

Quoi de neuf à l'ICS ?



Institut Charles Sadron
CNRS UPR 22
23 rue du Loess
67034 Strasbourg Cedex

Sommaire

Soutenances de thèses 1
Séminaires mi-parcours 1
Journée MICA 1

Anne Rubin, Jeune Maître
de Conférences à l'ICS 2
Iulia Konko et les Poly-
électrolytes complexes 2

L'ICS accueille trois
enseignants chercheurs
de l'ECPM 3

Alexandra Arranja et les
véhicules thérapeutiques
auto-assemblés 3

Dominique Collin et la
Rhéologie 4

Editorial du Directeur :

La mise en place de la ZRR s'est faite sans problème ni "déchirement" majeur. Avec le recul nous voyons que le feu vert du fonctionnaire-défense est le plus souvent obtenu au bout de 20 à 45 jours selon le degré de sensibilité du pays d'origine des requérants. Les badges ont été mis en place et bien acceptés par l'ensemble du personnel. Un point plus complet sera fait dans un prochain numéro. Ce numéro nous présente les travaux de thésardes (I. Konko et A. Arranja), de permanents, A. Rubin sur ses études mécaniques sur les surfaces de polymères et D. Collin sur la rhéologie qu'il développe à l'ICS. Un article est consacré à nos collègues de l'ECPM qui nous ont rejoints récemment.

Bonne lecture !

J.-M. Guenet

Vie du laboratoire : Soutenances de thèses



Rémi Mérindol (22 septembre 2014)
Layer-by-Layer assembly of strong bio-
inspired nanocomposites.
Directeurs: Gero Decher & Olivier Félix



Johann Longo (25 septembre 2014)
Design of biomechanocatalytic
surfaces : Modulations of enzymatic
activity through macromolecular
conformational changes.
Directeur : Pr Pierre Schaaf.



Lydie Séon (30 septembre 2014)
Polymer multilayers : fundamental
aspects and application for
biomaterials. Directeurs : Fouzia
Boulmedais & Jean-Claude Voegel.



Alexandre Dochter (23 septembre
2014) Auto-construction de films de
polymères via un morphogène
généralisé par électrochimie.
Directeur : Pierre Schaaf



Nathalie Baradel (24 septembre
2014) Synthèse de macromolécules
à microstructures contrôlées :
Régulation des séquences de
monomères dans des copoly-
mérisations radicalaires en chaîne.
Directeur: Jean-François LUTZ



Eric Lutz (15 octobre 2014)
Amphiphiles covalents dynamiques
pour le relargage contrôlé de
molécules volatiles bioactives.
Directeur: Nicolas Giuseppone

Séminaires mi-parcours des doctorants (suite)



Laurence Jennings
Poly(styrene-b-ethylene oxide)
micelles for targeted radio nuclide
therapy
Directeur : François Schosseler



Xiaofeng Lin
Layer-by-layer assembled and carbon
nanotube reinforced functional
coatings for membrane nanofiltration
Directeur : Gero Decher



Paul Rouster
The role of the starting surface on
Layer-by-Layer assembly
Directeur : Gero Decher.



Marek Twardoch
Layer-by-Layer Assembly of TiO₂
nanoparticles for Catalytical
Applications
Directeur : Gero Decher



Hebing Hu
Alignment of silver nanowires on
large surfaces
Directeurs: Gero Decher et
Matthias Pauly



Matériaux du Futur



Comité de rédaction :

Léa KOCH
Monique WEHR
Philippe CHOFFEL
Jean-Michel GUENET



Journée MICA « Matériaux du Futur » à l'ICS le 29 septembre 2014

L'Institut Carnot MICA a organisé à l'amphithéâtre de l'ICS une **Journée « Matériaux du Futur »** le 29 septembre 2014
Programme (Détails sur [Site Web](#))

9h **L'Institut MICA : un accélérateur d'innovation** (C. Vix-Guterl, directrice de MICA)
9h30 **MICA pour le transport, faire face aux enjeux de demain** (C. Gauthier, J.P. Chambard, J. Lalevée)

Didier Lang Groupe AIRBUS : Tendances futures pour les structures aéronautiques et spatiales.

10h45 **Table-Ronde : Les enjeux et l'impact de l'Institut Carnot sur le territoire**

11h45 **MICA pour un bâtiment économe et durable** (M.F. Vallat, S. Le Calvé, S. England)

12h15 Déjeuner

13h45 : **Rémi Perrin, SOPREMA** : Les défis des matériaux de construction

14h30 **MICA pour la santé, les solutions les plus innovantes** (Ph. Lavalley, O. Etienne, D. Boisselier, F. Boulmedais)

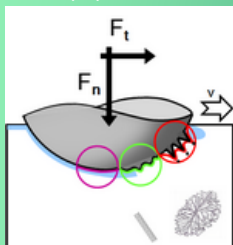
Stéphane Auguste, Laboratoires URGO : Polymères dans les dispositifs médicaux : Aspects scientifiques et réglementaires
15h45 Pause Café

16h **Yvon Le Maho**, Académicien des Sciences : Matériaux innovants et capteurs pour l'étude des animaux dans le milieu naturel

16h45 **MICA, porteur de solutions aux enjeux technologiques de demain** (C. Vix Guterl, A. Duprey)

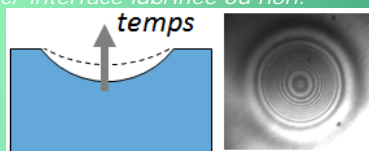


Anne Rubin

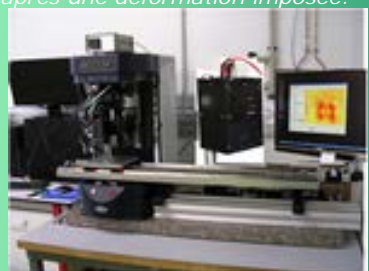
Maître de Conférences
(équipe PMTP)

Confinement fort d'un polymère par une bille rigide - 3 niveaux d'analyse du cisaillement :

a/ nanorugosité de la bille ;
b/ microstructure du matériau ;
c/ interface lubrifiée ou non.



Surface d'un matériau qui reprend progressivement sa forme initiale après une déformation imposée.



Le nouveau montage macro-indentation / macro-rayure dédié aux polymères non transparents (partenariat CRITT Holo3).



Iulia Konko

Doctorante de l'Equipe PECSAT
(Directeur Michel Rawiso)

Photo de PEC dans la région biphasique, très agrégé avec surnageant transparent et floccs précipités denses.

Interview d'une jeune enseignante-chercheuse : Anne Rubin

Anne Rubin est originaire de Rennes. Diplômée de l'Ecole d'Ingénieurs des Arts et Métiers en 2001, elle a obtenu un DEA « Surfaces et Interfaces » à Paris en 2002. Puis elle a entrepris une thèse en Electrochimie à Paris sous la responsabilité de Minh-Chau Pham et Hubert Perrot sur « **l'étude des interactions ADN-polymère conducteur par couplage de techniques électrochimiques et acoustiques** » qu'elle a soutenue en juin 2006. Ensuite, elle a effectué deux post-docs :

-en 2006 à l'Université de Dijon sur une étude électrochimique de la délamination d'un polymère déposé sur un métal,

-en 2008 au CEA de Saclay sur une étude de faisabilité de micro-capteurs implantables souples, en polymère, dédiés à l'imagerie IRM. Elle est arrivée à l'ICS en septembre 2009 sur un poste de Maître de Conférences de l'UFR de Physique et Ingénierie, dans l'équipe Physique, Mécanique et Tribologie des Polymères de Christian Gauthier. Son activité d'enseignement concerne les Mathématiques appliquées à la Physique, les Matériaux et la Physique des Surfaces.

Quel est ton sujet de recherche à l'ICS ?

Anne : A mon arrivée, j'ai commencé par me réappropriier les connaissances et compétences expérimentales de l'équipe sur les polymères. Actuellement mes activités de recherche se concentrent sur le **cisaillement et la viscoélasticité de surfaces polymères en confinement fort**, c'est à dire en chargeant une bille rigide perpendiculaire à la surface.

Peux-tu nous expliquer tes recherches sur le cisaillement ?

Anne : Le **cisaillement est l'effet de déformation produit sur une surface par un frottement tangentiel**. C'est le résultat du mouvement de la bille sur la surface. Nous obtenons cette grandeur expérimentalement sur le désormais classique montage de l'équipe, le Micro-Visio-Scratch (MVS). Pour comprendre ce qui se passe pendant le cisaillement dans la zone confinée à l'interface bille/surface il y a trois façons de jouer sur les paramètres : **imposer des nano-rugosités sur la bille, changer la microstructure du matériau ou lubrifier l'interface**. L'objectif est de traiter d'abord les trois séparément, puis à terme de les combiner. Pour l'interface lubrifiée, un financement PMNA (2011) a permis de coupler un de nos montages MVS avec la manip laser de Thierry Charitat.

Anne Rubin

Iulia Konko et les complexes de polyélectrolytes

Le domaine d'application des complexes de polyélectrolytes (PECs) est large : membranes à propriétés particulières, micro-encapsulation, matériaux biocompatibles... La compréhension du mécanisme d'auto-assemblage et la connaissance de leur structure en solution dans l'eau sont essentielles pour contrôler et prédire les propriétés de ces complexes.

L'interaction électrostatique entre des polyélectrolytes de charges opposées conduit le plus souvent à une agrégation spontanée et à une séparation de phases.

Les PECs que Iulia étudie sont constitués d'un polyanion, le polystyrène sulfonate (PSS) et d'un polycation, le polychlorure de diallyldiméthylammonium (PDADMA). La présence de sel ajouté dans l'eau modifie l'agrégation par effet d'écran électrostatique. À une concentration $>0,05 \text{ mol/L}$, des domaines biphasiques présentant une forte agrégation ont été observés.

Li Fu étudie pour sa thèse l'effet d'une couche ultra-mince de lubrifiant sur le cisaillement avec ce montage spécifique. Pour changer la microstructure du matériau on peut par exemple insérer des particules à base de graphène dans du plexiglas pour en modifier les propriétés de rigidité : c'est un des objectifs du travail de thèse d'Ammar Al-Kawaz. Les industriels développent aussi de nouvelles structures : par exemple Arkema nous avait demandé de tester en cisaillement leur nouveau polymère nanostructuré qui sert de vitrage pour un quadricycle à propulsion électrique commercialisé actuellement.

Peux-tu nous expliquer l'étude de la viscoélasticité ?

Anne : La **viscoélasticité est la capacité d'un matériau, soumis à une faible déformation, à reprendre sa forme initiale avec le temps**. Nous travaillons avec un montage adapté du MVS mais les analyses sont limitées à des matériaux transparents. **Un nouveau montage "macro-indentation / macro-rayure"** va nous permettre de transférer ces connaissances de l'équipe vers les matériaux non-transparents. C'est en partie le travail de thèse de Nan Yi, financée par le DPI (Dutch Polymer Institute) et en collaboration avec Thierry Roland, dont un des buts est d'étudier le cisaillement et la viscoélasticité des polymères semi-cristallins. C'est un point qui intéresse les industriels comme par exemple SKF qui vend des bagues de roulement en polymères sur lesquelles roulent par intermittence des billes rigides. Une autre façon d'étudier le confinement est de confiner géométriquement un polymère sur une de ses dimensions : ce sont des films ultra-minces ($\sim 100 \text{ nm}$ - mille fois moins épais qu'une feuille de papier). Pierre Chapuis, qui commence sa thèse (IRTG), va étudier la viscoélasticité de tels films en suivant l'évolution de nano-bulles au cours du temps.

Tu as obtenu un financement MICA ?

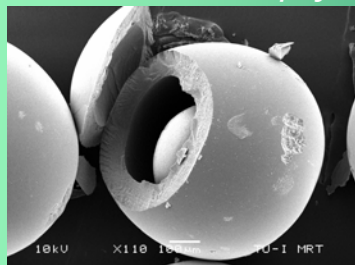
Anne : Oui, il s'agit du **Projet MARMA** (Méthodologie d'Analyse des Revêtements Autocicatrisants) porté par le **CRITT Holo3**, spécialiste en métrologie optique. Ce projet démarrera en janvier 2015 avec le recrutement d'un ingénieur qui travaillera justement avec Nan sur le nouveau montage.

La structure des PECs de chacune des phases a été étudiée par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles. Leur formation semble se réaliser en deux étapes. Des complexes primaires quasi-sphériques, chargés négativement et polydisperses en taille et en forme sont formés. Leur rayon moyen ne dépend ni de la concentration en poynons, ni de la présence d'un sel ajouté dans l'eau.

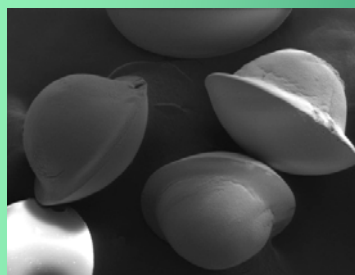
Puis, a lieu une agrégation secondaire des complexes primaires via des brins de PSS. Des agrégats denses ("flocs") forment des phases séparées. En présence de sel, l'interaction électrostatique étant affaiblie, le système est plus proche de l'état d'équilibre thermodynamique et les complexes ont une structure fractale. A une concentration $<0,05 \text{ mol/L}$ des coacervats sont observés et seront étudiés ultérieurement.



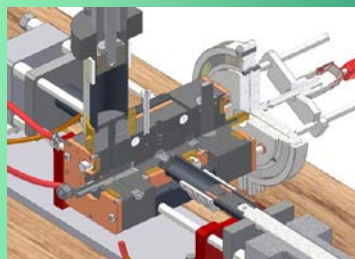
Christophe Serra, René Muller et Michel Bouquey



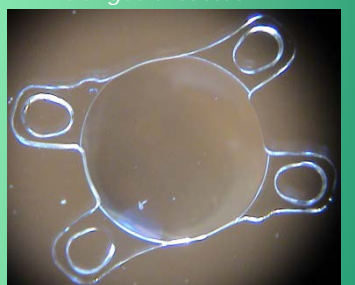
Microparticules de polymère cœur-écorce



Microparticules de polymère Janus



Mélangeur/réacteur RMX



Lentille intraoculaire



Alexandra Arranja
Doctorante dans l'équipe
PECMAT

L'ICS accueille 3 chercheurs et enseignants chercheurs de l'ECPM

Christophe Serra, René Muller et Michel Bouquey ont rejoint l'ICS avec 5 doctorants et deux post-doctorants. Ils renforceront les équipes de Jean-François Lutz et Christian Gauthier.

Christophe Serra est diplômé de l'ENSIC de Nancy et a soutenu sa thèse en Génie des Procédés à Toulouse en 1996 sur les procédés de séparations membranaires.

Depuis 1998, il enseigne le génie chimique à l'ECPM où il a été nommé Professeur en 2010.

Ses recherches concernent le développement de nouveaux procédés microfluidiques permettant une synthèse continue et intensifiée de polymères aux caractéristiques mieux contrôlées.

Ces procédés sont utilisés pour la synthèse -de (co)polymères d'architectures contrôlées (hyperbranchés, diblocs...),

-et de nano- et microparticules polymères fonctionnelles (libération de principes actifs et capteurs) de morphologies complexes (particules Janus, particules cœur-écorce).

Par exemple des microparticules polymères de morphologie Janus ont permis la libération simultanée et contrôlée de deux médicaments incompatibles, un anti inflammatoire et un réducteur d'acidité.

A l'ICS, il va poursuivre ces activités et envisage entre autres de développer un projet avec J.F. Lutz sur un dispositif microfluidique à gouttelettes pour la synthèse combinatoire de copolymères à gradient ou à blocs.

René Muller est diplômé de l'Ecole Centrale de Paris et a soutenu sa thèse en 1983 à Strasbourg sur la rhéologie en élongation des polymères fondus.

Depuis 1981, il a enseigné comme Professeur à l'EAHP, puis à l'ECPM, la physique des polymères, leur rhéologie et leurs procédés de mise en œuvre, ainsi que la thermodynamique et la mécanique des fluides en tronc commun.

Sa recherche concerne le développement de nouveaux procédés de mélange et de formulation des polymères à l'état fondu (polymères liquides devenant solides en refroidissant).

Il a développé un équipement original : le Réacteur Mélangeur en eXtension (RMX) breveté et commercialisé par la société Scamex, qui permet de générer des écoulements élongationnels (étirements de fluides visqueux). Une application possible est le recyclage des polymères thermoplastiques pour améliorer leurs propriétés.

Une autre application possible est la caractérisation rhéologique en ligne.

A l'ICS, il apportera ses compétences pour l'étude des propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux à l'état fondu dans l'équipe de Christian Gauthier.

Michel Bouquey a soutenu sa thèse en 1996 à Bordeaux sur la polymérisation anionique de monomères hétérocycliques. Il a effectué son post-doc à Bordeaux au sein de la la StartUp **Polymer Expert** spécialisée dans la synthèse de polymères à façon.

Depuis 1997, il est Maître de Conférences à l'ECPM où il enseigne la synthèse macromoléculaire.

Ses recherches sont centrées sur le développement de nouveaux matériaux polymères par la synthèse et la formulation utilisant des procédés originaux et innovants.

Par exemple il a développé un procédé permettant d'élaborer une gaine plastique infusible pour un câble électrique. L'originalité réside dans la possibilité d'introduire tous les réactifs en même temps lors de la fabrication du câble en retardant la réaction de réticulation.

Il utilise les outils classiques de la chimie macromoléculaire pour répondre à de nombreuses sollicitations industrielles visant à l'élaboration de nouveaux produits ou l'amélioration de matériaux.

Ainsi il a créé en 2006 la startup **Acrylian** pour développer de nouveaux matériaux acryliques destinés à la fabrication de lentilles intraoculaires pour le remplacement du cristallin (opération de la cataracte)

A l'ICS, ses compétences à l'interface entre la synthèse macromoléculaire et les procédés seront très utiles pour le développement des thématiques de l'équipe de Jean-François Lutz.

Alexandra Arranja et les véhicules thérapeutiques auto-assemblés

Alexandra Arranja est doctorante dans l'équipe PECMAT sous la direction de François Schosseler. Elle travaille sur le **développement de véhicules thérapeutiques auto-assemblés basés sur des copolymères séquencés modifiés chimiquement**.

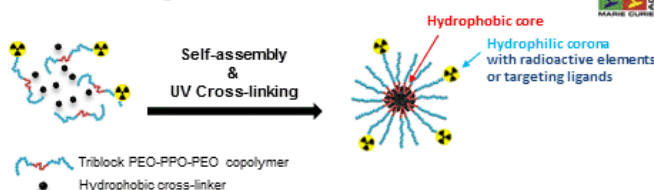
Cette thèse fait partie d'un projet intitulé TRACE'nTREAT et financé par le programme européen Marie Curie Initial Training Network.

Ce projet est focalisé sur le développement de véhicules thérapeutiques obtenus par assemblage de copolymères séquencés. Les polymères utilisés sont de type tribloc (PEO-PPO-PEO), et ils sont largement utilisés en raison de leurs propriétés de biocompatibilité.

L'auto-assemblage de ces polymères en micelles est étudié par diffusion lumière et cryo-TEM, et la biocompatibilité et l'internalisation sont évaluées *in vitro*. Les micelles sont également réticulées pour éviter la désagrégation prématurée des micelles *in vivo*.

Les copolymères seront ensuite modifiés chimiquement avec des agents chélatants pour associer des radionucléides, ou avec des peptides pour permettre un ciblage actif *in vivo*. Ces modifications permettront l'utilisation des micelles pour des applications d'imagerie et de radiothérapie dans le traitement du cancer.

Core cross-linking of PEO-PPO-PEO micelles



Dominique Collin nous explique la Rhéologie

Dominique Collin est entré au CNRS comme chargé de recherche au LDFC en 1988 après une thèse sous la direction de Philippe Martinoty sur les **Propriétés dynamiques des phases smectiques des cristaux liquides** et après un post-doc chez IBM. Il est arrivé à l'ICS en 2008 dans l'équipe SYCOMMOR. Sa spécialité est la Rhéologie.

La Rhéologie, c'est quoi ?

Dominique : La Rhéologie s'intéresse à la réponse d'un matériau soumis à une déformation ou à un écoulement. A partir de la relation contrainte-déformation, on caractérise les propriétés mécaniques du matériau étudié.

La Rhéologie, ça sert à quoi ?

Dominique : La rhéologie sert à savoir si un matériau est un solide élastique, un liquide visqueux ou les deux à la fois, c'est-à-dire, un matériau viscoélastique. La vraie nature d'un matériau s'observe avec des déformations lentes, c'est-à-dire dans le domaine des basses fréquences. Selon la vitesse (ou fréquence de déformation), un même matériau peut présenter un comportement apparent très différent: par exemple si je mets la main dans l'eau, elle entre facilement, je sais que c'est un liquide. Par contre, un avion qui se pose sur l'eau va rencontrer une résistance comparable à celle d'un solide, en raison de sa vitesse de déplacement.

Comment ça fonctionne ?

Dominique : Un rhéomètre est un appareil qui fonctionne de la façon suivante : on place un échantillon entre deux plaques, l'une est mobile l'autre reste fixe. La plaque mobile se déplace horizontalement et déforme l'échantillon. On mesure sur l'autre plaque la contrainte horizontale (force/unité de surface) transmise. Ce déplacement est soit de translation, soit circulaire. Certains rhéomètres fonctionnent de façon inverse : On applique une contrainte et on mesure la déformation de l'échantillon.

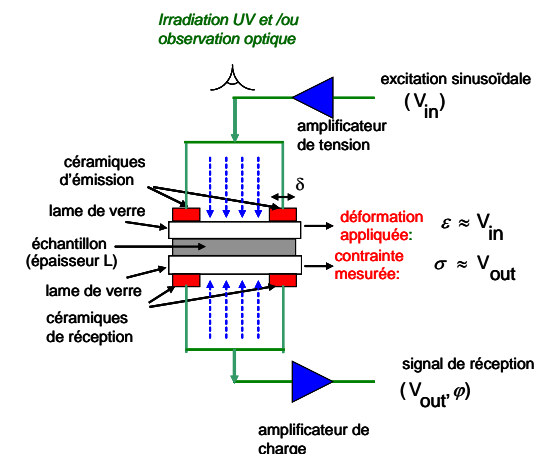


Schéma du Piézorhéomètre « home-made »

Quels appareils utilises-tu ?

Dominique : J'utilise deux rhéomètres, l'un commercial, l'autre « home-made » :

-dans le **Rhéomètre commercial HAAKE**, l'échantillon est placé entre un cône et un plan. Le mouvement de rotation du cône peut être soit continu, soit oscillatoire. Dans le premier cas, on provoque un écoulement du matériau, ce qui permet de mesurer sa viscosité. Dans le second cas, on induit une déformation de cisaillement périodique de l'échantillon. La grandeur mesurée a la dimension d'une constante élastique : c'est le module de cisaillement complexe de l'échantillon.

-le **Piézorhéomètre de cisaillement** développé au LDFC par l'équipe Martinoty est un rhéomètre dont le fonctionnement repose sur l'utilisation de céramiques piézoélectriques. Le matériau est placé entre deux plaques de verre, chacune d'elle étant collée sur deux céramiques. Une tension électrique est appliquée sur un couple de céramiques, ce qui provoque un déplacement horizontal de la lame du dessus. Ce déplacement provoque une déformation de l'échantillon. Cette déformation induit une contrainte sur la lame du dessous, qui est mesurée grâce aux céramiques piézo-électriques collées de l'autre côté. La mesure des tensions d'entrée et de sortie et la mesure de leur déphasage donnent le module de cisaillement complexe du matériau.

Ces deux appareils étant de conception très différente, ils présentent des spécificités propres dont il faut tenir compte lorsque l'on aborde l'étude d'un composé. Lorsque le matériau s'y prête, il est possible d'utiliser ces deux dispositifs de façon complémentaire afin de caractériser dans un domaine de fréquence très étendu (de 10^{-4} à 10^4 Hz) la réponse rhéologique d'un matériau.

Comme je l'ai mentionné précédemment le piézorhéomètre est un appareil fait maison. Grâce à son développement et à l'élaboration de cellules de mesure spécifiques, il a été possible avec P. Martinoty d'aborder de nombreux sujets dans le domaine des polymères, des élastomères et des gels. Bien que ce rhéomètre soit très performant, il présente toutefois un inconvénient qui ne lui permet pas d'être utilisé de façon routinière comme l'est un rhéomètre commercial. Cet inconvénient est lié à la fragilité des cellules de mesure. Ces cellules doivent être régulièrement remplacées et leur construction, très délicate à réaliser, nécessite une dizaine de jours ...

Sur quels matériaux travailles-tu ?

Dominique : La Rhéologie permet de s'intéresser à une grande variété de matériaux de la matière molle: polymères, élastomères, gels chimiques ou physiques, polyélectrolytes, nanomatériaux. Je m'intéresse aux mécanismes à l'origine de la formation des solides mous et à la caractérisation de leurs propriétés viscoélastiques. Un exemple de solide mou que l'on connaît bien dans le domaine culinaire est la gélatine. C'est liquide quand on la chauffe puis elle prend en masse, elle gélifie à température ambiante pour devenir solide: c'est un gel thermoréversible. Je m'intéresse actuellement à la formation de gels à cristaux liquides et aux organogels que j'ai présentés aux Journées ICS du Liebfrauenberg.

Est-ce que tu collabores avec différentes équipes de l'ICS ou des labos extérieurs ?

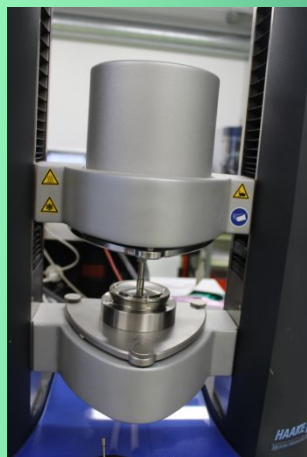
Dominique : Les dispositifs de rhéologie évoqués me permettent de travailler avec d'autres équipes de l'ICS et d'autres laboratoires sur des matériaux variés :

- les organogels avec Philippe Mésini,
- les complexes de polyélectrolytes ultra-centrifugés avec l'équipe de Pierre Schaaf,
- les matériaux biocompatibles utilisés comme support dans les cultures cellulaires (EFS).

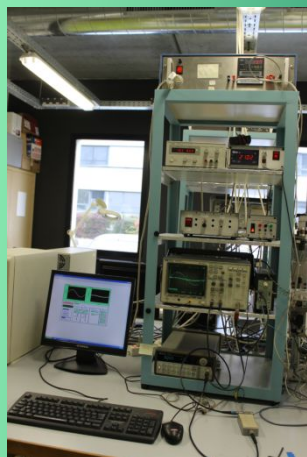
N'hésitez pas à aller voir Dominique qui est passionné par sa technique et vous donnera volontiers des explications supplémentaires !



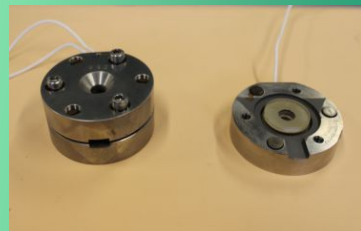
Dominique Collin devant le rhéomètre commercial HAAKE



Cellule de mesure cône-plan du Rhéomètre HAAKE



Piézorhéomètre développé au LDFC par l'équipe Martinoty



Cellule de mesure du piézorhéomètre : à gauche cellule entière, à droite demi-cellule montrant la lame de verre recevant l'échantillon