



# Auto-Assemblage des polymères

Sébastien Lecommandoux

Virginie Ponsinet

NOTE 1: Nous n'avons considéré ici que l'auto-assemblage des copolymères à blocs. Cette thématique recouvre des activités de recherche significatives et variées, qui sont complémentaires des autres thématiques abordées dans l'ANF.

NOTE 2: Les travaux cités le sont à titre d'exemples et ne constituent pas du tout des listes exhaustives.

# Les principes de l'Auto-assemblage:



- Approche Bio-mimétique/Bio-inspirée: la nature utilise ce principe tous les jours (membranes, protéines, ADN,...)
- Challenge en Science des Matériaux (Polymères): trouver une façon simple, rapide, robuste, contrôlée d'organiser spontanément la matière (polymère) à partir de composants prédéfinis à de plus grandes échelles pour former des matériaux fonctionnels

*(Whitesides)*

# Les spécificités de l'Auto-assemblage:



- Une discipline clairement à l'interface entre la **chimie** et la **physico-chimie** des polymères
- Les briques de base élémentaires sont principalement les **copolymères à blocs**
- Objectif principal: contrôle de l'ordre et la structuration (en vue d'applications)

Synthèse contrôlée  
(copolymères,  
séquences)

+

Physico-chimie  
(contrôle des  
interactions)



AUTO-  
ASSEMBLAGE



applications

# Les spécificités de l'Auto-assemblage:



- Chimie contrôlée des copolymères à blocs: ionique et radicalaire, chimie de précision, chimie de conjugaison
- Building blocks synthétiques
- Building blocks naturels ou biomimétiques

Synthèse contrôlée  
(copolymères,  
séquences)

+

Physico-chimie  
(contrôle des  
interactions)



**AUTO-  
ASSEMBLAGE**

# Les spécificités de l'Auto-assemblage:

- Physico-chimie: contrôle des interactions
- Séparation de phase ( $\chi$ , liaisons-H ou ioniques, interactions hydrophobes, dipolaires, contrôle de conformation,...)
- Auto-assemblage dirigé (« directed, templated,.. »)
- Importance du process (fluidique,...)



Synthèse contrôlée  
(copolymères,  
séquences)

+

Physico-chimie  
(contrôle des  
interactions)



**AUTO-  
ASSEMBLAGE**

# Les spécificités de l'Auto-assemblage:



- 2 Grands domaines avec des building blocks, interactions et intérêts un peu différents:
  - Masse (et films minces)
  - Solution (et interfaces)

Synthèse contrôlée  
(copolymères,  
séquences)

+

Physico-chimie  
(contrôle des  
interactions)

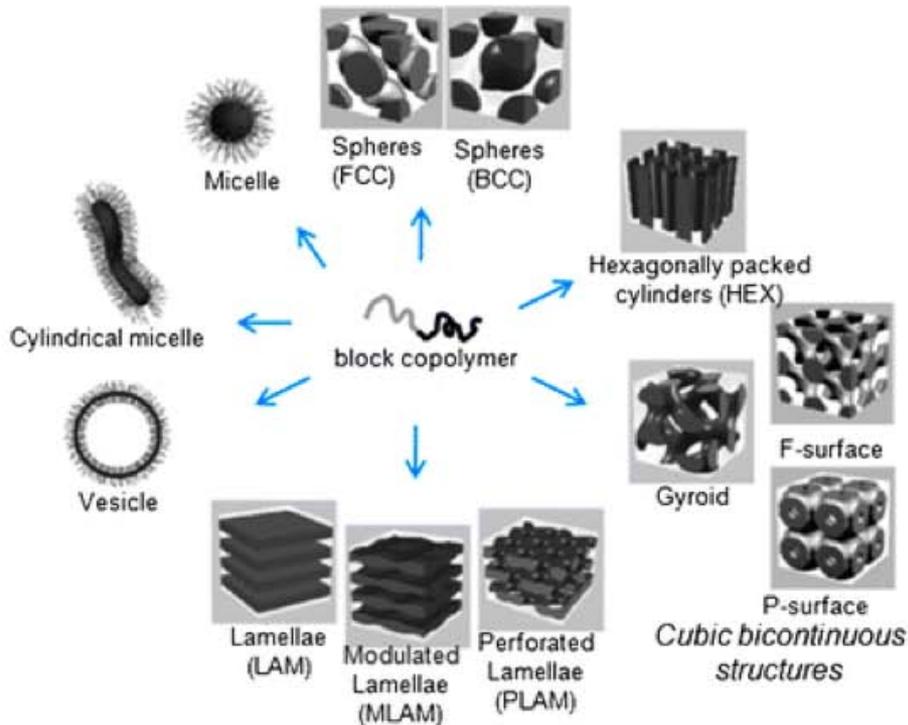


**AUTO-  
ASSEMBLAGE**

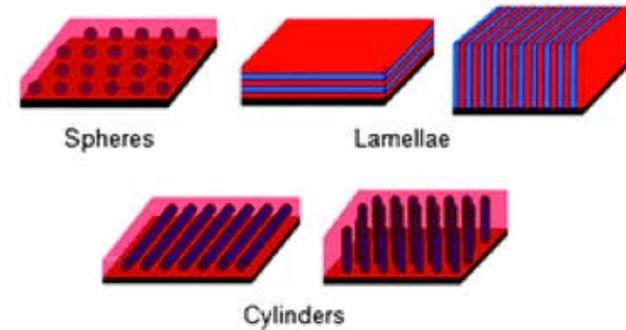
# Les spécificités de l'Auto-assemblage:



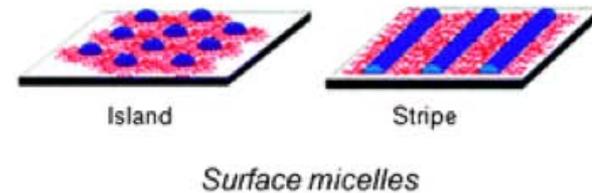
(a) Block copolymer microstructure formed in bulk and solutions



(b) Block copolymer microstructure formed in thin films



(c) Block copolymer SAM



Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 2935-2947

Synthèse contrôlée  
(copolymères,  
séquences)

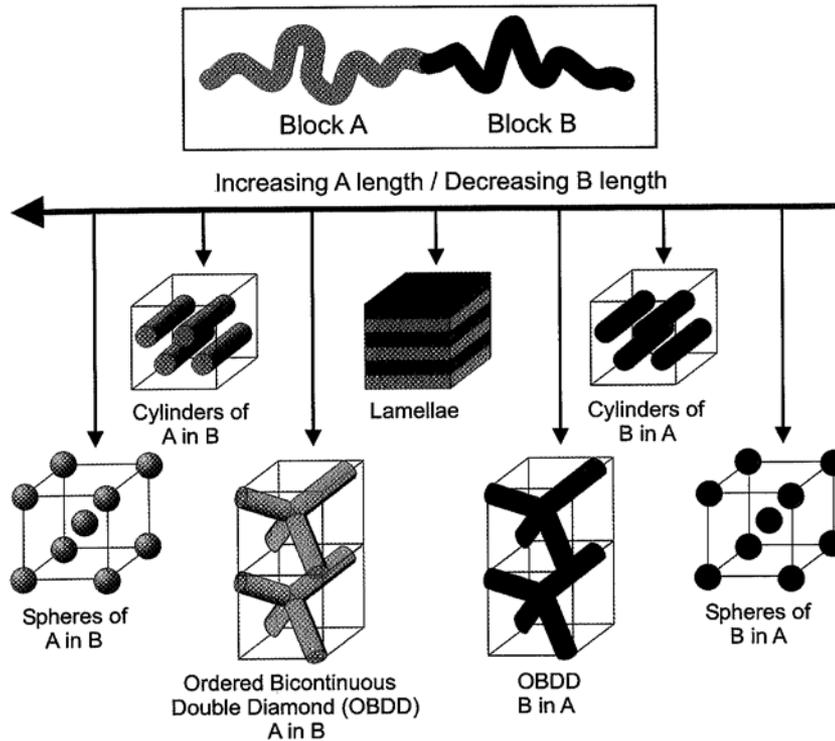
+

Physico-chimie  
(contrôle des  
interactions)

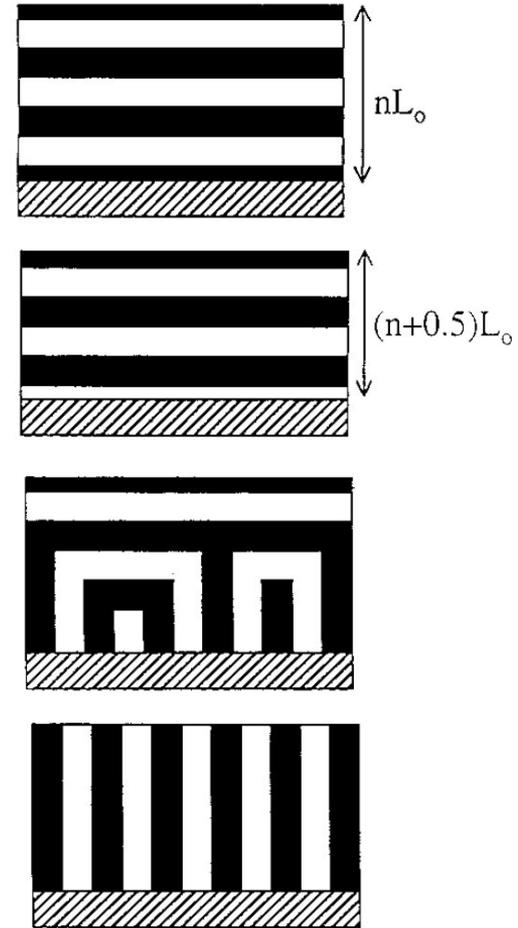


**AUTO-  
ASSEMBLAGE**

# Auto-assemblage en Masse:

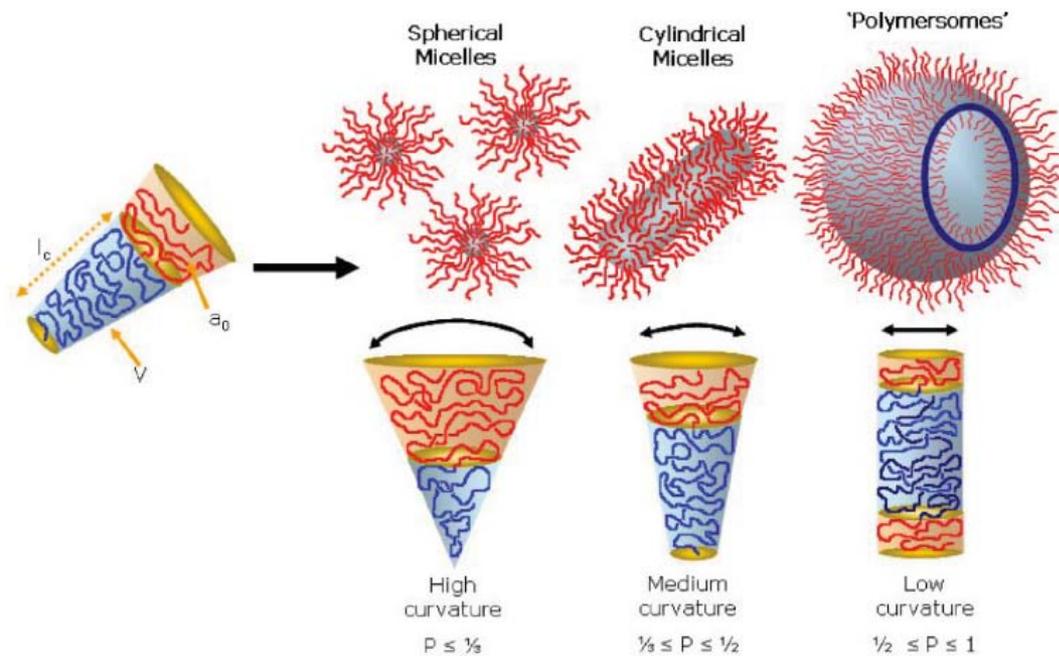


G.A. Ozin, A.C. Arsenault, *Nanochemistry*, 2005



E. Huang...T. P. Russell., *Macromol* 1999

# Auto-assemblage en Solution:



# Les défis aujourd'hui ?



- Auto-assemblage hiérarchisé (différentes échelles)
- Auto-assemblage dirigé (surface templating ou par interactions spécifiques)
- Auto-assemblages mixtes/hybrides
- Contrôle des procédés (équilibre ou hors équilibre)
- Contrôle des défauts (films minces)

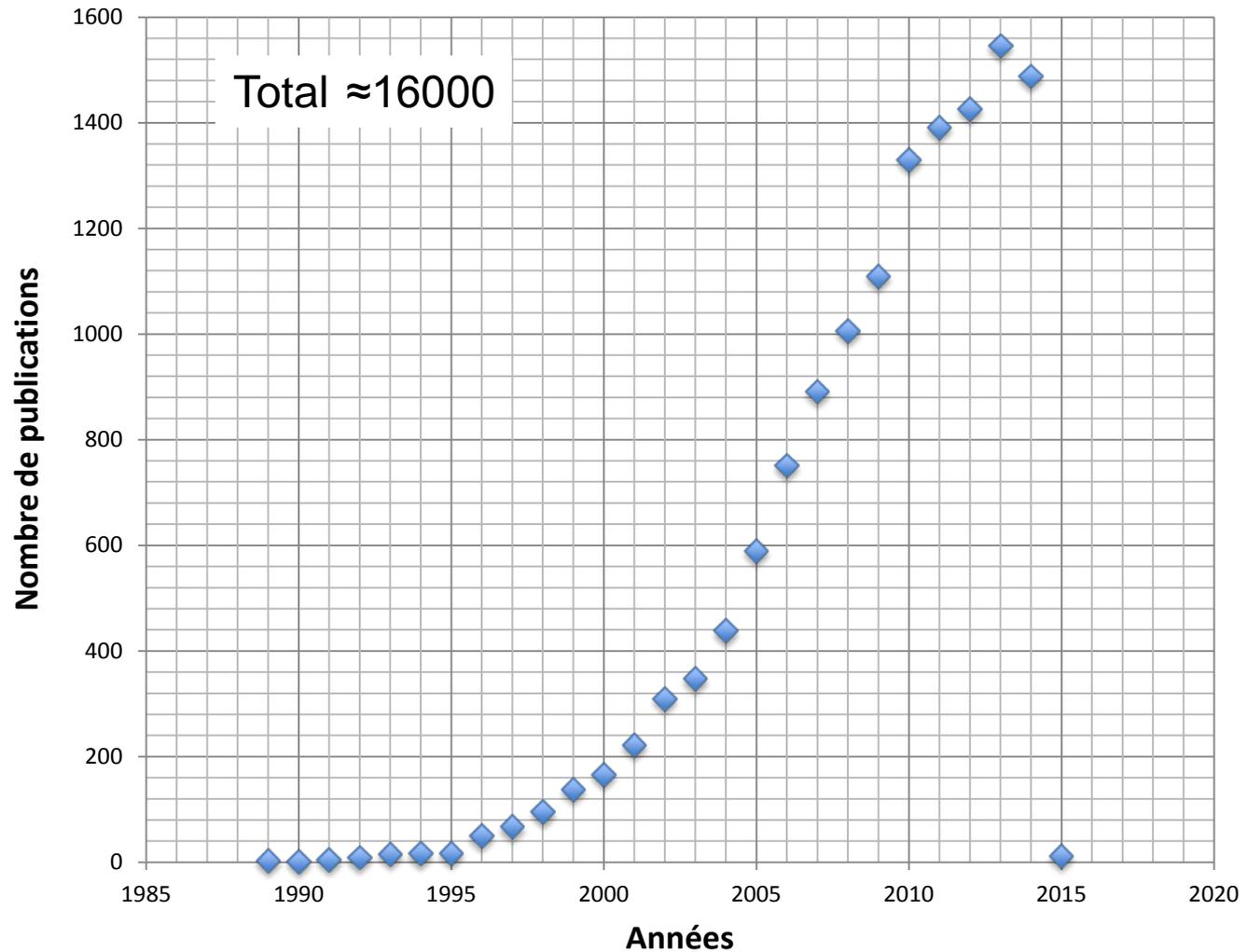
# Les défis aujourd'hui ?



- Apport de la fonctionnalité par la chimie ou la formulation
- Auto-assemblage à partir de nouveaux “building blocks fonctionnels” : polymères naturels (protéine, polysaccharides), bio-sourcés, polymères conducteurs (ionique, électronique),...

# Analyse Biblio

**Mots clés: « self-assembly copolymer » and/or « self-assembly polymer » (Sci-Finder)**



# Analyse Biblio: par auteur (total)

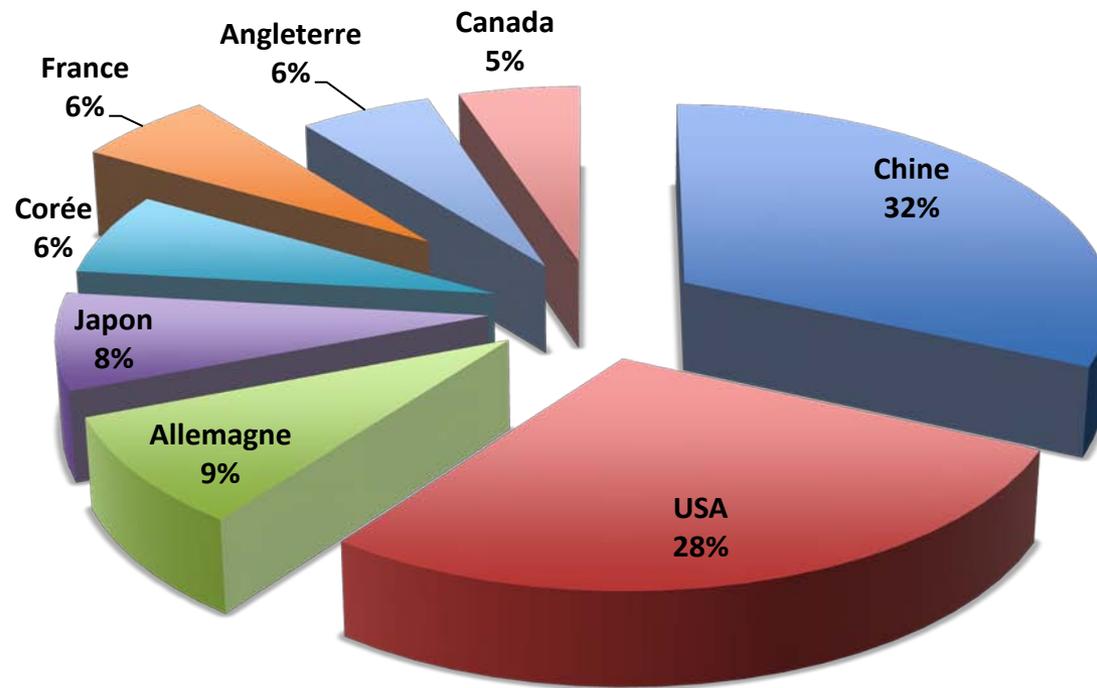


| SciFinder®                 |                        |
|----------------------------|------------------------|
| Author Name                | Nov 5, 2014            |
| 0 Selected terms of 23,489 | Sorted by<br>Frequency |
| Analysis Value             | Count                  |
| Manners Ian                | 190                    |
| Winnik Mitchell A          | 129                    |
| Nealey Paul F              | 108                    |
| Armes Steven P             | 107                    |
| Wooley Karen L             | 100                    |
| Russell Thomas P           | 95                     |
| Eisenberg Adi              | 92                     |
| Thomas Edwin L             | 83                     |
| Hillmyer Marc A            | 81                     |
| Lecommandoux Sebastien     | 75                     |
| Wiesner Ulrich             | 73                     |
| Gohy Jean Francois         | 71                     |
| Hawker Craig J             | 71                     |
| Alexandridis Paschalis     | 69                     |
| Lodge Timothy P            | 68                     |
| Bates Frank S              | 67                     |
| Lin Jiaping                | 67                     |
| Borsali Redouane           | 63                     |
| Kim Ho Cheol               | 63                     |
| Yan Deyue                  | 63                     |
| Schubert Ulrich S          | 62                     |
| Hammond Paula T            | 61                     |
| Chen Xuesi                 | 60                     |
| Liu Shiyong                | 59                     |
| Kim Sang Ouk               | 58                     |
| Zhao Dongyuan              | 57                     |
| Ho Rong Ming               | 56                     |
| Jing Xiabin                | 56                     |
| Jung Yeon Sik              | 55                     |
| Kataoka Kazunori           | 55                     |

# Analyse Biblio: par pays



Principaux pays publiants



- France n° 6

# Les forces nationales



- Les piliers nationaux
  - Labos avec estimation du nombre de permanents impliqués

| Labo   | Univ       | chimie | Phys/ch | chercheurs |
|--------|------------|--------|---------|------------|
| LCPO   | Bordeaux   | x      | x       | ≈ 10       |
| ICS    | Strasbourg | x      | x       | ≈ 6        |
| IPREM  | Pau        | x      | x       | ≈ 6        |
| C2P2   | Lyon CPE   | x      |         | ≈ 4        |
| IMMM   | Du Maine   | x      | x       | ≈ 4        |
| CERMAV | Grenoble   |        | x       | ≈ 4        |
|        |            |        |         |            |
|        |            |        |         |            |

# Les forces nationales



- Les piliers nationaux
  - Les thématiques différentiantes

| Labo   | Univ       | Thématiques, mots clés                                     |  |
|--------|------------|--|--|
| LCPO   | Bordeaux   | Biomimétisme, Polymersomes<br>Lithographie et PV organique |  |
| ICS    | Strasbourg | Auto-assemblage, supramoléculaire                          |  |
| IPREM  | Pau        | Structures hiérarchiques<br>Stimuli-responsive             |  |
| C2P2   | Lyon CPE   | Auto-assemblage induit par polym.                          |  |
| IMMM   | Du Maine   | Dynamique et rhéologie                                     |  |
| CERMAV | Grenoble   | Copolymères biosourcés                                     |  |
|        |            |  |  |
|        |            |  |  |

# Les forces nationales

- Les autres sites



| Labo      | Univ        | Chimie | Phys/ch |
|-----------|-------------|--------|---------|
| SIMM-PPMD | ESPCI       |        | x       |
| IMRCP     | Toulouse    | x      | x       |
| UMET      | Lille       | x      |         |
| ICMPE     | Paris Est   | x      |         |
| IMP       | INSA-Lyon   |        | x       |
| ICPEES    | Strasbourg  | x      | x       |
| CP        | Paris 6     | x      |         |
| LCCoulomb | Montpellier |        | x       |
| ISG       | Montpellier | x      | x       |
| LPMA      | Lyon-Solvay |        | x       |
| IEMM      | Montpellier |        | x       |
| LPS       | Orsay       |        | x       |
| CRPP      | Bordeaux    |        | x       |

# Les compétiteurs internationaux



- Les labos/personnes de référence à l' étranger
  - T. Russell, U.Mass Amherst, USA
  - F. Bates, T. Lodge, M. Hillmyer, U. Minnesota , USA
  - K. Matyjaszewski, Carnegie Mellon U., USA
  - I. Manners, U. Bristol , UK
  - A. Müller, U. Bayreuth/U. Mainz, Allemagne
  - M. Winnik, Toronto, Canada
  - U. Wiesner, Cornell U., USA
  - U. Steiner, Cambridge, UK
  - S. Armes, Sheffield, UK
  - Jiaping Lin, ECUST Shanghai, Chine
  - Y. Deyue, Jiao Tong Univ. Shanghai, Chine
  - Xuesi Chen, Changchun, Chine
  - Shiyong Liu, Hefei, Chine
  - K. Kataoka, Tokyo, Japan

# Les thématiques phares actuelles (international) DISPERSIONS



- Thématiques bien installées
- Formulation de nanoparticules à partir de copolymères amphiphiles
- Contrôle des morphologies (micelles, cylindres, vésicules)
- Relation structure/propriétés visco, rhéo, interfaces
- Micelles et templating (silice, oxydes,...)

# Les thématiques phares actuelles (international)

## DISPERSIONS

- Thématiques en émergence / tendances

- Precision Polymer Materials par auto-assemblage
- PISA (Polymerization Induced Self-Assembly)
- Contrôle du process (équilibre/hors équilibre)
- Auto-assemblage et matériaux fonctionnels (codage de l'information à l'échelle moléculaire/macromoléculaire)
- Approches biomimétiques, bio-inspirées (mimes de protéines, glycoprotéines)
- Polymersomes (applications cosméto/pharma)
- Compartmentalization (séparation de phases intra-micellaire ou multi-compartiments)
- Building block « responsive », fonctionnels, naturels
- Auto-assemblage par interactions électrostatiques (copo double - hydrophiles)
- Nouveaux building blocks avec des interactions et pps particulières:
  - Polypeptides et Protein-like polymers
  - Polymères liquides ioniques (PILs)



# Les thématiques phares actuelles (international)

## BULK



- Thématiques bien installées
- Contrôle des défauts et alignement (traitement surface, gonflement solvant, etc)
- Lien entre diagramme de phase et propriétés mécaniques/rhéologiques
- Matériaux fonctionnels par templating
  - hybrides = nanocomposites (nanophotonique /métamatériaux, magnétiques, nanotubes de C et graphène, etc)
  - hybrides = par « chimie douce » (poreux, catalyse, membranes, etc)
- Contrôle de patterns en surface (superhydrophobicité, adhésion cellules, stimuli-responsive, etc)

# Les thématiques phares actuelles (international)

## BULK



- Thématiques en émergence / tendances
- Supramolecular assembly
- Directed Self-Assembly pour nanolithographie
- Nanostructures pour PV organique
- Multiblocks :
  - Complexité du diagramme de phase
  - Micelles complexes
- BCP à blocks biosourcés et/ou biodégradables, complexité structurale des copolypeptides

# Les thématiques phares actuelles



- Domaines non travaillés en France
- Tous les domaines sont un peu travaillés mais souvent de façon éparpillée, ce qui a pour conséquence une force de frappe relativement faible...

# Faits marquants récents (France)

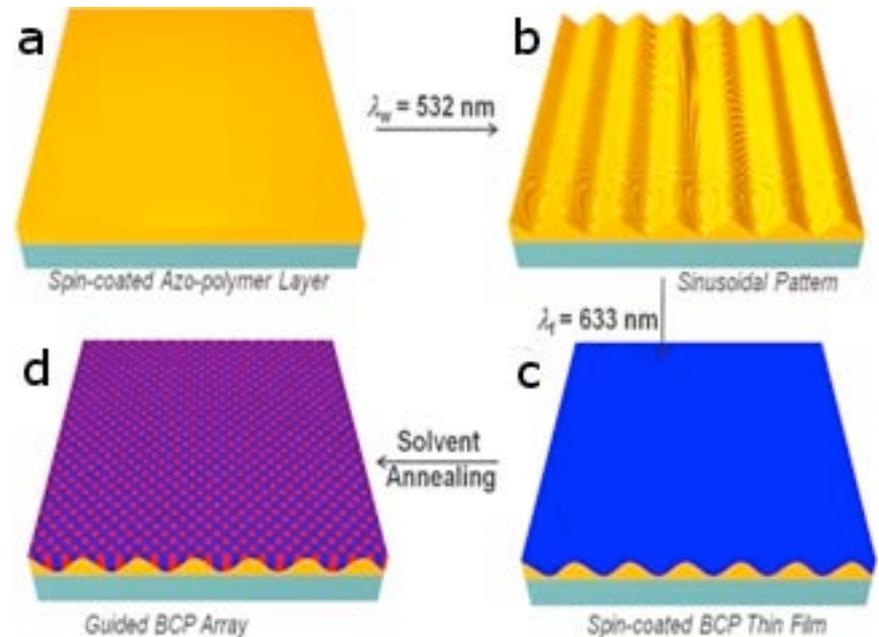
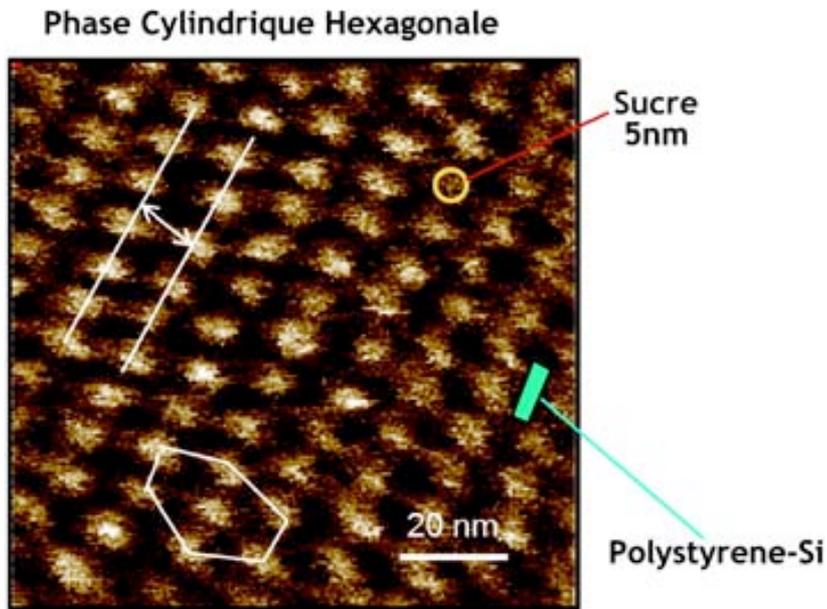


- Nanostructures (<10nm) pour lithographie (Hadziioannou, Borsali)
- Directed self-assembly (P. Guenoun)
- Polymerization-induced self-assembly (B. Charleux)
- Sequence-controlled polymers (JF. Lutz)
- Multicompartimented polymersomes (Lecommandoux)
- Controlled dynamics in amphiphilic copolymers (Colombani/Chassenieux)
- Assemblage électrostatique de copolymères double-hydrophiles (Berret, Gérardin/Lacroix-Desmazes)
- Copolymères supramoléculaires (Woisel)

# Faits marquants récents (France)



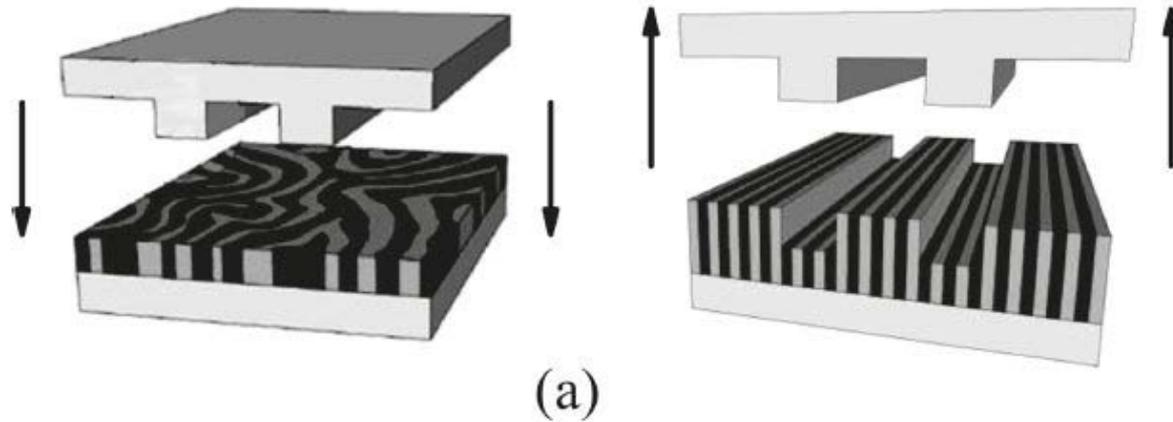
- Nanostructures (<10nm) pour lithographie (Hadziioannou, Borsali)



# Faits marquants récents (France)



- Directed assembly (P. Guenoun)

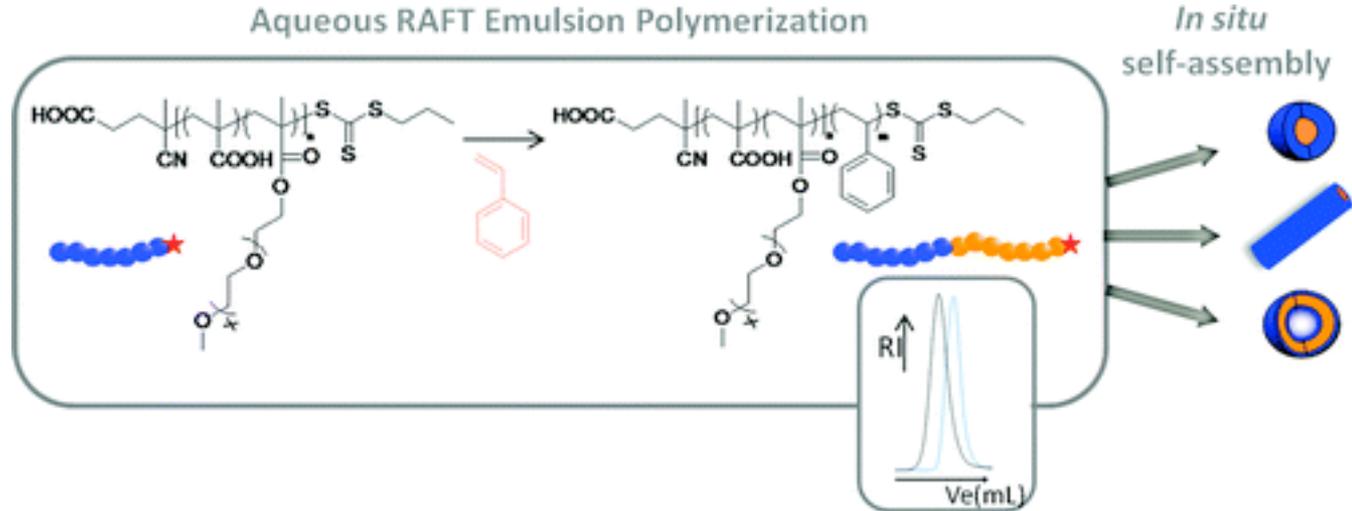


Macromolecules 2011, 44, 2206

# Faits marquants récents (France)



- Polymerization-induced self-assembly (B. Charleux)

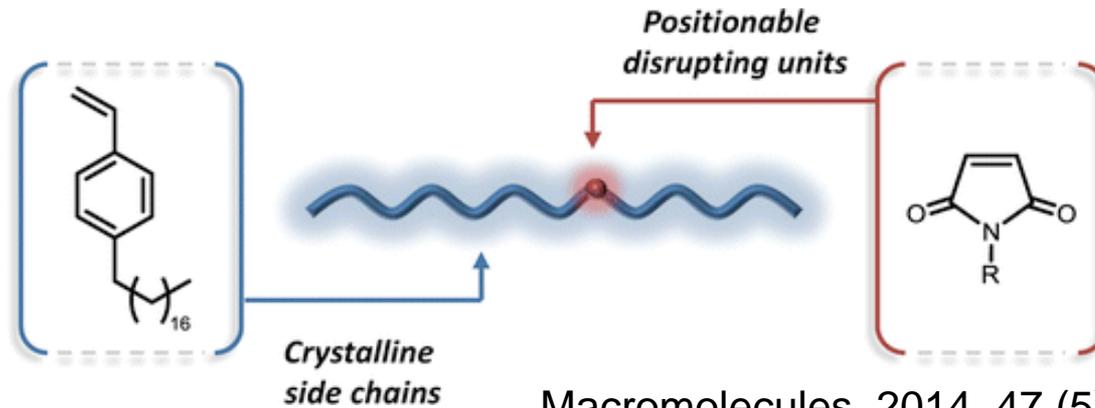


Macromolecules, 2011, 44 (11), pp 4149–4158

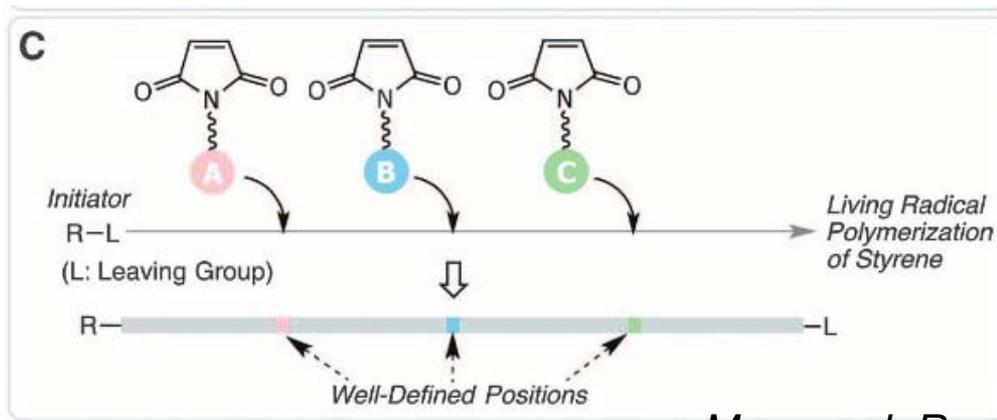
# Faits marquants récents (France)



- Sequence-controlled polymers (J.F. Lutz)



Macromol., 2014, 47 (5), pp 1570–1577

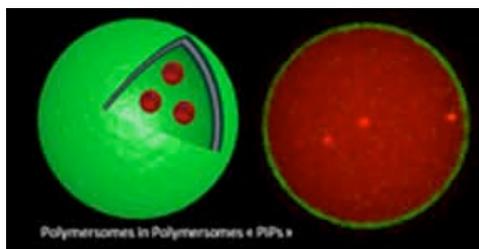


Macromol. Rapid Commun. 2011

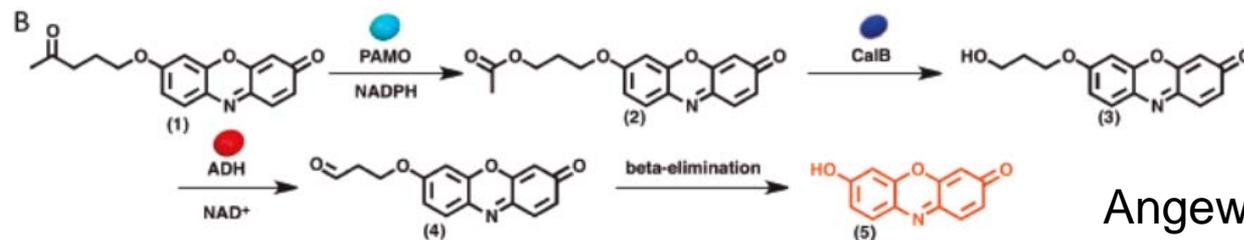
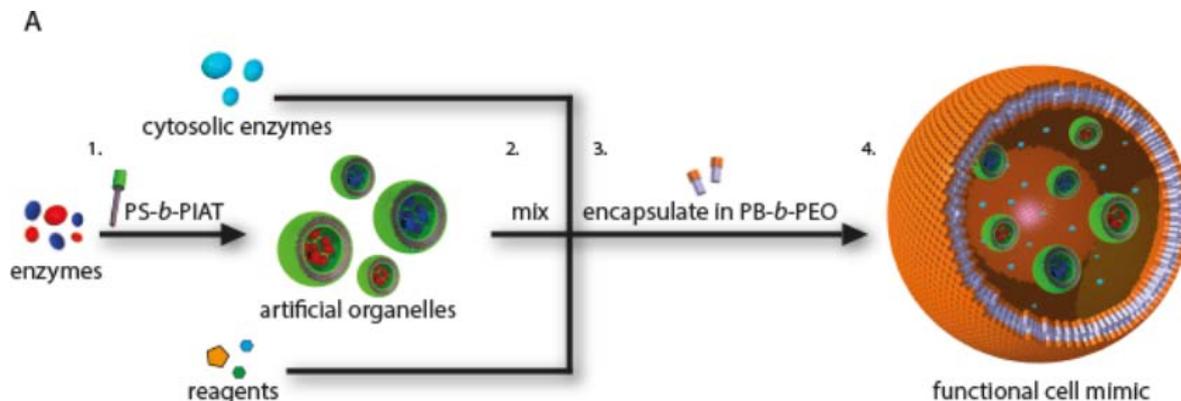
# Faits marquants récents (France)



- Multicompartimented polymersomes (Lecommandoux)



Angew. Chem. 51, 1173-1176 (2012)

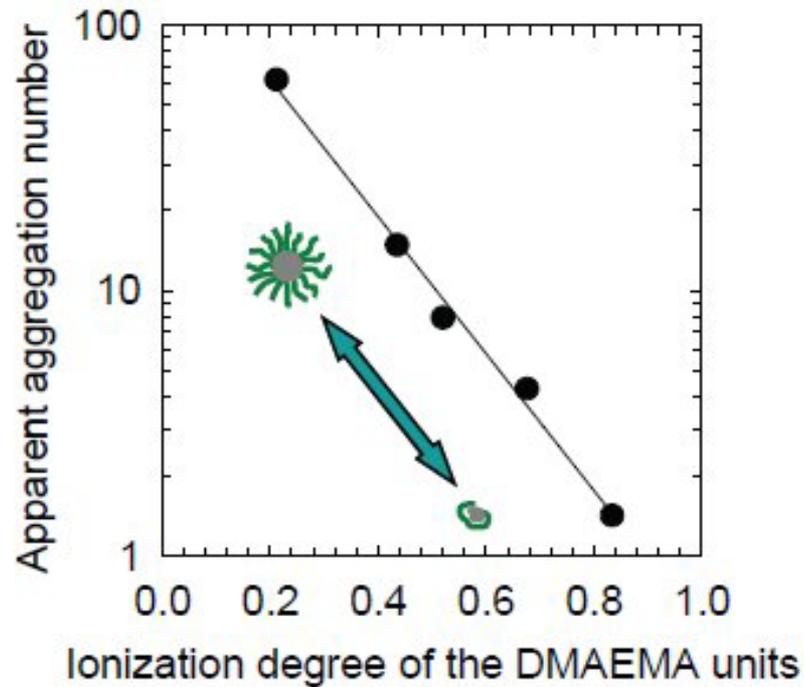


Angew. Chem. 53, 146 (2014)

# Faits marquants récents (France)



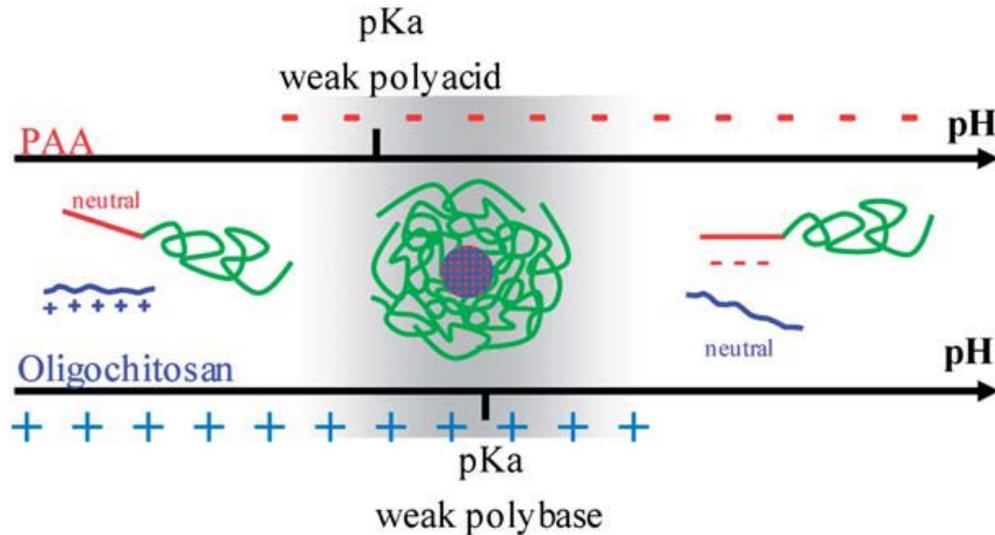
- Controlled dynamics in amphiphilic copolymers (Colombani/Chassenieux)



# Faits marquants récents (France)



- Assemblage électrostatique de copolymères double-hydrophiles (Berret, Gérardin/Lacroix-Desmazes)

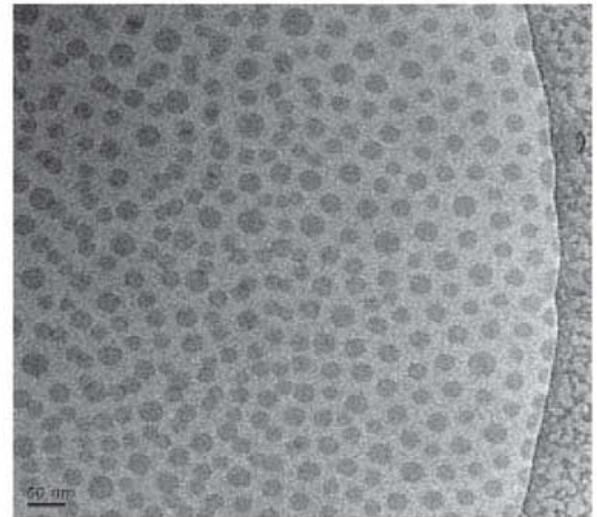
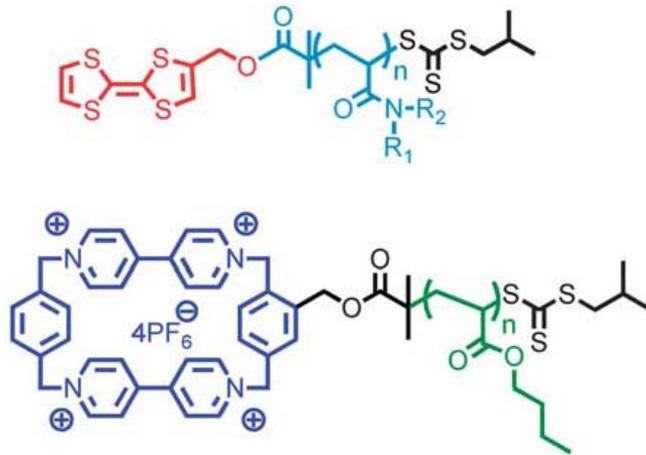


Soft Matter, 2011, 7, 5836–5846

# Faits marquants récents (France)



- Copolymères supramoléculaires (Woisel)



Polym.Chem., 2014, 5,1031

# Faits marquants récents (Etranger)

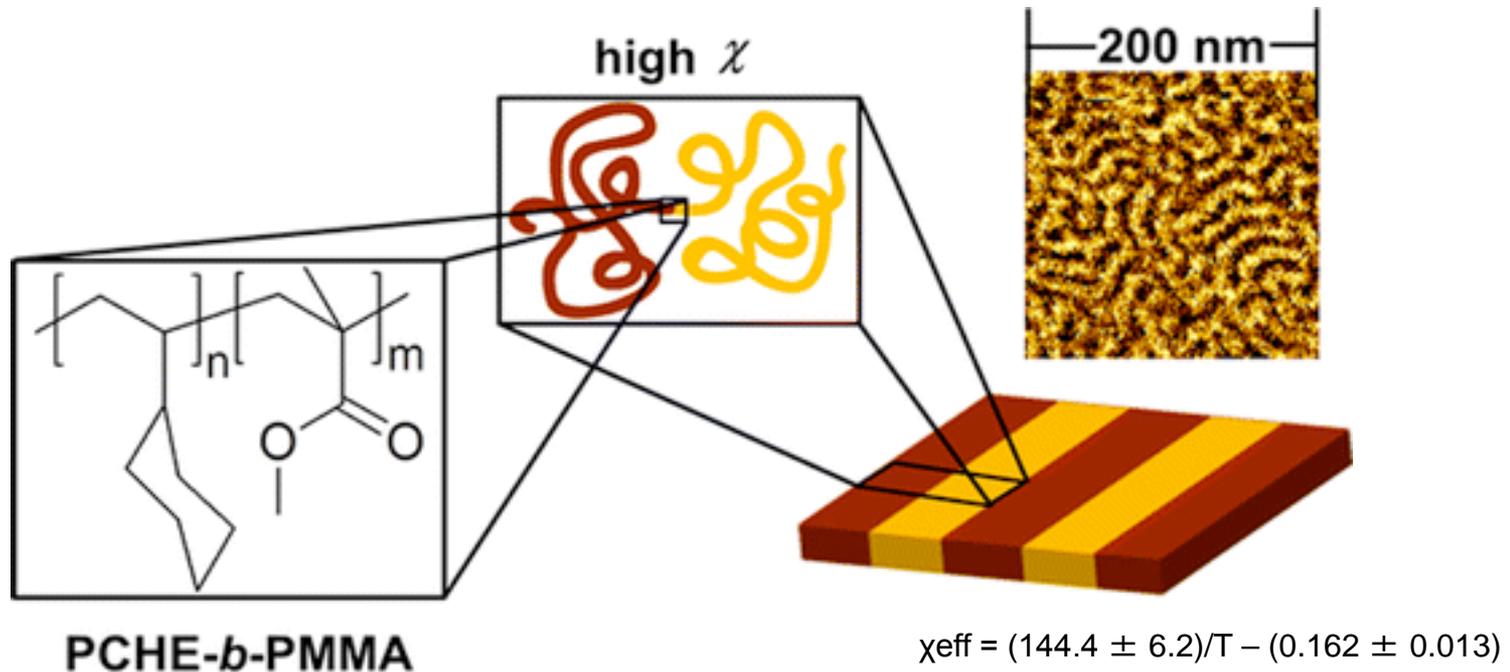


- Sub 5-nm domains (U. Minnesota)
- Metalblock copolymers (U. Bristol)
- Ion-containing copolymer membranes
- Protein-like polymers self-assembly (Chilkoti, Duke)
- Peptide-amphiphiles (Stupp, Chicago)
- Non-classical solvents, CO<sub>2</sub>, ionic liquids (Lodge)
- Polymersomes and microfluidics (Weitz, Harvard) + développement en France (Marseille)

# Faits marquants récents (Etranger)



- Sub 5-nm domains (Bates, Hillmyer, U. Minnesota)

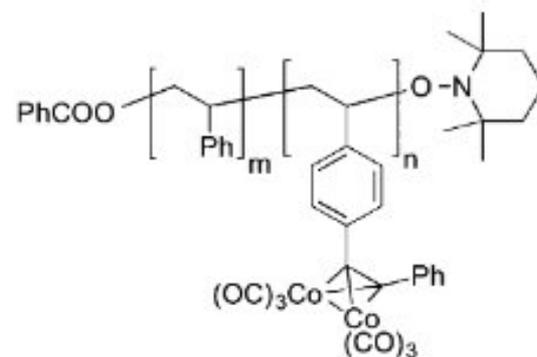
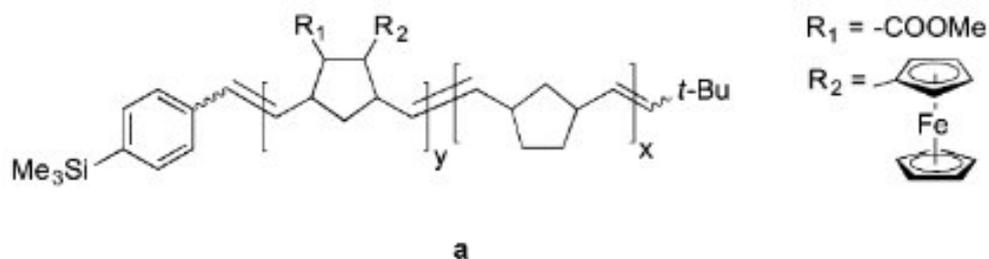


poly(cyclohexylethylene)-block-poly(methyl methacrylate)

# Faits marquants récents (Etranger)



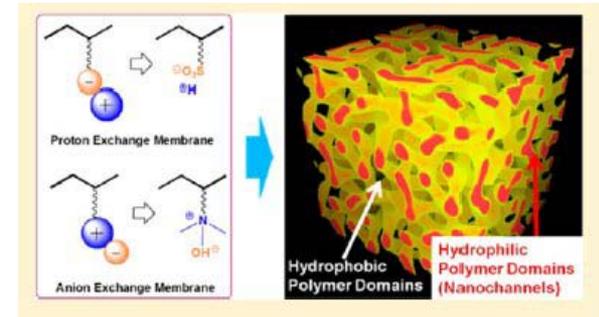
- Metalloblock copolymers (Ian Manners, U. Bristol)



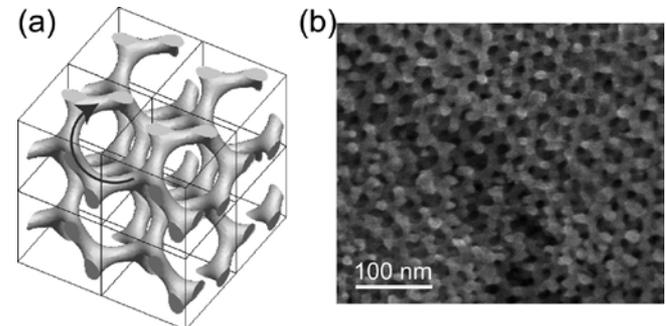
# Faits marquants récents (Etranger)

- Ion-containing copolymer membranes

Ion Transport by Nanochannels in Ion-Containing Aromatic Copolymers  
Nanwen Li, Michael D. Guiver  
Macromolecules 2014, 47, 2175–2198



- Bicontinuous metamaterials



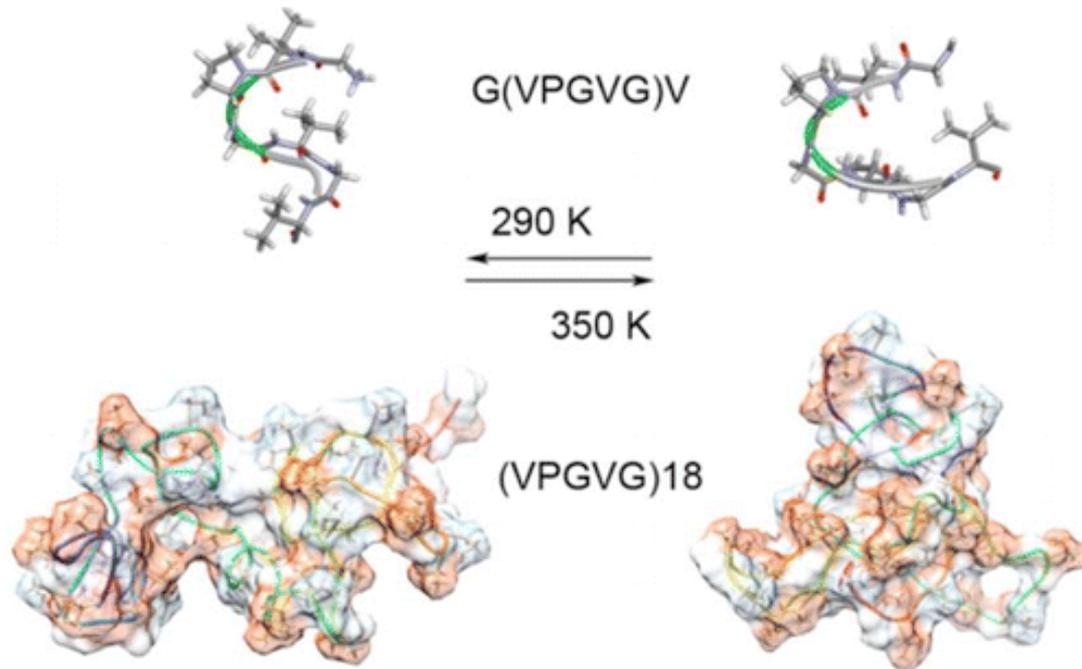
A 3D Optical Metamaterial Made by Self-Assembly  
Silvia Vignolini, ..., Ulrich Wiesner, Jeremy J. Baumberg, and Ullrich Steiner  
Adv. Mater. 2012, 24, OP23–OP27



# Faits marquants récents (Etranger)



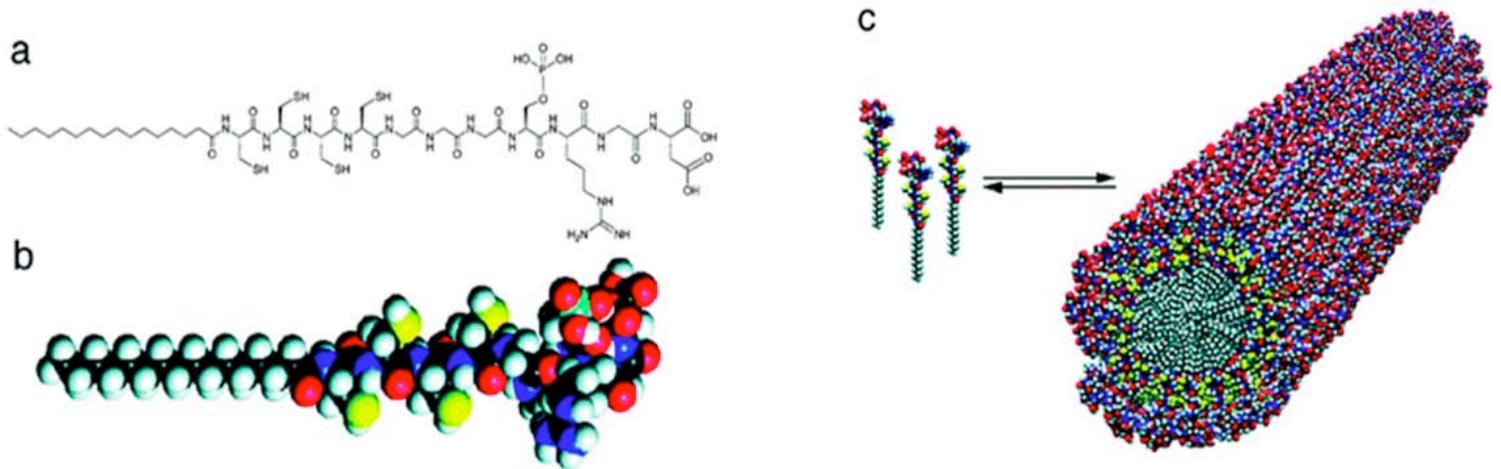
- Protein-like polymers self-assembly (Chilkoti, Duke)



# Faits marquants récents (Etranger)



- Peptide-amphiphiles (Stupp, Norhtwestern)

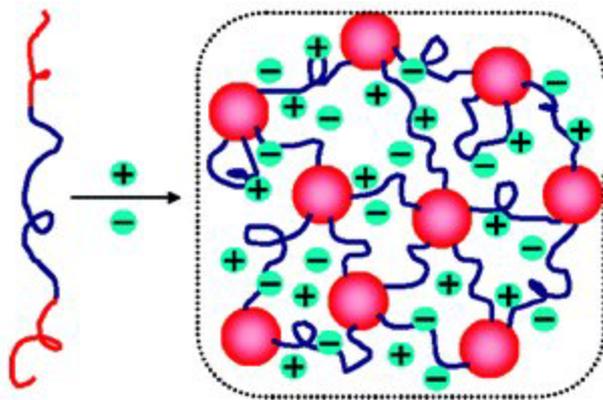


Chemical Reviews, 2008, 108 (11), 4776.

# Faits marquants récents (Etranger)



- Non-classical solvents, CO<sub>2</sub>, ionic liquids (Lodge, U. Minnesota)

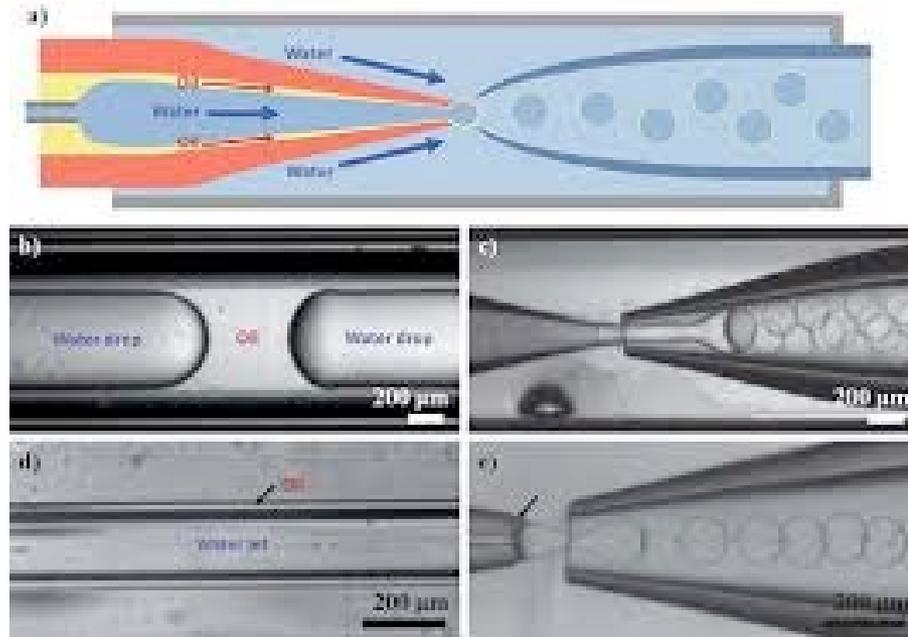


Macromolecules 2011, 44, 940

# Faits marquants récents (Etranger)



- Polymersomes and microfluidics (Weitz, Harvard) + développement en France (avec J. Bibette, Marseille)



# Point de vue sur la situation en France

- Analyse SWOT



## Forces

- Force historique en physique et chimie des polymères, en auto-assemblage (SMO)
- Force historique en synthèse de copo à blocs (radicalaire contrôlée)
- Au moins un laboratoire phare dans chaque champ d'application.

## Faiblesses

- Dispersion des forces
- Encore trop peu de laboratoires intègres les forces en chimie et physico-chimie
- Trop forte concentration des forces sur la chimie radicalaire

## Opportunités

- Apport de la fonctionnalité par la chimie
- développement de systèmes à très haute valeur ajoutée (électronique, optique, santé) = bottom-up

## Menaces

- Nécessité de programmes de recherche de long terme et multidisciplinaires

# Remarques (discussion)



- Le lien chimie – physique est indispensable, mais peut demander des ajustements
  - Les chimistes produisent de plus en plus de polymères élaborés présentant des propriétés d'auto-assemblage complexes et riches : multiblocs, gradients, polymères supramoléculaires, polymères peptidiques ou protéique, etc
  - Il y a encore beaucoup de physique intéressante, et d'applications potentielles avec les « simples » diblocs.
  - Les physico-chimistes et physiciens ont besoin de quantités conséquentes et de contrôle des paramètres moléculaires pour que leurs études aient du sens.
- On peut s'attendre à une importance croissante des simulations numériques, mais notre communauté n'a pas accès actuellement à des capacités de calcul assez développées et puissantes.