

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand



½ Journée Scientifique ICCF

**Vendredi 2 juillet 2021
de 13h30 à 16h15**

Visioconférence Zoom

Organisée par Claire Richard et Pascale Besse-Hoggan (Collège CNRS)



Programme Scientifique

	Intervenant	Titre de l'intervention	Equipe
13h30	Olivier TERAUBE	<i>Fluoruration de fibres de lin pour la fabrication d'éco-composites</i>	MI
13h50	Léa GOURBEYRE	<i>Continuous colorimetric screening assays to explore both acceptor and donor substrates of amine-transaminases</i>	BioMeta
14h10	Hemanth NAGARAJ	<i>Strain induced crystallization of polymers at and above the crystallization temperature by coarse-grained simulations</i>	TIM
14h30	Anthony DESSALLE	<i>Développement d'une photo-anode efficace à base de BiVO₄ pour une cellule photo-électrochimique (PEC)</i>	MI
14h50	Camille BLIVET	<i>Prévision de durée de vie de matériaux polymères utilisés en cablerie</i>	Photochimie
15h10	Roland NKEPSU	<i>Coarse-Grained modelling of complex polymer-polymer interfaces</i>	TIM
15h30	Ayman AKHDAR	<i>Synthesis and Click Modification of Arylopeptoids using Carbene Copper catalysts</i>	COM
15h50	Aubry MARTIN	<i>Elaboration et étude de réseaux de nanofils de ZnO destinés à des applications optiques</i>	MI
16h10	Fabrice Leroux	Clôture de la Journée Scientifique	



Fluoration de fibres de lin pour la fabrication d'éco-composites

Olivier TERAUBE^{1,2}, M. Dubois¹, J.-C. Agopian^{1,2}, K. Charlet², N. Batisse¹, M. F. Pucci³, P.-J. Liotier³, Samar Hajjar-Garreau^d

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne IMP, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand

² Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne IMP, Institut Pascal, 63000 Clermont-Ferrand

³ C2MA, IMT Mines Alès, Univ Montpellier, Alès, France

⁴ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS-UMR 7361, Université de Haute-Alsace, 68057 Mulhouse, France

Les fibres végétales sont de plus en plus utilisées comme renfort de matériaux composites, car elles permettent non seulement de valoriser des ressources naturelles, locales et renouvelables, mais aussi de diminuer le poids global des matériaux ainsi que leur coût, pour des propriétés mécaniques spécifiques équivalentes aux fibres de verre. En outre, l'utilisation de ces matériaux étant plus respectueuse de l'environnement que l'usage de fibres synthétiques, elle s'inscrit parfaitement dans la problématique environnementale du XXI^{ème} siècle avec l'utilisation de fibres naturelles et de matrices polymères biodégradables et/ou recyclables, afin de fabriquer des « éco-composites », présentant une faible empreinte écologique.

Toutefois, l'une des principales difficultés intervenant lors de l'utilisation de ces composés naturels comme renfort de matrice polymère est leurs incompatibilités avec une grande partie de ces dernières. En effet le caractère hydrophile des fibres végétales les rend sensibles à l'absorption d'humidité et difficiles à mouiller par les résines hydrophobes (qui représentent la majorité des matrices polymères utilisées). Ainsi, pour obtenir les performances mécaniques optimales de ces composites, une compatibilisation de ces fibres avec la matrice est nécessaire pour éviter la formation de cavité lors de la fabrication des matériaux qui fragiliserait grandement ces derniers ^{[1][2][3]}.

À l'heure actuelle, plusieurs méthodes chimiques et/ou physiques sont employées pour réaliser cette compatibilisation (acétylation, traitement alcalin, traitement utilisant des peroxydes, etc.). Cependant, elles s'avèrent généralement nocives pour l'environnement de par l'emploi de produits et solvants toxiques, et peuvent parfois même dégrader le matériau initial (et par conséquent les propriétés mécaniques). C'est dans ce contexte que le traitement de fluoration intervient. En effet, un traitement sous fluor moléculaire F₂ des matériaux naturels tels que le bois ^[4] ou les fibres de lin a permis de greffer de manière covalente des atomes de fluor en substitution de groupements hydroxyles, responsables de l'hydrophilie, de manière rapide et contrôlée. Ce greffage (prouvé entre autres par spectroscopie infra-rouge, RMN et XPS) permet de réduire significativement l'hydrophilie des fibres, sans pour autant dégrader leurs performances mécaniques, car étant uniquement localisé en surface.

Ce traitement permet donc ainsi de réduire l'écart entre les énergies de surface des fibres et des matrices ; en d'autres termes, le mouillage de la fibre par le polymère est amélioré, diminuant significativement la porosité du composite ainsi formé, et *in fine* d'augmentant ses performances mécaniques, sans agent de couplage chimique nocif pour les Hommes et l'environnement ^{[3][5]}.

[1] F. M. AL-Oqla, M. S. Salit, Materials Selection for Natural Fiber Composites, **2017**, 23-48

[2] P.-J. Liotier, M.F. Pucci, A. Le Duigou, A. Kervoelen, J. Tirilló, F. Sarasini, S. Drapier, Compos. B. Eng. 163, **2019**, 86–95.

[3] M.F. Pucci, P.-J. Liotier, D. Seveno, C. Fuentes, A. Van Vuure, S. Drapier, Compos. A: Appl. Sci. Manuf. 97, **2017**, 31–40.

[4] M. Pouzet, M. Dubois, K. Charlet, A. Béakou, J.-M. Leban, M. Bada, 133, **2019**, 133–141.

[5] F. Saulnier, M. Dubois, K. Charlet, L. Frezet, A. Beakou, Carbohydr. Polym. 94, **2013**, 642–646.



Continuous colorimetric screening assays to explore both acceptor and donor substrates of amine-transaminases

Léa GOURBEYRE¹, Egon HEUSON², Franck CHARMANTRAY¹, Loredano POLLEGIONI³, Véronique DE BERARDINIS⁴, Jean-Louis PETIT⁴, Virgil HELAINE¹, Thierry GEFFLAUT^{1*}.

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF; ² Univ. Lille, Institut Charles Viollette; ³ Università de VARESE; ⁴ Genoscope, Univ. d'Evry.

Transaminases (TA) which convert a prochiral ketone into a chiral amine gained more and more interest in the past few years.[1–3] The development of efficient screening methods is still challenging to highlight new TAs in enzyme collections. Therefore, in the course of our research directed to the design of original synthetic process involving TAs,[4–6] we have developed two continuous colorimetric assays for amine-TA. These new complementary methods are suitable for the high throughput screening of TA collections with both donor and acceptor substrates series. As shown below, the first one allows the assay of a variety of acceptors with L- or D-Ala as generic donor for amine-TA.[7] Moreover, the use of hypotaurine (HPT) as irreversible amino donor in the auxiliary reaction brings an equilibrium shift while producing sulfur dioxide which is easily detected by spectrophotometry at 412 nm using Ellman's reagent (DTNB). The second one allows the assay of a variety of amino donors with pyruvic acid (Pyr) as generic acceptor for amine-TA which is converted to L- or D-Ala. In the case where L-Ala is produced, it is converted to the D-isomer using an Ala-racemase. Subsequently, the DAO catalyzed oxidation of D-Ala produces H₂O₂ which is easily detected by spectrophotometry at 498 nm using horse radish peroxidase (HRP), vanillic acid and 4-aminoantipyrine (4-AAP).[8]

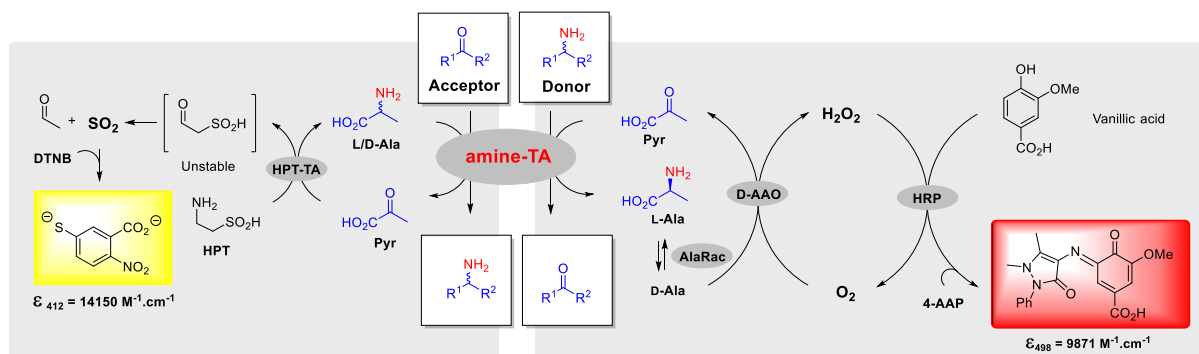


Figure 1: Continuous colorimetric screening assays towards donors and acceptors substrates.

We will present the development and applications of these two methods for the screening of a collection of 549 amine-TA from biodiversity.

REFERENCES:

- [1] M. D. Patil *et al.*, *Catalysts* **2018**, 8, 254. [2] A. Gomm, E. O'Reilly, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2018**, 43, 106–112. [3] E. E. Ferrandi, D. Monti, *World J Microbiol Biotechnol* **2017**, 34, 13. [4] C. Guérard-Hélaine *et al.*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5465–5468. [5] E. Heuson, *et al.*, *Appl Microbiol Biotechnol* **2016**, 100, 397–408. [6] E. Heuson *et al.*, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 778–785. [7] L. Gourbeyre *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 904–911. [8] S. C. Willies *et al.*, *Phil. Trans.R. Soc. A: Math., Phys. Eng. Sc.* **2016**, 374, 20150084.



Strain induced crystallization of polymers at and above the crystallization temperature by coarse-grained simulations

Hemanth Nagaraj¹, Ronald BLAAK¹, Benoit LATOUR², Étienne Munch² and Patrice MALFREYT¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

² Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, Place des Carmes, F-63040 CLERMONT-FERRAND

Strain-induced crystallization of polymers plays an important role in a variety of industrial applications, such as tires, fibers, and containers. The semi-crystalline structure induced upon straining is believed to be the origin of the high tensile strength and crack growth resistance of many polymeric materials like natural rubber, polychloroprene, polyethylene, poly(ethylene terephthalate), or polyvinyl alcohol (PVA).

We focus on the crystallization of PVA during cooling and under uni-axial deformation at different constant temperatures at and above the crystallization temperature by means of coarse-grained computer simulations [1, 2]. In particular, we focus on the structural changes at the monomer and polymer scales for different chain lengths. The straining of long polymers results in the formation of a semi-crystalline phase at temperatures well above the crystallization temperature, which allows for the study of strain-induced crystallization [3].

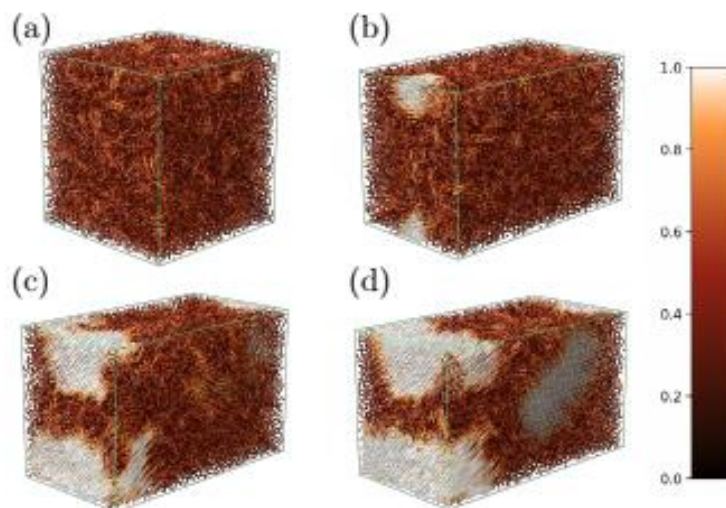


Figure 1: Snapshots of the simulation results of long polymers at a temperature above the crystallization temperature and with increasing strain values, starting with strain 0 in (a). The color-coding is based on the local orientational order parameter S .

REFERENCES:

- [1] H. Meyer and F. Müller-Plathe, J. Chem. Phys. **115**, 7807 (2001).
- [2] H. Meyer and F. Müller-Plathe, Macromolecules **35**, 1241 (2002).
- [3] H. Nagaraj, G. Clavier, B. Latour, A. Dequidt, J. Devémy, S. Garruchet, F. Goujon, N. Martzel, R. Blaak, É. Munch, and P. Malfreyt, J. Chem. Phys. **154**, 234902 (2021) (accepted: <https://doi.org/10.1063/5.0050562>)



Développement d'une photo-anode efficace à base de BiVO_4 pour une cellule photo-électrochimique (PEC)

Anthony DESSALLE¹, Audrey POTDEVIN, Damien BOYER¹, Geneviève CHADEYRON¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

Le réchauffement climatique nécessite un changement de nos modes de production et de consommation énergétiques, trop émetteurs de dioxyde de carbone. L'hydrogène apparaît depuis quelques années comme un vecteur prometteur pour la transition énergétique à condition que sa production devienne majoritairement décarbonée. Cependant, la production d'hydrogène vert, obtenu par électrolyse de l'eau, représente aujourd'hui seulement 4% de la production totale en hydrogène, notamment en raison des efficacités limitées des cellules photoélectrochimiques (PECs) [1]. Dès lors, le développement d'électrolyseurs plus performants et la génération d'hydrogène vert à moindre coût sont de véritables challenges pour participer activement à la transition écologique [2]. La clé pourrait résider dans l'élaboration d'une photo-anode, l'une des deux électrodes de la PEC, permettant des rendements élevés pour le craquage de l'eau. Ces travaux de recherche s'inscrivent dans ce cadre et la matrice BiVO_4 a été choisie comme matériau modèle afin de concevoir la photo-anode, en particulier lorsqu'elle cristallise avec la structure monoclinique [3].

Des poudres et des revêtements de BiVO_4 sur substrats conducteurs ont été élaborés grâce à la méthode Pechini. Leurs propriétés structurales ont été analysées par DRX et spectroscopie IR tandis que la spectroscopie UV-visible a permis de caractériser leur comportement optique. Les résultats ont montré que les échantillons étaient bien cristallisés avec la phase monoclinique de BiVO_4 . Les énergies de band gap déterminées à partir des spectres de transmittance sont localisées dans le visible et sont compatibles avec une fonction de photo-anode pour PEC. Enfin, des analyses par voltamétrie linéaire réalisées sur les films ont pu clairement mettre en évidence la photo-activité de la photo-anode en démontrant une amélioration du courant qu'elle délivre lorsqu'elle est illuminée sous radiations bleues.

REFERENCES :

[1] Y. Hermans, *Thèse de doctorat*, université de Bordeaux, soutenue publiquement 6 mai 2019

[2] ADEME, Fiche Technique l'hydrogène dans la transition énergétique, 2018, p.1-15

[3] V. Rajalingam, *Thèse de doctorat*, université du Maine, soutenue publiquement le 21 janvier 2014



PREVISION DE DUREE DE VIE DE MATERIAUX POLYMERES UTILISES EN CABLERIE

Camille BLIVET¹, Jean-François LARCHE², Yaël ISRAELI¹, Pierre-Olivier BUSSIÈRE¹

¹ *Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND*

² *Nexans Research Center (NRC), F-69000 LYON*

Le polyéthylène et ses copolymères réticulés sont largement utilisés en câblerie électrique comme matériaux isolants, notamment grâce à leurs excellentes propriétés diélectriques et leur stabilité thermomécanique. En conditions de service, ces matériaux sont soumis à des contraintes thermiques (températures de l'ordre de 50 – 70 °C), qui provoquent une dégradation progressive et irréversible de leurs propriétés fonctionnelles (propriétés mécaniques et diélectriques, propriétés d'aspect...). Des phénomènes de thermo-oxydation sont alors responsables de la diminution de la durée de vie du matériau. La compréhension de ces phénomènes est alors un enjeu majeur pour l'industrie de la câblerie électrique, afin d'être capable de prédire avec suffisamment de précision la durée de vie des câbles en conditions de service.

La prévision de la durée de vie de matériaux polymères repose le plus souvent sur la méthodologie du vieillissement accéléré. Les matériaux sont ainsi soumis à des températures supérieures à leur température d'usage. Ensuite, l'utilisation de la loi d'Arrhenius permet d'extrapoler les données expérimentales obtenues à « haute température » afin de prévoir le comportement du matériau à « basse température ». Cette méthodologie d'Arrhenius est la plus largement utilisée aujourd'hui, et notamment par les industriels à travers l'utilisation de normes internationales [1]. Cependant, cette approche est de plus en plus controversée [2,3].

Ce travail de thèse, réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et le Centre de Recherche de Nexans (Lyon), s'est donc intéressé à la mise en évidence des limites de l'utilisation de la méthodologie d'Arrhenius à des fins de prévision de la durée de vie de matériaux polymères.

REFERENCES:

- [1] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-1. Electrical Insulating Materials - Properties of thermal endurance, (2001).
- [2] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères, *Matériaux & Techniques*. 95 (2007) 167–177.
- [3] M.C. Celina, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2419–2429.



COARSE-GRAINED MODELING OF COMPLEX POLYMER-POLYMER INTERFACES

Roland NKEPSU^{1,2}, Florent GOUJON¹, Alain DEQUIDT¹, Benoit LATOUR²

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND.

² Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN, Centre de Technologies, Ladoux.

A tire is a layered assembly of several composite materials, each integrating a wide variety of materials such as: textile fibers, metal reinforcements, mineral fillers, elastomers, additives, etc. Within the framework of this project, we are focused only on the study of interfaces between uncrosslinked synthetic elastomers. The control of these interfaces could guarantee the performance and integrity of the constituent materials during extreme thermomechanical stresses. This control can be achieved by manipulating the adhesion energy¹ which is a possible quantitative measure for the inter-diffusion phenomenon of polymer chains or the presence of entanglements² at the interface. However, a main challenge lies in the multi-scale aspect of the adhesion mechanisms intervening at the interfaces of polymer systems, and to obtain structure-property relationships.

The main objective of the project is to model and simulate polymer-polymer interfaces at the mesoscopic scale, where we first focus on the miscibility effect of polymer systems during the inter-diffusion process and secondly study the role of entanglements on the adhesion properties at the interface. For this, we require the use of an effective coarse-grained force field that we obtain from a Bayesian optimization method³. To this end it is important to develop a potential for mesoscale interactions by extending the coarse-grained force field⁴ developed for 1,4-cis-polybutadiene to random copolymers of the styrene-butadiene type (SBR).

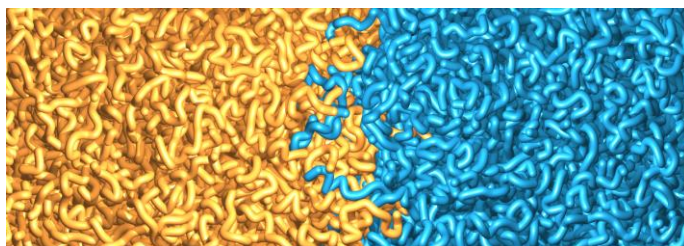


Figure 1: Polymer-polymer interface at mesoscale.

REFERENCES:

- [1] R. Schach, and C. Creton, *Journal of Rheology*, 2008, 749-767.
- [2] R. Schach, Y. Tran, A. Menelle, and C. Creton, *Macromolecules*, 2007, 6325-6332.
- [3] J. Canchaya, A. Dequidt, F. Goujon, and P. Malfreyt, *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 054107.
- [4] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty, and P. Malfreyt, *ACS omega*, 2019, 5955-5967.

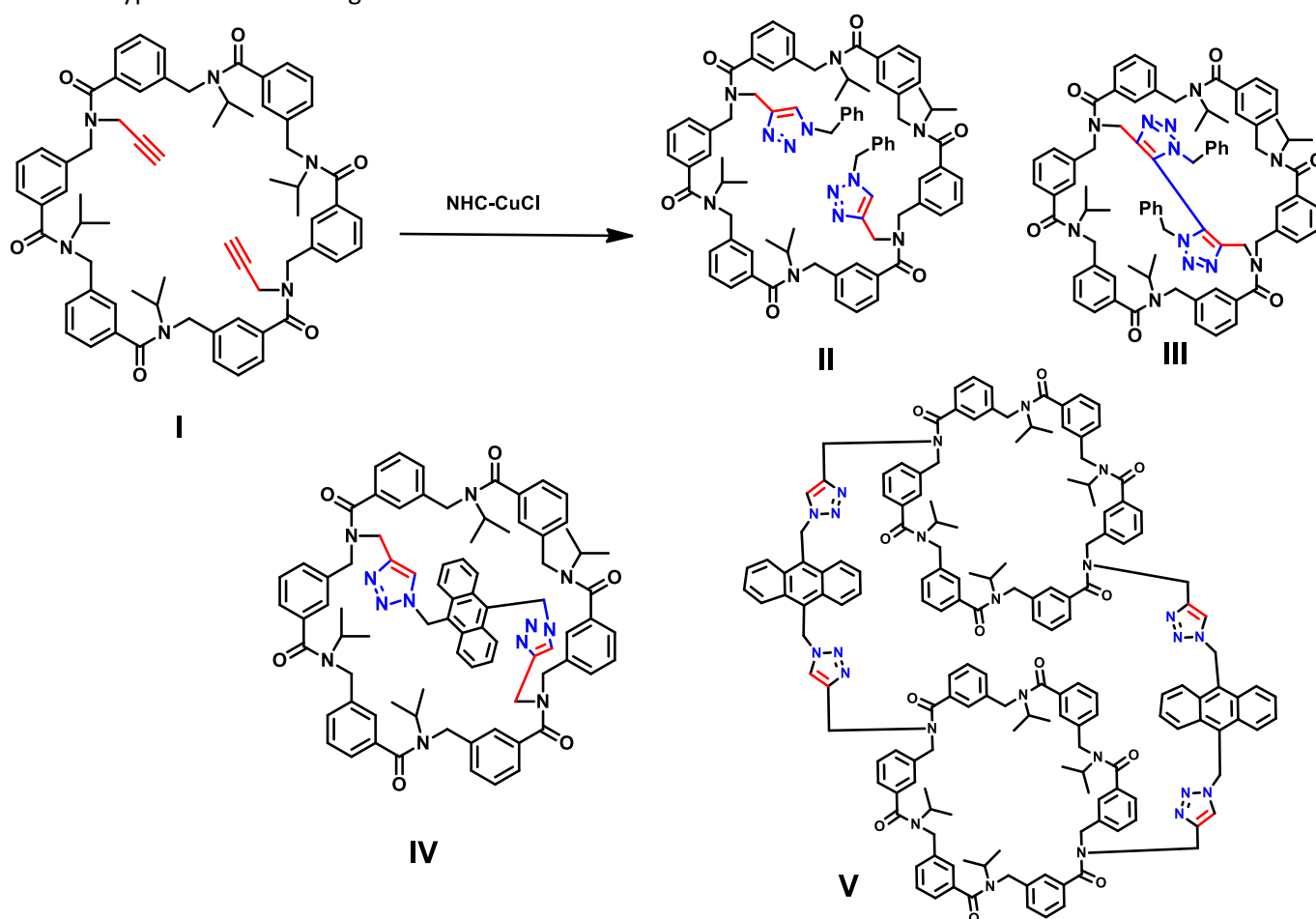


Synthesis and Click Modification of Arylopeptoids using Carbene Copper catalysts

Ayman AKHDAR,¹ Sophie FAURE,¹ Arnaud GAUTIER¹

¹ Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND

Cyclisation of amino acid-based molecules is a strategy used by many organisms to produce constrained compounds notably for defence and signaling. The study of synthetic macrocycles or more complex structures with well-defined architectures is therefore attracting. In this project, we study the modification of arylopeptoid macrocycles¹, by CuAAC chemistry using *N*-heterocyclic copper carbene catalysts to access different type of molecular cages.



Scheme 1 Several structures observed from the click reaction

Copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition of arylopeptoid **I** using *N*-heterocyclic copper carbene (NHC-CuCl)² affords several structures (**II-V**, scheme 1). For benzyl azide, we find that 'Regular' cycloaddition occurs (**II**) in addition to the formation of a bis-triazole coupling (**III**) product. When bis azide are used, a double cycloaddition takes place, yielding the cage-like structure (**IV**). Dimerization of the starting material is also observed, affording a tube-like structure (**V**).

¹ T. Hjelmggaard, O. Roy, L. Nauton, M. El-Ghozzi, D. Avignant, C. Didierjean, C. Taillefumier, S. Faure, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3564-3567

² M-L Teyssot, L. Nauton, J-L Canet, F. Cisnetti, A. Chevy, A. Gautier, *J. Org. Chem.* **2010**, 3507-3515



Elaboration et étude de réseaux de nanofils de ZnO destinés à des applications optiques

A. Martin^{1,2}, A. Potdevin^{1*}, F. Reveret³, G. Chadeyron¹, M. Langlet²

¹Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), 63000 Clermont-Ferrand, France

²Université Grenoble Alpes, CNRS, LMGP, 38000 Grenoble, France

³Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut Pascal, 63000 Clermont-Ferrand, France

* Auteur à contacter : audrey.potdevin@sigma-clermont.fr

Le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au cérium (YAG:Ce³⁺) est l'un des luminophores les plus utilisés de nos jours dans l'éclairage à LEDs, du fait de ses propriétés de luminescence adéquates^[1] et de sa bonne stabilité thermique et chimique.

Toutefois, ces systèmes, bien que déjà performants, peuvent être encore améliorés, d'une part en termes de rendement et d'efficacité lumineuse mais aussi en termes de paramètres photométriques (indice de rendu des couleurs, température de couleur). Ce dernier point est souvent traité en ajoutant un luminophore rouge au YAG:Ce afin d'obtenir des éclairages blanc chaud. Ces luminophores rouges sont malheureusement souvent chers et peu stables sous contraintes thermiques et photoniques ce qui conduit à une dérive des paramètres photométriques.

Une solution pouvant être apportée à ces différentes problématiques est la structuration de surface des revêtements YAG:Ce par des réseaux de nanofils de ZnO, afin de créer une anisotropie de surface forte permettant une meilleure extraction de la lumière, tout en utilisant les propriétés de luminescence du ZnO^[2] pour renforcer le spectre d'émission du système par une composante rouge. C'est dans ce cadre que se situent ces travaux de recherche.

Les résultats présentés ici concerneront uniquement l'élaboration de nanofils de ZnO en pleine plaque et en réseaux par croissance sélective *via* insolation UV et méthode hydrothermale en vue de leur combinaison avec le luminophore YAG:Ce. Deux approches ont été prévues dans l'assemblage du composite luminophore/nanofils, l'une par croissance de nanofils directement sur une couche de luminophore élaborée par voie sol-gel et l'autre par imprégnation des réseaux de nanofils par une suspension de nanoparticules de YAG:Ce. L'étude structurale, morphologique et optique des NFs de ZnO seuls sera présentée. En particulier, nous verrons l'influence de la structuration en réseaux sur la distribution angulaire de la luminescence des NFs.

Remerciements :

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour le financement du projet SMARTLEDs (ANR-19-CE08-0001) dans lequel ces travaux s'inscrivent.

^[1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, p. 232.

^[2] Kai Chen and al, Selective patterned growth of ZnO nanowires/nanosheets and their photoluminescence properties, *Optical Materials Express*, February 2015