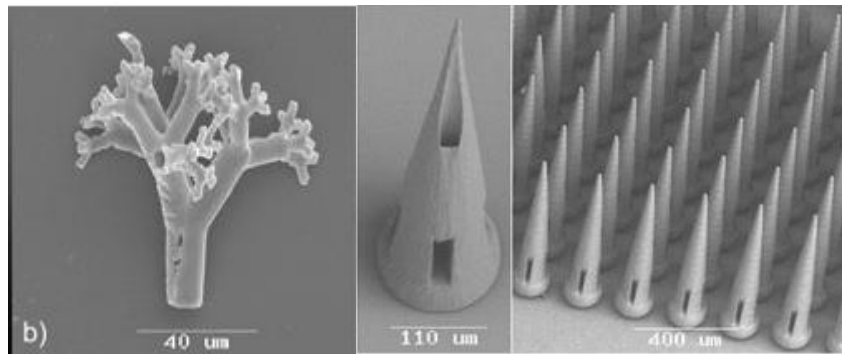
Stéréolithographie optique 3D

Applications en photonique, en microfluidique, en micromécanique



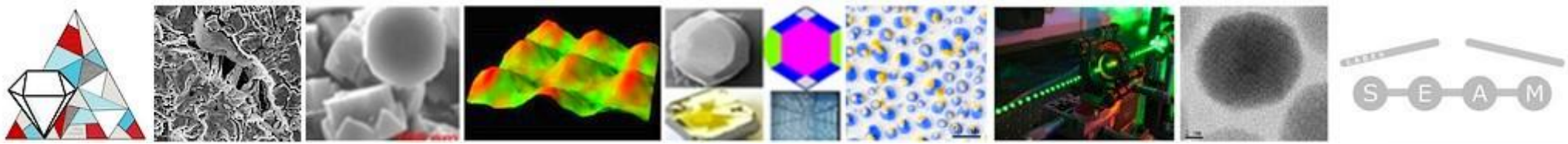
Ovsianikov et al. Nanoelectronics and Photonics (2008)

Applications dans le domaine biomédical



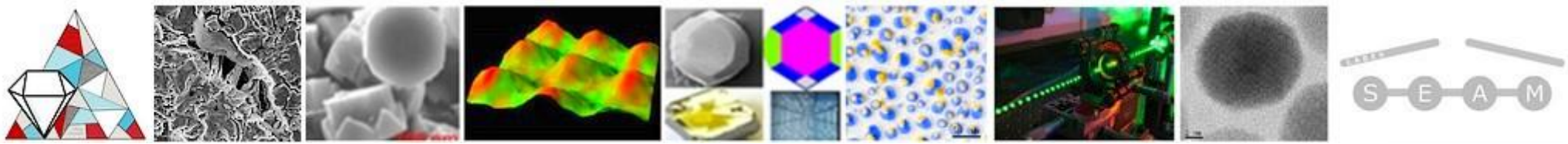
Ovsianikov et al. Nanoelectronics and Photonics (2008)

- Nombre limité de monomères photopolymérisables en 3D
- Utilisation de photoinitiateurs (pureté?, biocompatibilité?)



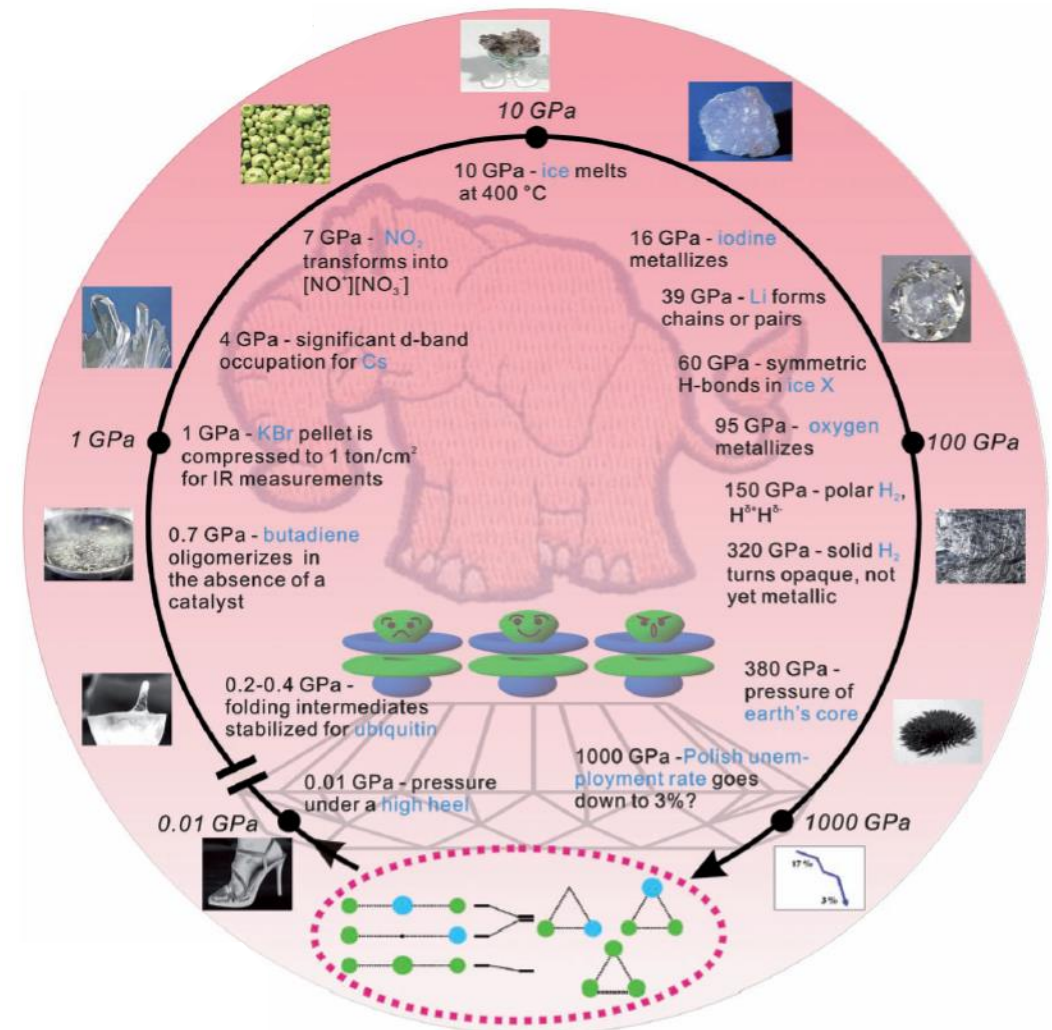
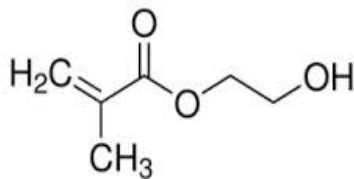
LABEX SEAM

- Stéréolithographie optique 3D
- **La chimie sous hautes pressions (polymérisation et synthèse de matériaux hybrides)**
- Le projet LABEX (octobre 2017)

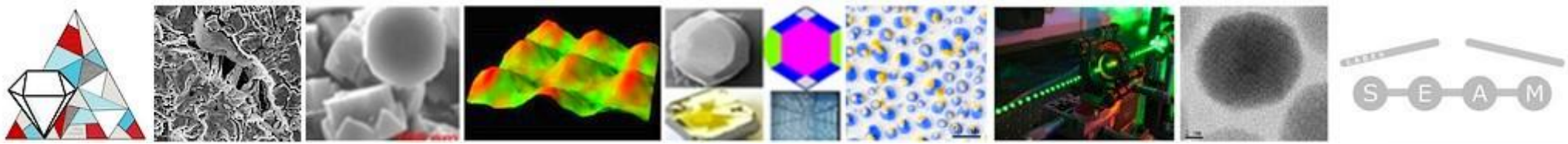


LABEX SEAM

- Synthèse de nouveaux matériaux
- Observation de nouvelles phases cristallines
- Polymérisation en l'absence de tout catalyseur
 ⇒ 2 approches pour la polymérisation sans initiateur du HEMA (hydroxyethyl méthacrylate)

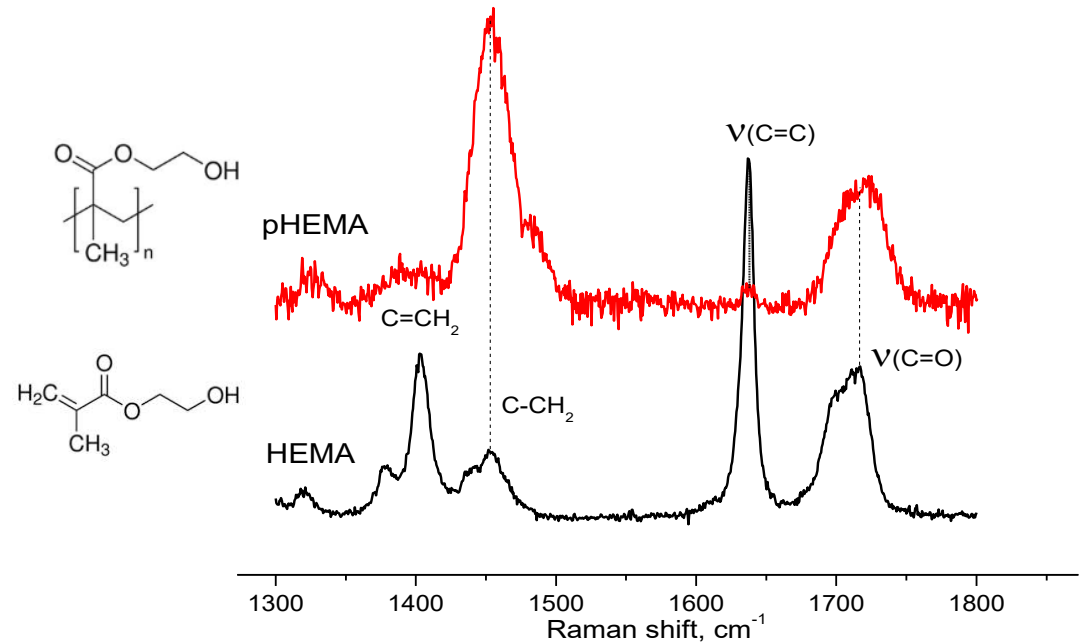
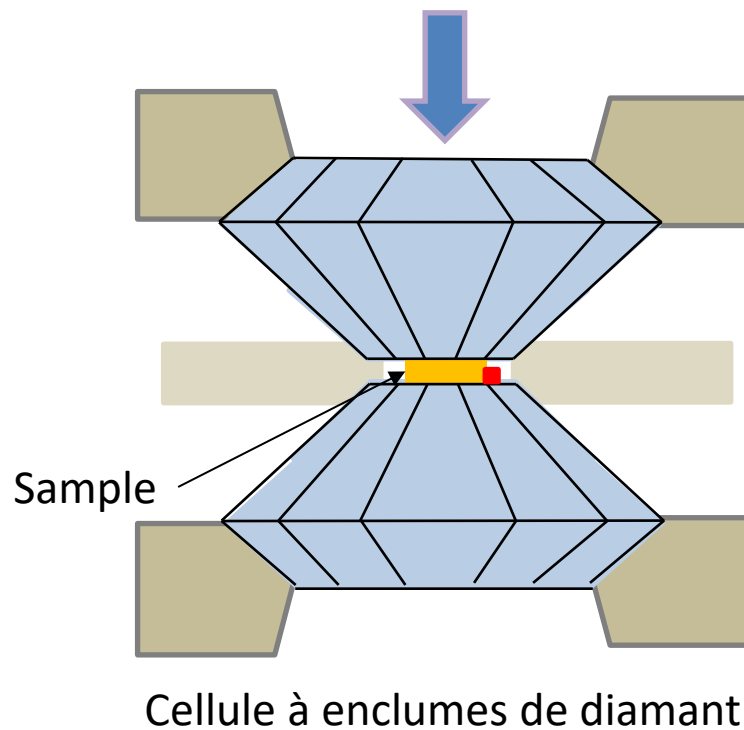


W. Grochala et al. Angewandte Chemie(2007)



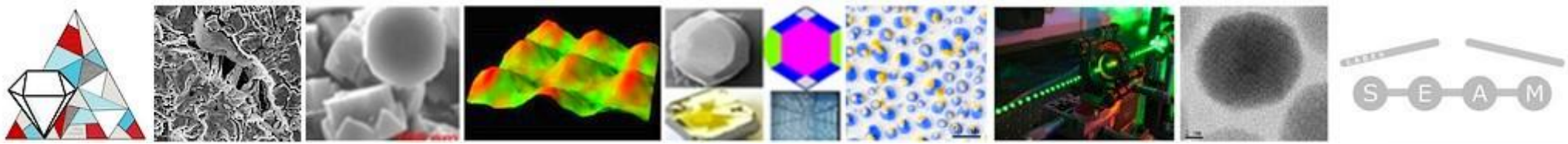
Polymérisation du HEMA sous hautes pressions

Spectroscopie Raman



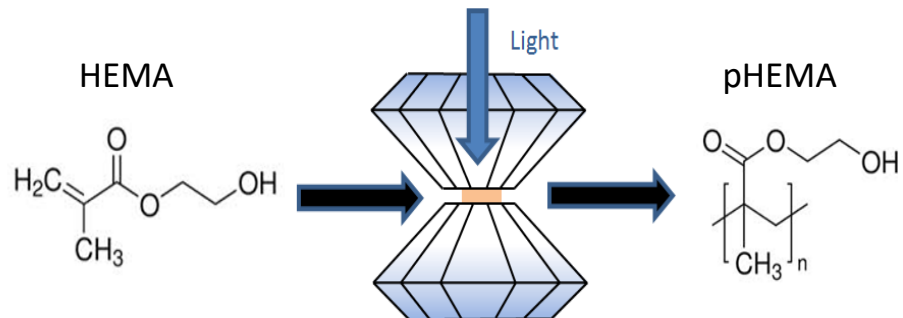
Taux de conversion de monomères

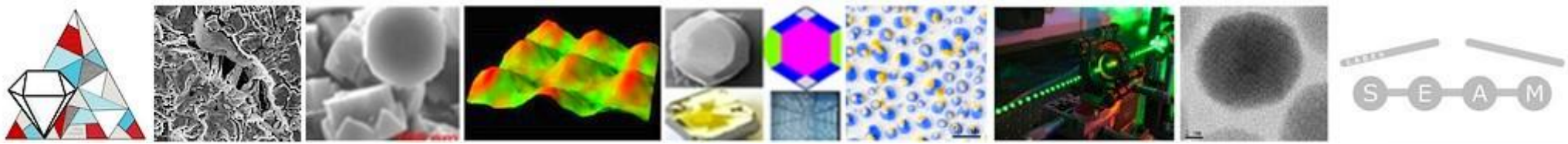
$$CY = 1 - \frac{(I_{C=c}/I_{C=o})_t}{(I_{C=c}/I_{C=o})_{t=0}}$$



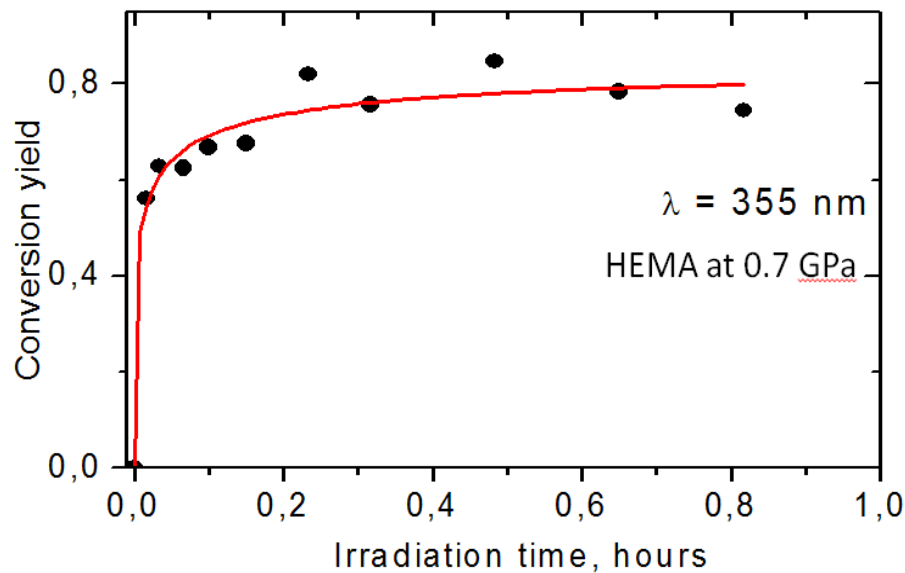
LABEX SEAM

Polymérisation sous haute pression assistée par laser



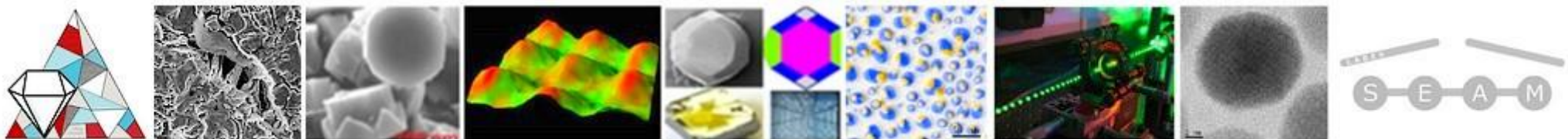


Polymérisation du HEMA sous hautes pressions



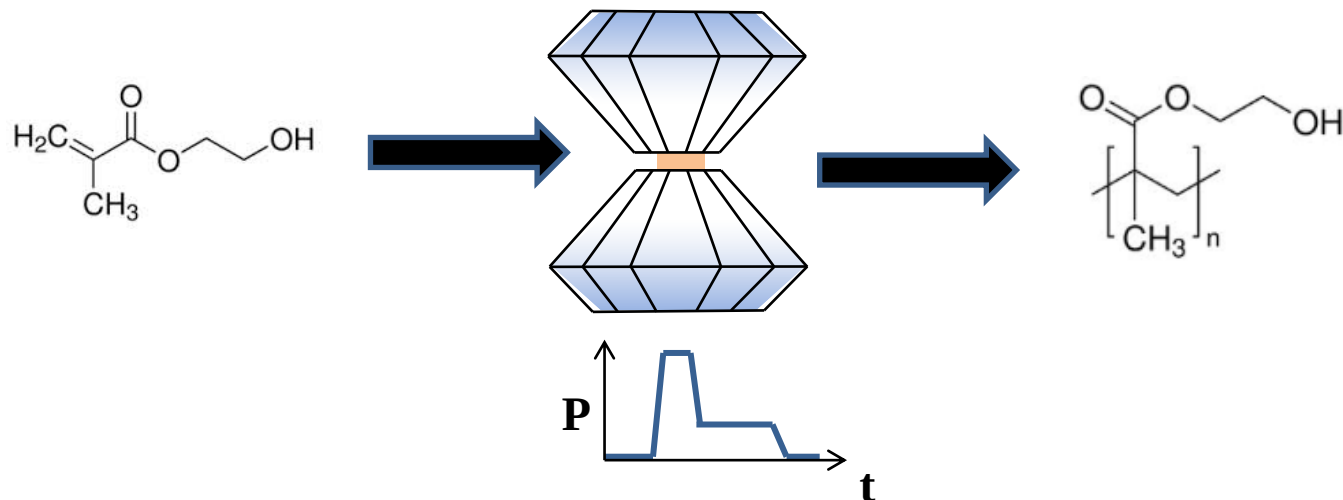
- ☐ Sous irradiation UV la réaction de polymérisation est efficace (CY = 80% après 20 min).
- ☐ La polymérisation du HEMA n'est observée que dans une gamme réduite de pressions 0,1 – 1,6 GPa. Les contraintes stériques empêchent la croissance de la chaîne polymère.
- ☐ Aucun initiateur de polymérisation n'est utilisé

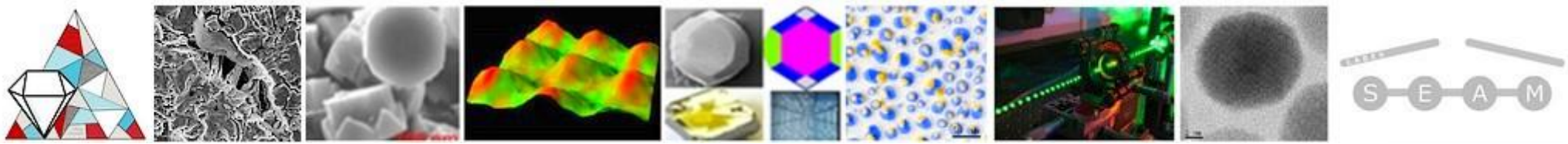
E. Evlyukhin et al. The Journal of Physical Chemistry B, **119**(8), 3577-3582 (2015)



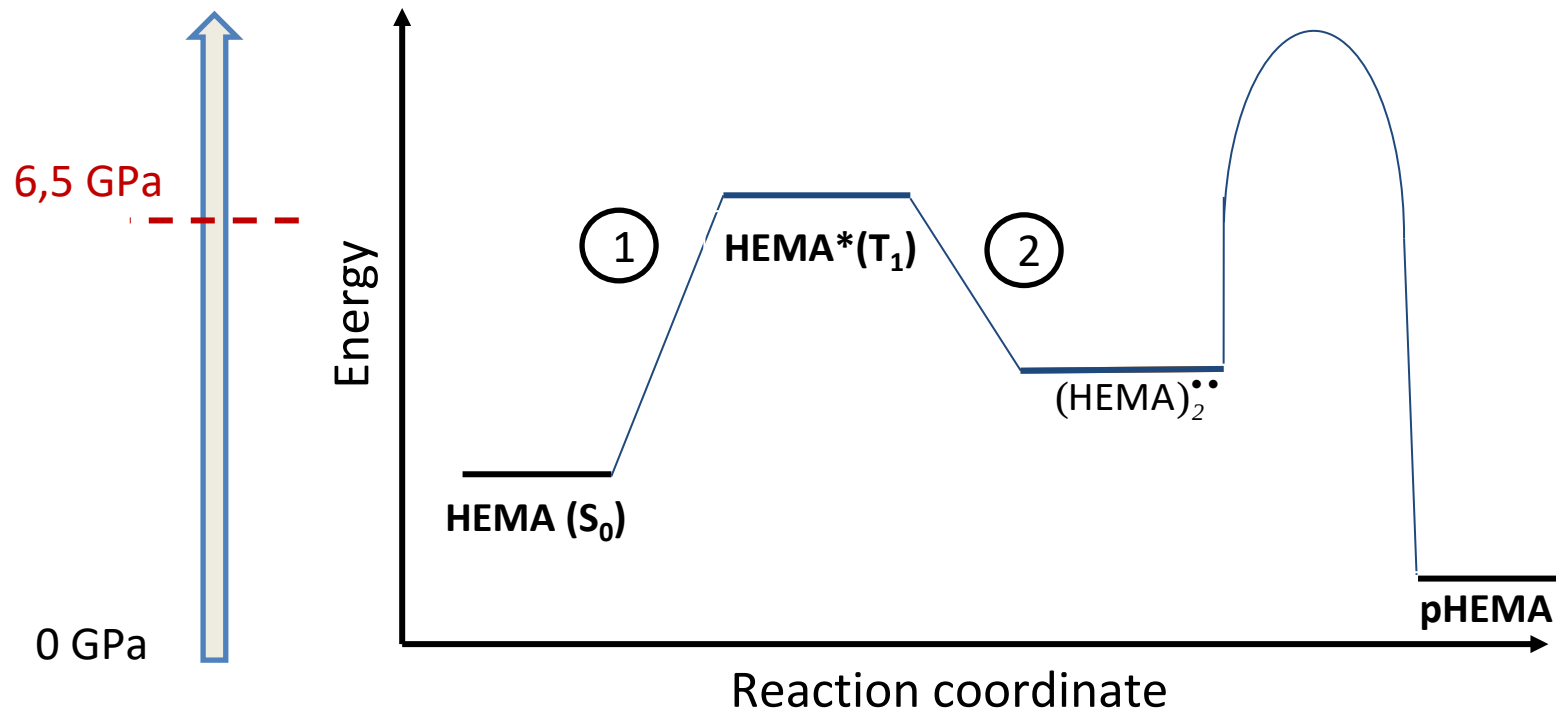
LABEX SEAM

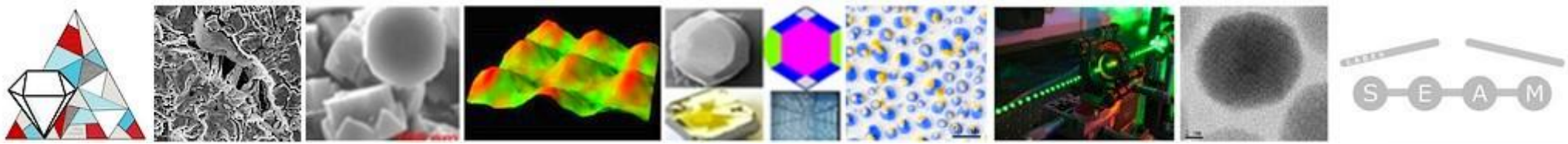
Polymérisation par rampe haute pression (HPR).



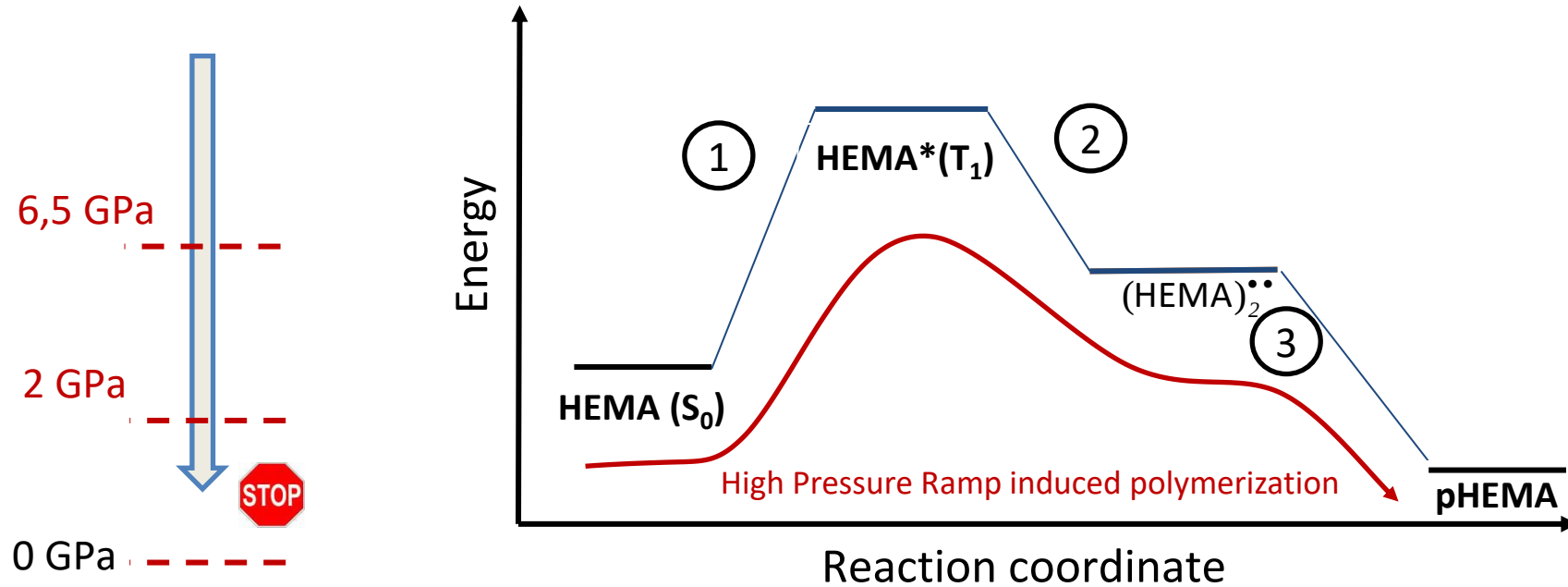
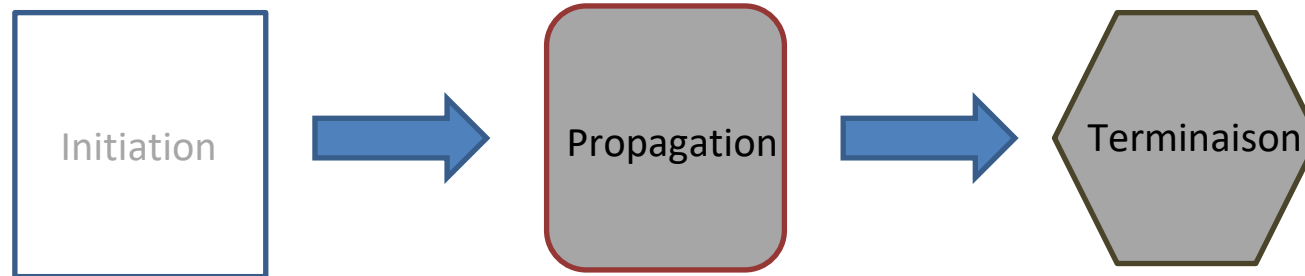


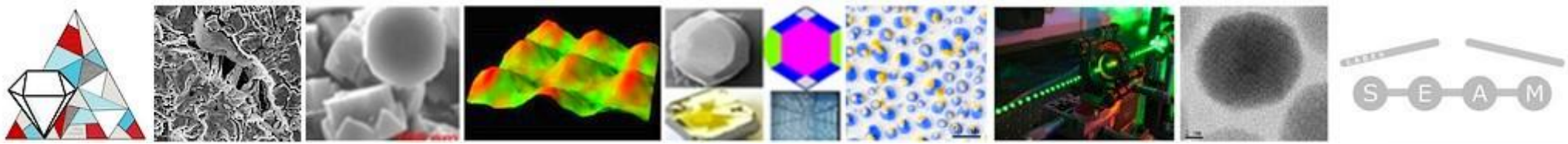
Polymérisation du HEMA sous hautes pressions



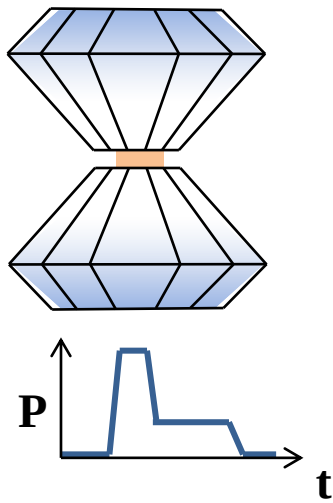


Polymérisation du HEMA sous hautes pressions





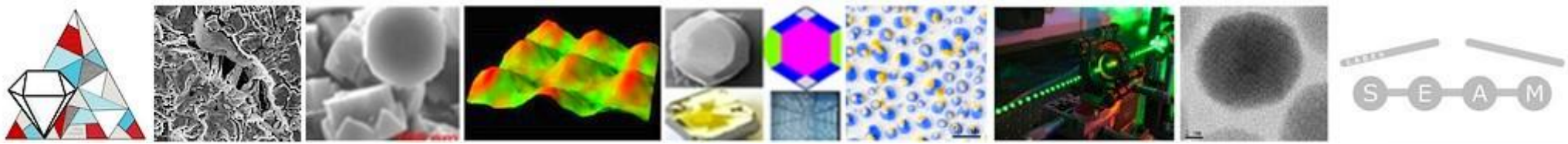
Polymérisation du HEMA sous hautes pressions



- ☐ La réaction de polymérisation est efficace (CY > 90%) et rapide (< 5 min).
- ☐ Aucun initiateur de polymérisation n'est utilisé. Le polymère obtenu est ultra pur.
- ☐ La polymérisation est radicalaire
- ☐ Le procédé HPR peut être utilisé pour synthétiser des matériaux hybrides pHEMA/TiO₂. Il permet d'augmenter la concentration de TiO₂ jusqu'à 12 mol/l sans réduire le taux de conversion des monomères

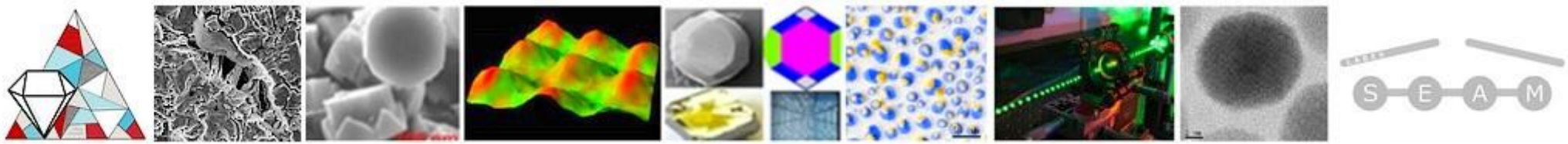
E. Evlyukhin et al. Scientific Reports, **5**, 18244 (2016)

E. Evlyukhin et al. Nanoscale, accepté (2018)



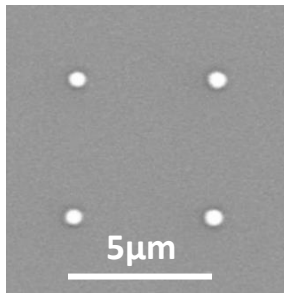
LABEX SEAM

- Stéréolithographie optique 3D
- La chimie sous hautes pressions (polymérisation et synthèse de matériaux hybrides)
- **Le projet LABEX (octobre 2017)**

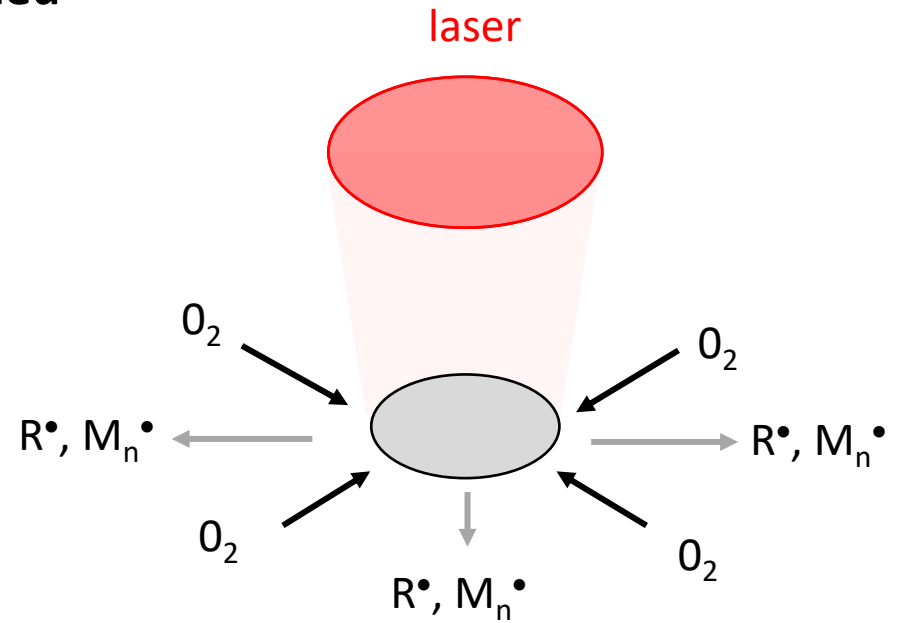


LE PROJET LABEX

Modification des propriétés physique du milieu

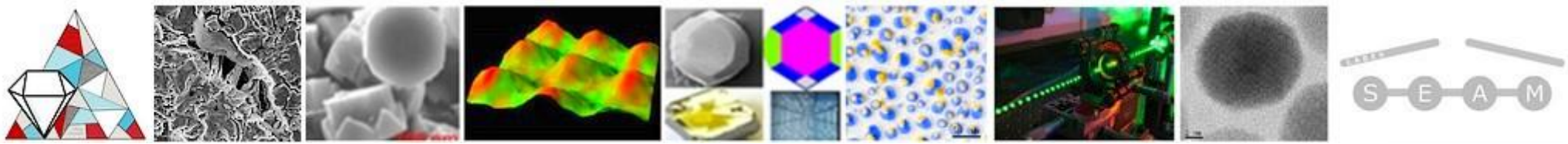


Formation d'un voxel si la densité de radicaux
et/ou d'oligomères > seuil



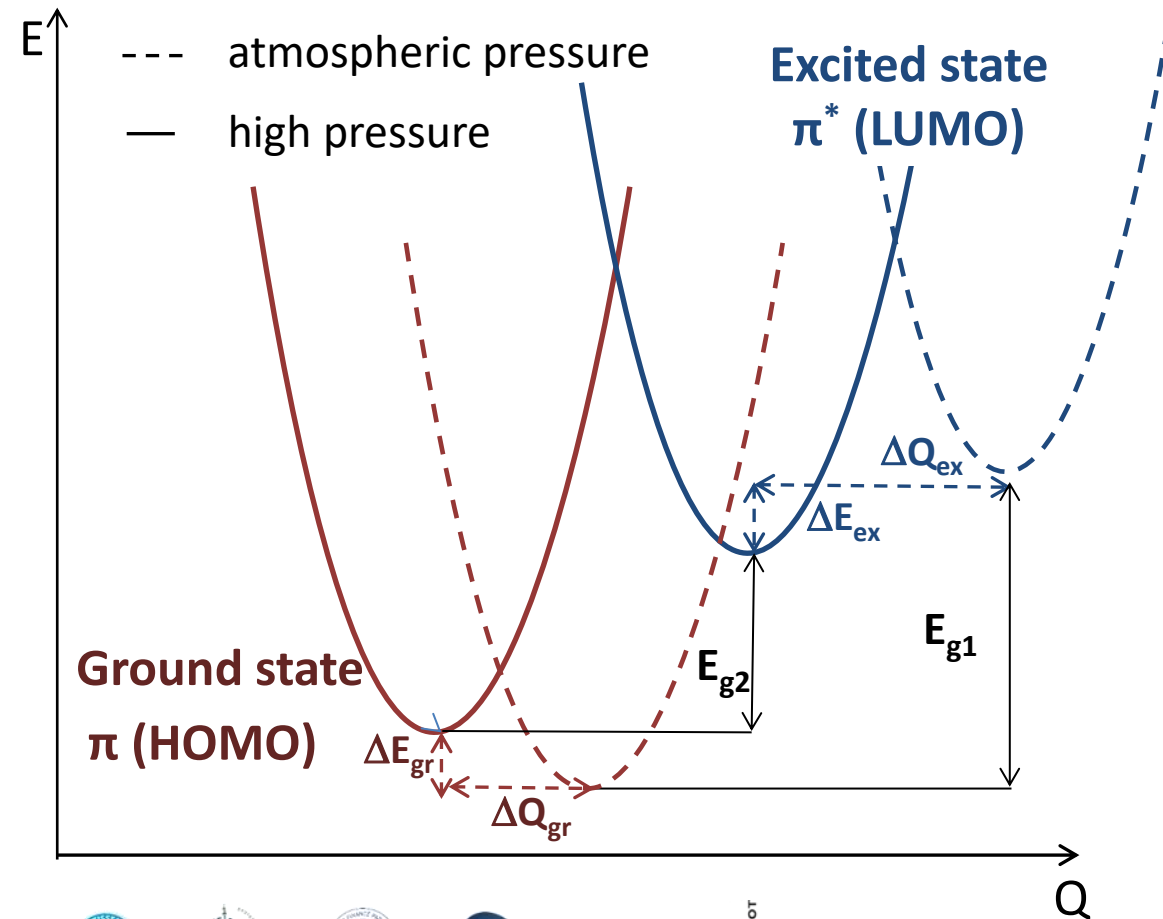
La diffusion d'espèces vers ou en dehors de la zone d'irradiation peut altérer le processus
de diffusion

⇒ Modification de la viscosité sous haute pression

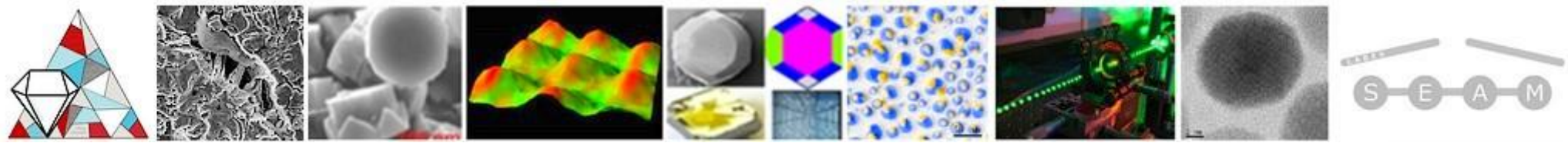


LE PROJET LABEX

Modification des propriétés électroniques des monomères

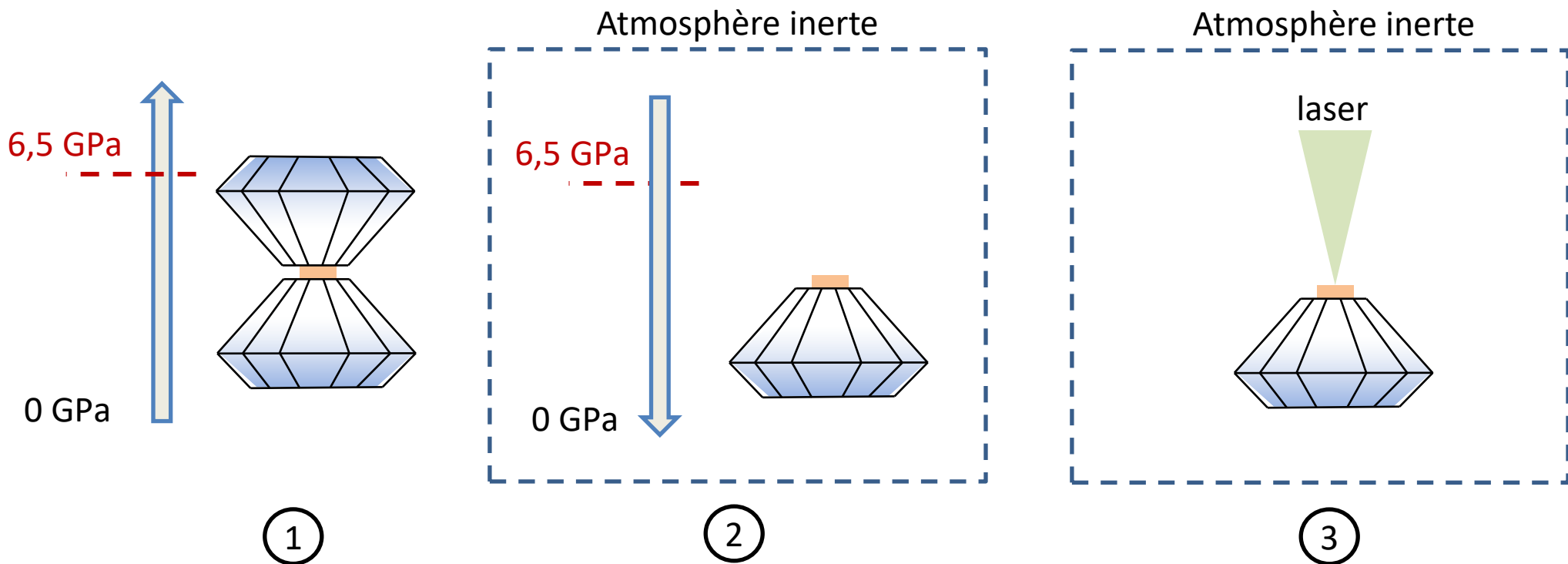


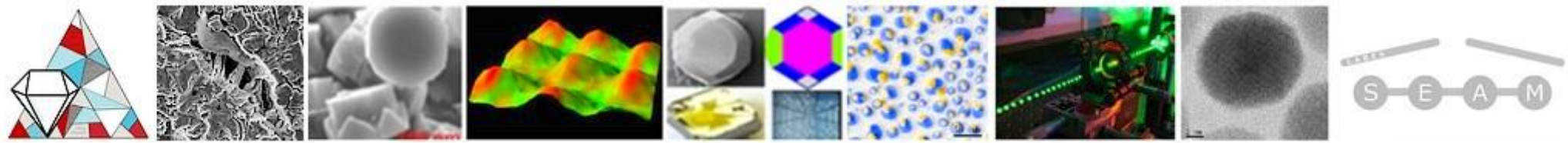
Formation direct des radicaux à partir de la photoexcitation des monomères
 $\Rightarrow$ Formation de micro ou nanostructures 3D ultrapures et éventuellement biocompatibles.



LE PROJET LABEX

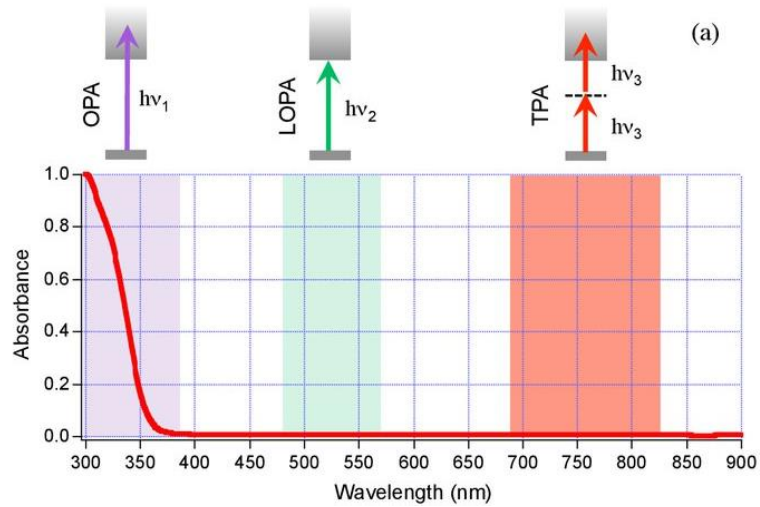
Photopolymérisation dans une solution préalablement activée sous hautes pressions



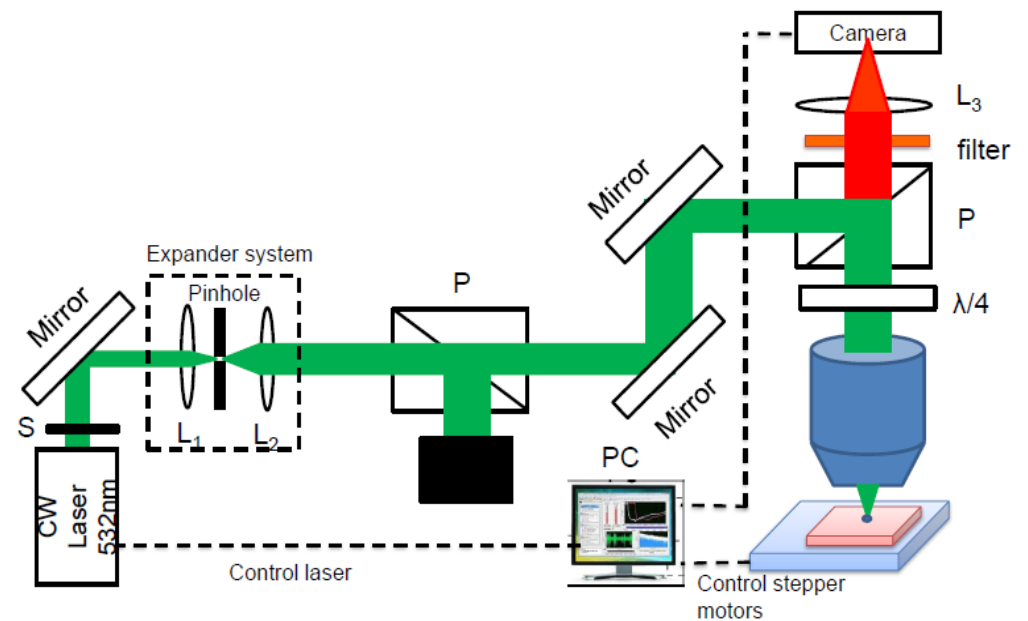
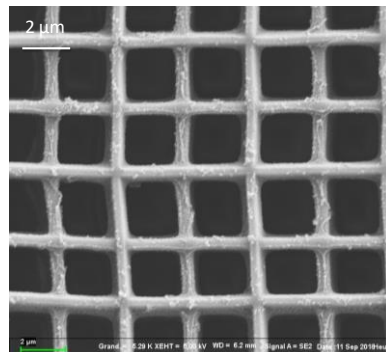
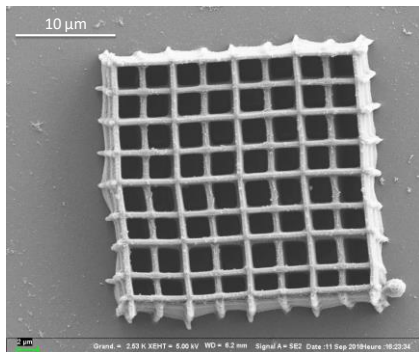


LABEX SEAM

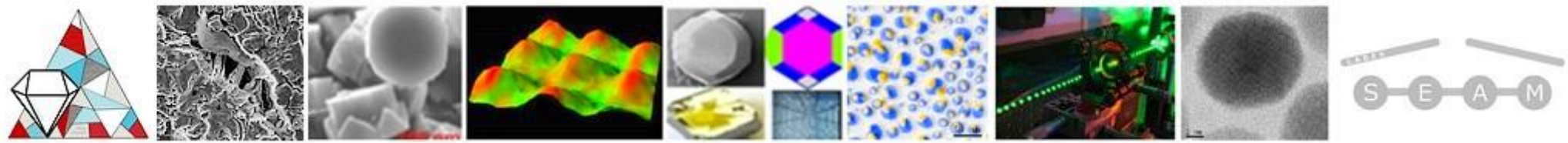
L'approche LOPA pour la photopolymérisation



M.T. Do et al. Proceeding SPIE(2014)



LUU T. et al.



LABEX SEAM

Merci pour votre attention



UNIVERSITÉ PARIS 13

PARIS
DIDEROT