



Physico-chimie des polymères

C. Chassenieux, D. Hourdet, J. Jestin,

Avec la participation de :

F. Boulmedais, F. Gauffre, M. In, B. Jean,
J-F. Le Meins, T. Nicolai, M. Rawiso, C. Tribet



Introduction

- Une discipline explicitement indiquée sur les diplômes de doctorat,
- Une discipline présente dans tous les cursus d'enseignement des polymères
- une discipline purement académique dont on a fait le tour ?
- une discipline difficile à définir et à positionner !

Synthèse

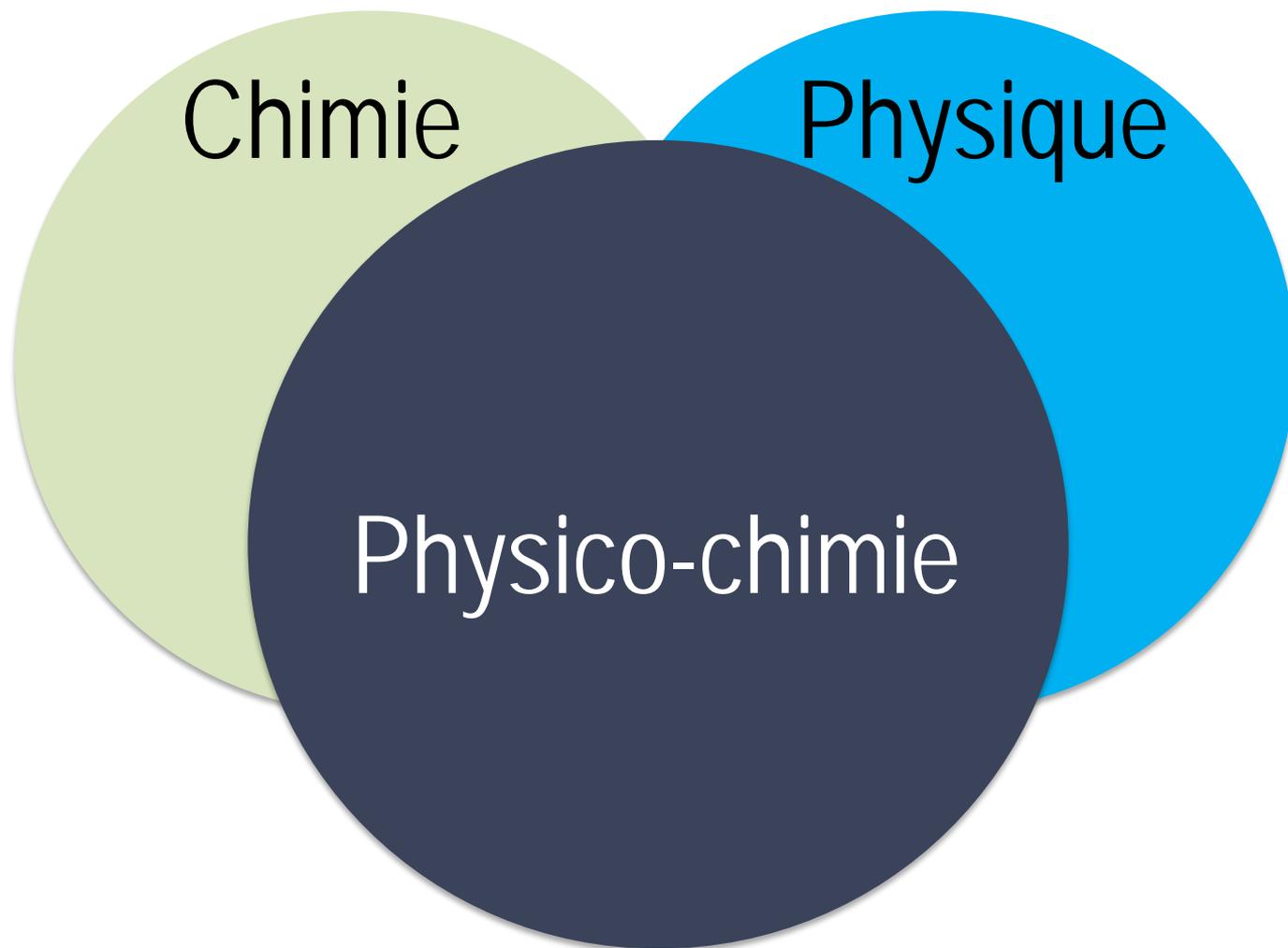
Physico-
chimie

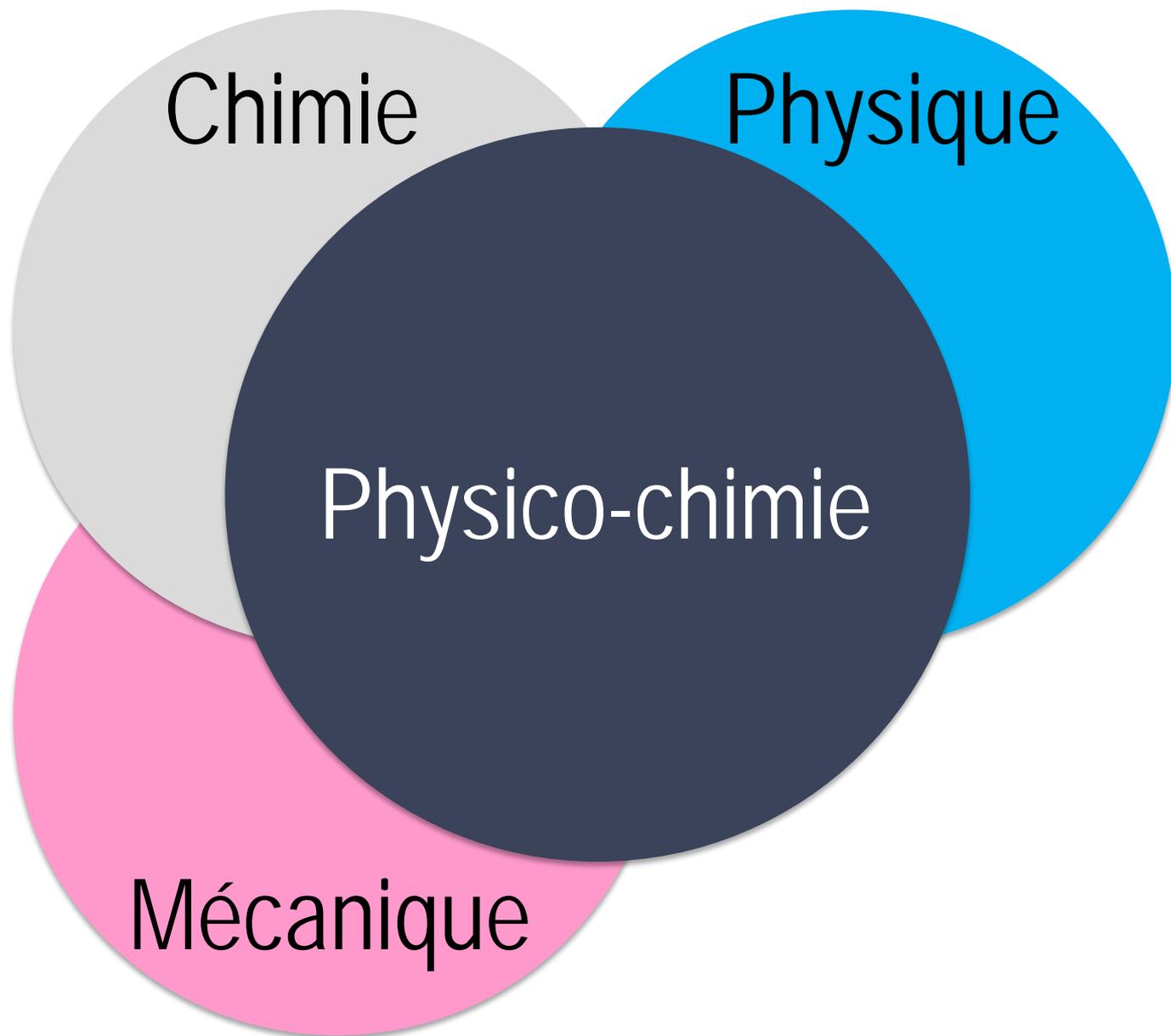
Matériaux





dépasser les frontières



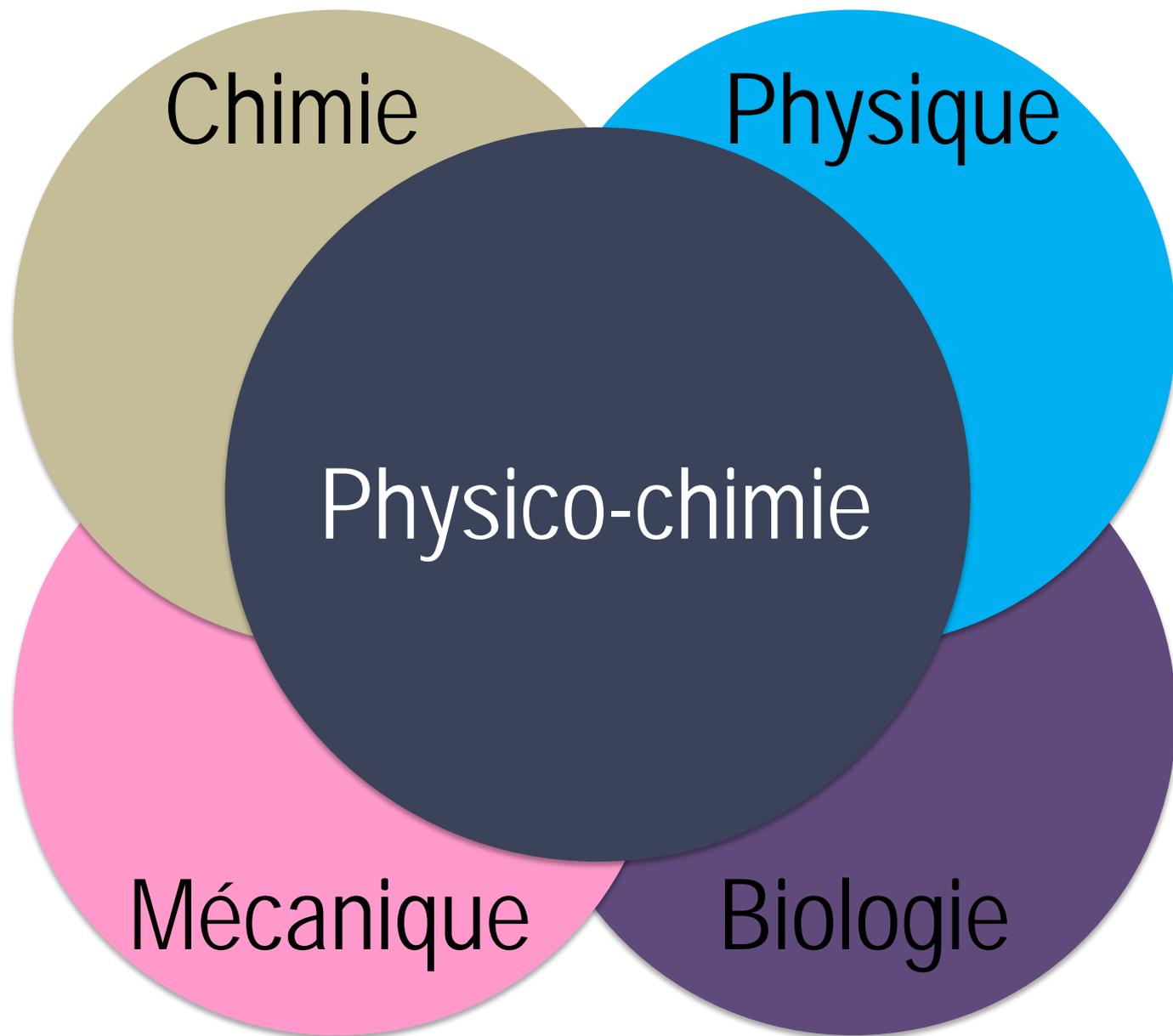


Chimie

Physique

Physico-chimie

Mécanique



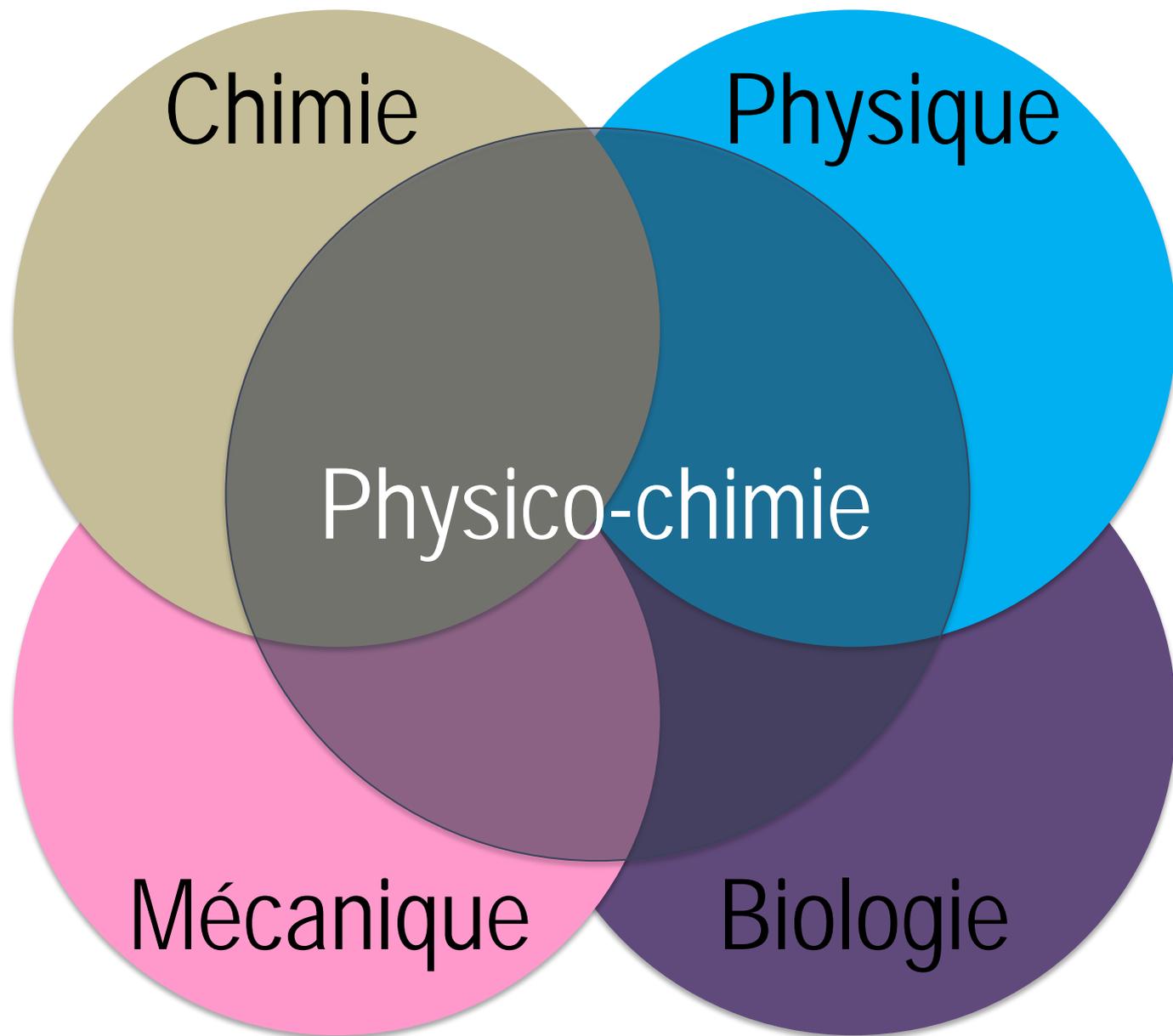
Chimie

Physique

Physico-chimie

Mécanique

Biologie



Historique



- Transdisciplinaire : chimie/physique/mécanique
- La physicochimie était incluse dans la physique
- Historiquement la séparation chimie/physicochimie était nette mais aujourd'hui c'est plus flou car la chimie fait évoluer de plus en plus ses objets d'étude vers la préparation de systèmes.
- Cloisonnement plus réel, au départ tirée par la physique mais aujourd'hui plus forte contribution de la chimie.

Historique



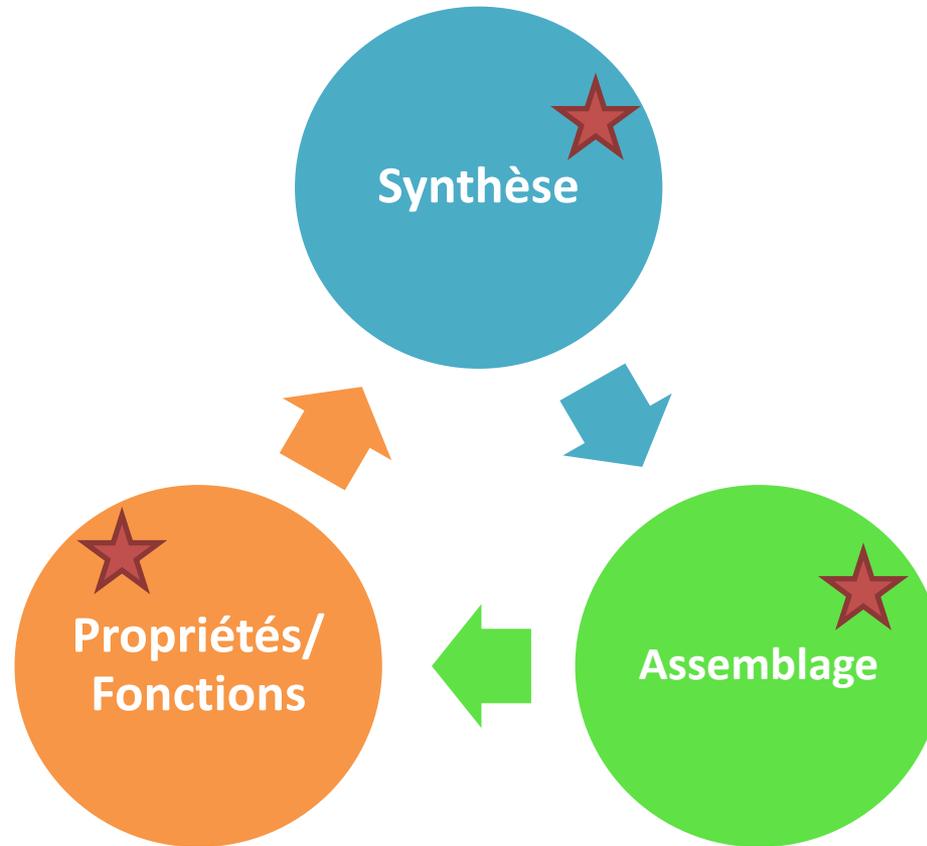
- Le nom « Physico-chimie » disparaît du nom des laboratoires au profit d'ingénierie (associée à la conception de systèmes : notions de synthèse et d'assemblage)

Définitions :



- La physico-chimie des polymères c'est :
 - **Caractériser** (nouvelles techniques, nouvelles méthodes, développements expérimentaux), à l'échelle de la macromolécule et à plus grande échelle,
 - **Appliquer des lois fondamentales de la physique** à des systèmes pratiques en prenant en compte leurs caractéristiques particulières,
 - **Générer/formuler des matériaux fonctionnels** en jouant sur les interactions entre ingrédients,
 - **Travailler dans le cadre de relations structure/propriétés** avec la possibilité de les moduler via la **synthèse**,
 - **Appliquer** cette démarche en surface et en volume,
 - **Proposer** des modèles pour l'étude des biomacromolécules.

Définitions :

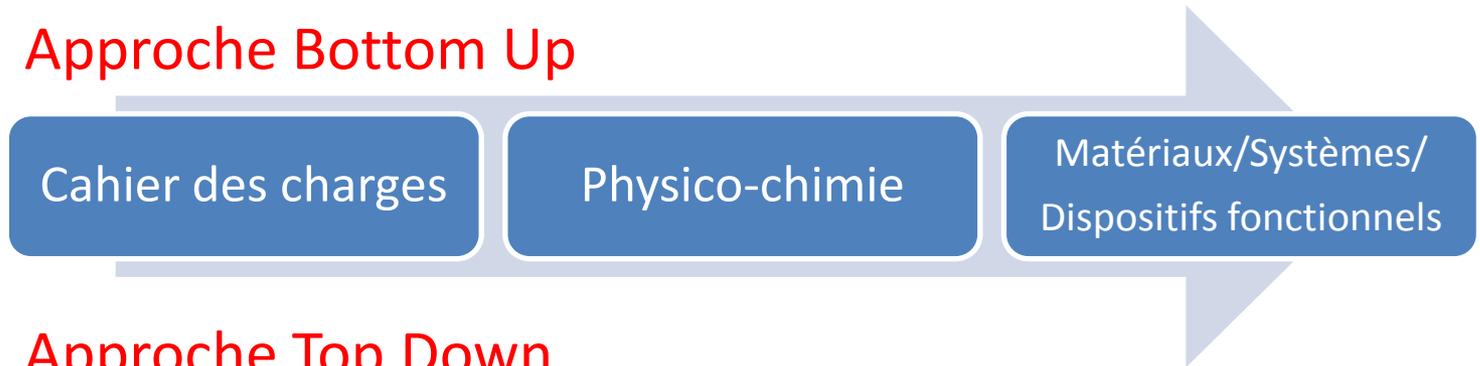


Etablir des relations structures/propriétés

Lier la propriété (physique, optique, mécanique, adhésive,...)
à la structure moléculaire (morphologie, interactions,...)



Approche Bottom Up

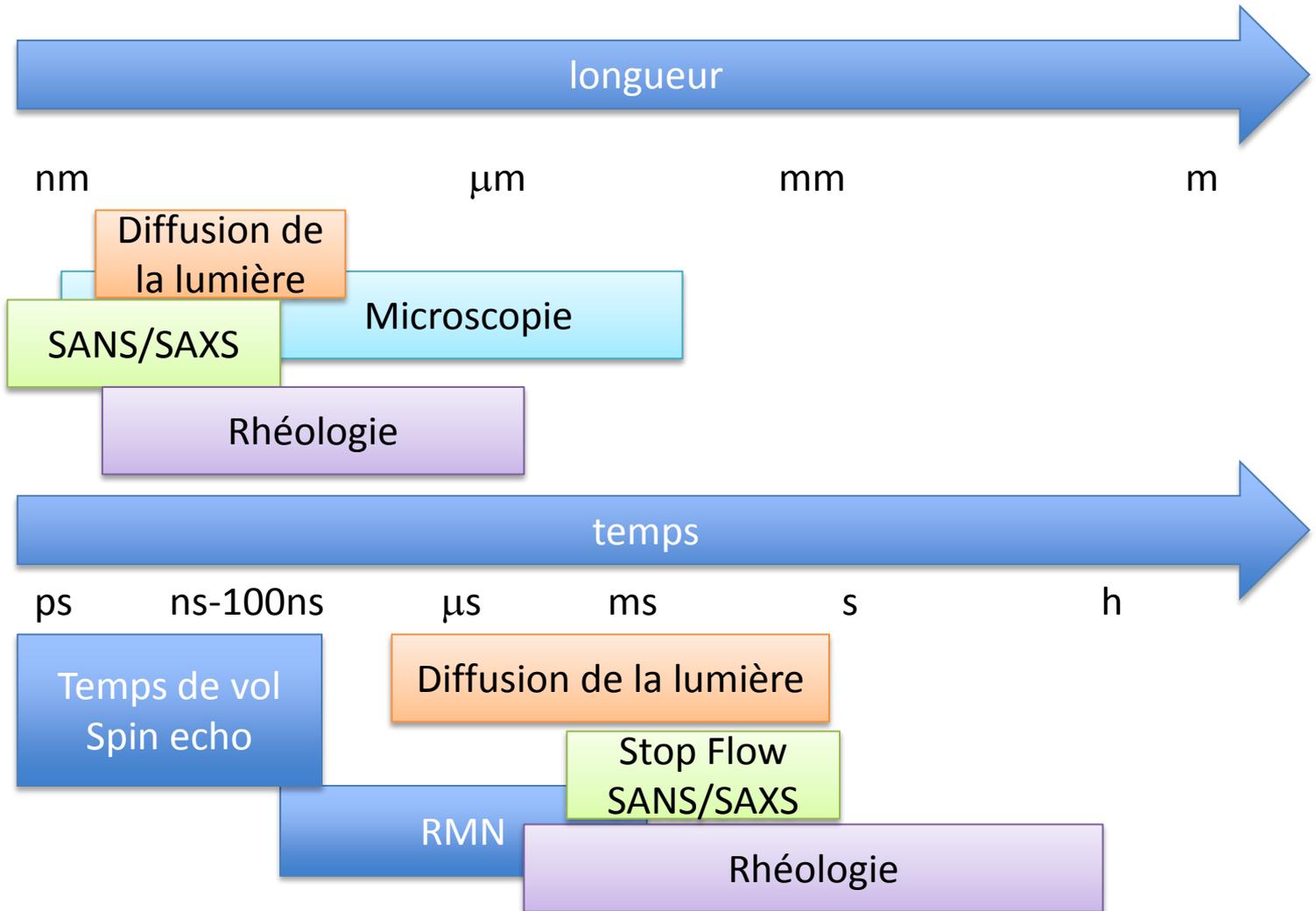


Approche Top Down



- Les donneurs d'ordre : académiques et industriels
- Nécessité d'une approche multi-échelle de temps et de dimension

Les échelles :



La boîte à outils historique :



Caractérisation

- Rhéologie
- Diffusion de rayonnement
- SEC
- Calorimétrie , analyse thermique: ITC, DSC, ATD
- Surface : Angle de contact, SPR, QCM
- Spectroscopie IR, Raman, RMN
- Microscopies

Concepts physiques

- Thermodynamique (Flory) et structuration
- Conformations en volume et aux interfaces
- Dynamique des chaînes (systèmes associatifs)
- Lois d'échelles
- Modèle DLVO

Chimie

- Synthèse macromoléculaire
- Modification chimique

Nécessité d'un cadre conceptuel renouvelé ?

La boîte à outils historique :



Interactions

- Liaisons H
- Liaisons dipolaires
- Interactions hydrophobes
- Liaisons ioniques
- Liaisons covalentes réversibles
- Déplétion
- Interactions hôte/invité

Paramètres de contrôle

- pH
- Température
- Solvant
- Force ionique
- Redox
- Lumière
- Champs électrique, magnétique
- Pression
- Compétiteurs

La boîte à outils historique

Très Grands Instruments



Surfaces/Interfaces :

- polymères adsorbés ou greffés sur des surfaces pour des propriétés macroscopiques (dispersion, floculation), multicouches, adhésion, mouillage, interdiffusion,
- membranes
- systèmes biomimétiques ou bio inspirés, cellulose, interaction protéine-surface

Volume :

- Auto-assemblages
- Polyélectrolytes
- Lois d'échelle
- Composites
- systèmes biomimétiques ou bio inspirés,

Les défis aujourd'hui ? caractérisation



- Démocratisation des outils d'analyse : €, utilisation facilitée, tout le monde fait de la physico-chimie ! **mais attention à en préserver les bons usages**
- Développement de nouvelles techniques :

A4F, couplages de chromatographies

**DWS,
microrhéologie**

**Spectro MaldiTOF
appliquée aux auto-
assemblages**

**Diffusion de la lumière en
milieu turbide**

**RMN
PGF, DOSY, solide**

Les défis aujourd'hui ? caractérisation



- Démocratisation des outils d'analyse : €, utilisation facilitée, tout le monde fait de la physico-chimie ! **mais attention à en préserver les bons usages**
- Développement de nouvelles techniques :

Microscopie :
CryoTEM, TEM, SEM, ET,
Tomographie
Confocale

**QCM couplée dissipation
Imagerie SPR**

Nouveaux TGI :
Flux +, résolution +, q+, Mesures in situ
Environnements particuliers
Imagerie neutronique

Les défis aujourd'hui ? caractérisation



- Démocratisation des outils d'analyse : €, utilisation facilitée, tout le monde fait de la physico-chimie ! **mais attention à en préserver les bons usages**
- Développement de nouvelles techniques :

Dynamique à l'échelle de la molécule (AFM, spectroscopie de force,...)

Caractérisation en ligne

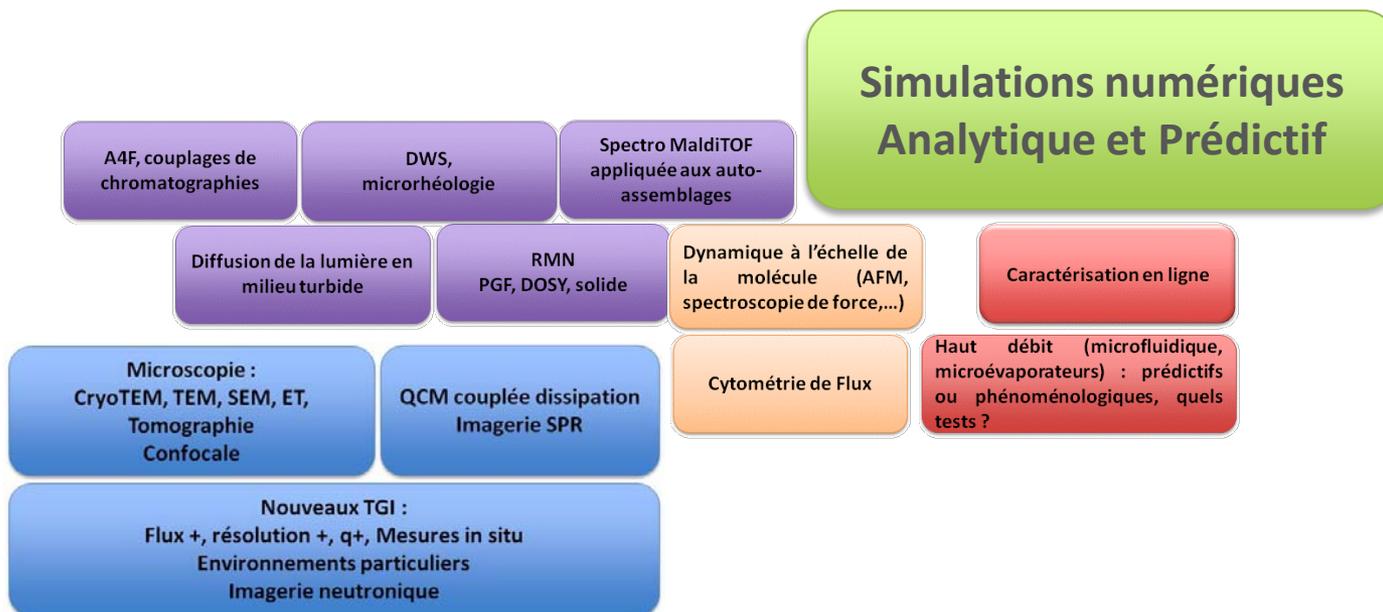
Cytométrie de Flux

Haut débit (microfluidique, microévaporateurs) : prédictifs ou phénoménologiques, quels tests ?

Les défis aujourd'hui ? caractérisation



- Démocratisation des outils d'analyse : €, utilisation facilitée, tout le monde fait de la physico-chimie ! **mais attention à en préserver les bons usages**
- Développement de nouvelles techniques :



Les défis aujourd'hui ?

Elaboration de mtx fonctionnels



- **pour de nouveaux champs d'application** : médecine ou agroalimentaire par exemple où le nombre et la nature des ingrédients sont restreints.
- **pour de nouveaux ingrédients et conditions d'usage** (liquides ioniques, fluides supercritiques, solvants verts, ingrédients biosourcés, ingrédients recyclés, ...)
- **pour accompagner la disparition d'ingrédients historiques** (REACH, biosourcés)
- **pour de nouvelles propriétés**
 - Auto-assemblage,
 - Contrôle de la réversibilité, contrôle de la dynamique, hystérèse,
 - Systèmes polymères/particules, hybrides organique/inorganique,
 - Multicouche, IPEC,
 - Biomimétisme,
 - « Matière active » (systèmes auto-propulsés...)Exemples : Vitrimères, systèmes auto-cicatrisants

Les défis aujourd'hui ?

Elaboration de mtx fonctionnels



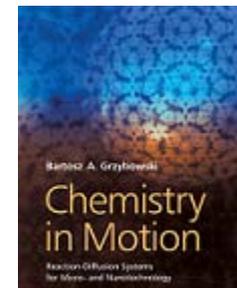
- Une nouvelle thermodynamique : liquides ioniques et paramètres de solubilité ?
- Des problèmes à plusieurs paramètres, des systèmes pluri-fonctionnels (multiSMART) et pluricomposants...
- Des systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique et où le procédé de fabrication est déterminant :
 - Micelles de copolymères à blocs (PISA, dialyse)
 - Complexes IPEC, coacervats,
 - Hybrides polymères/particules obtenus par des transitions de dessalage ou des dialyses,
 - Emulsions, Mousses, Multicouches,
 - Assemblages dirigés (induits par des champs extérieurs)

Les défis aujourd'hui ?

Elaboration de mtx fonctionnels:



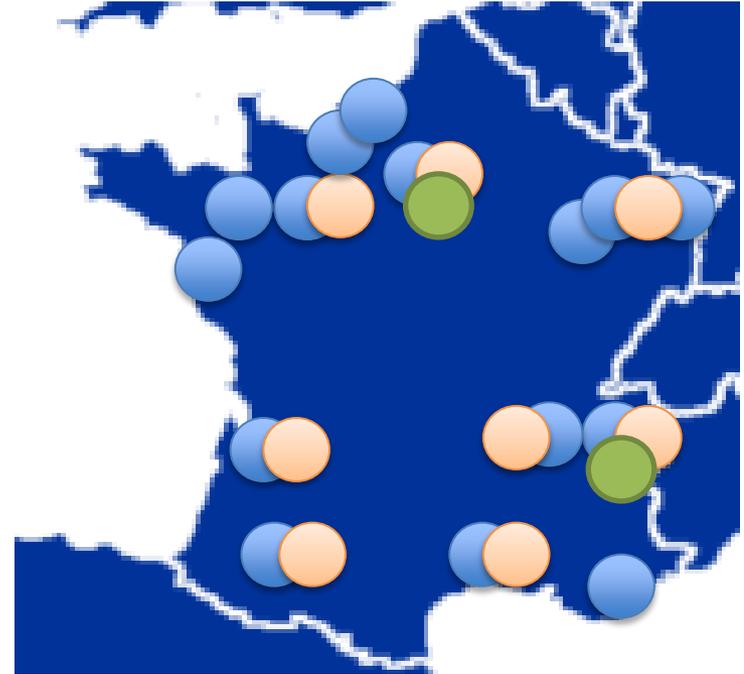
- compréhension des mécanismes de synthèses contrôlées
- Systèmes dirigés (déformation, écoulement, réaction, etc)
- Systèmes à patches
- Polymères branchés, anneaux, peigne
- systèmes stimulables "bistables"
 - maintien cinétique (Bartosz Grzybowski)
 - métastabilité maîtrisée (couches omniphobiques de Sergyi Minko).
- couplages diffusifs et polymérisation (propriétés de réseaux d'actine et/ou tubuline à la MacKintosh)
- Caractérisation de macromolécule unique (Bockelmann, Auvray,...)



Les forces nationales



Rhéologie et DDL (bleu et rouge)
TGI (vert)



Les forces nationales



- **biosourcés** : INRA, AgroParisTech, CERMAV, Le Mans, Simm et MMC-ESPCI, Rouen, Nancy, IPREM, LCPO, IMP, Reims-ICMR
- **Polymères/particules** : Toulouse, Montpellier, Paris7-Diderot, ESPCI, CRPP, Rennes, Lyon (IMP, C2P2), ICMCB, CERMAV, Paris6-Phenix, Bordeaux-LCPO, Paris7-MS
- **Multicouches et IPEC**: ICS, CERMAV, Minatec, ICG Montpellier, LLB
- **Supra** : ICMP, MSC, ICS
- **Polyélectrolyte** : ICS, Simm, LLB

Les compétiteurs européens



Lund, Uppsala
Lindman, Picullel,
Schutzenberger

Aalto Univ.

Hamley
Sokhorukov
Eastoe

Wageningen (Cohen Stuart)
Nizo, Vansco

Moya

Berlin Gradzielski
Muller, Mohwald, Julich, Förster

Freiburg Adolph
Merkle Inst.
Basel Meier

Tsitsilianis
Vlassopoulos

statistiques-mondiales.com

Les compétiteurs internationaux



- Lodge (Minnesota),
- Colby (Penn State),
- Kumar (Columbia)
- Benicewicz (RPI)
- M. Winnik, F. Winnik (Canada)
- Gong, Osada (Japon)

Les thématiques phares actuelles



- **Thématiques bien installées**
- Multicouches de polyélectrolytes et polyélectrolytes en volume
- Hydrogels doubles, triples réseaux IPN... (injectables, biomatériaux,...)
- Nanostructuration: BCP, latex janus
- Hybrides et Nanohybrides
- Biomimétisme (changement de structure, chiralité, polymersomes...)

Les thématiques phares actuelles

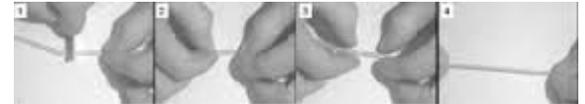
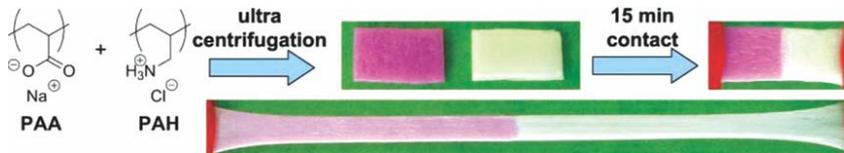


- **Thématiques en émergence / tendances**
- Matériaux répondants à des stimuli extérieurs (changement de couleurs ou de propriétés mécaniques ayant une réponse chimique/biologique),
- Matière active, liens dynamiques,
- Outils macromoléculaires pour la microfluidique: polymères et gels aux interfaces (vannes thermo- ou x-stimulables),
- couplage de dynamiques réactionnelles et d'autoassemblage,

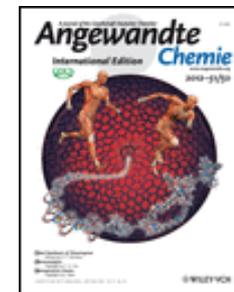
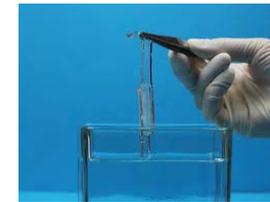
Faits marquants récents (France)



- Les matériaux auto-cicatrisants : en volume et en surface (ESPCI-ICS)



- Les hydrogels/particules (ESPCI)
- Les multicouches comme morphogènes synthétiques (ICS)
- Le couplage de moteurs moléculaires dans des gels (ICS)



La physicochimie peut aussi inspirer la biologie : physico-inspiration ?



- Emulsions eau dans eau comme modèle de cellules.

« Bioreactor droplets from liposome-stabilized all-aqueous emulsions »

Dewey et al. Nature Com 2014.

Point de vue sur la situation en France



Forces	Faiblesses
<ul style="list-style-type: none">-TGI- soutien industriel fort- enseignement	<ul style="list-style-type: none">-petites équipes peu fédérées-balkanisation des savoir-faire- Interfaces (chimie, biologie)
Opportunités	Menaces
<ul style="list-style-type: none">- Reach-Interfaces académiques (chimie, biologie)-Interfaces industrielles-Agro-alimentaire	<ul style="list-style-type: none">-Mauvaise estime de soi