

Les copolymères à blocs

Exemples d'applications dans les domaines de l'énergie et de la santé

Sébastien Maria et Didier Gignes

Résumé Avec le récent développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), le domaine des matériaux polymères connaît une véritable révolution depuis une trentaine d'années. En effet, grâce à ces techniques, de nombreux matériaux innovants à base de copolymères à blocs sont désormais facilement accessibles. Cet article décrit brièvement les méthodes de PRC les plus utilisées à l'heure actuelle et illustre le potentiel des copolymères à blocs comme électrolytes polymères solides pour la technologie des batteries au lithium métallique et comme implants pour la réparation de la moelle épinière.

Mots-clés **Polymérisation radicalaire contrôlée, copolymère à blocs, électrolyte polymère solide, biomatériaux.**

Abstract **Block copolymers: some applications for energy and health**
With the recent development of controlled radical polymerization (CRP) techniques, the field of polymer materials has been revolutionized during the last thirty years. Thanks to these techniques, many innovative materials based on block copolymers are now easily accessible. This article briefly describes the most used methods of CRP and illustrates the potential of block copolymers as solid polymer electrolytes for lithium metal battery and as implants for spinal cord repair.

Keywords **Controlled radical polymerisation, block copolymer, solid polymer electrolyte, biomaterials.**

Intérêt et applications des polymères

Depuis 1950, la production mondiale en matières plastiques connaît une augmentation remarquable (*figure 1*). Cet engouement pour les polymères s'explique par les nombreux atouts qu'ils présentent tels que leur faible densité, la possibilité de moduler aisément leurs propriétés mécaniques, leur faible coût de revient ou encore leur facilité de mise en forme. Certains polymères présentent également d'excellentes propriétés électriques, optiques, d'isolation thermique, et sont généralement résistants à de nombreuses substances chimiques. Les polymères trouvent ainsi des applications dans de nombreux secteurs d'activité comme celui des emballages (40,1%), du bâtiment et de la construction (20,4%), de l'automobile (7%), de l'optique, de l'électronique et de l'électronique (5,6%), de la médecine ou encore celui des sports et des loisirs. Longtemps réservés aux produits de grande consommation, les polymères occupent désormais une place importante dans l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée.

Aussi, afin d'atteindre le niveau de performance requis pour répondre à des cahiers des charges de plus en plus exigeants, les propriétés des polymères peuvent être modulées en contrôlant précisément l'architecture,

la composition et la fonctionnalité des chaînes de polymère qui constituent le matériau final.

Les polymères : généralités

Les chaînes de polymère ne sont pas forcément linéaires mais peuvent adopter différentes architectures ; les polymères peuvent par exemple être branchés, en étoile ou former un réseau (*figure 2*).

Quand les chaînes de polymère sont chacune composées d'unités de répétition différentes, c'est-à-dire synthétisées à partir d'au moins deux types de monomère, on parle

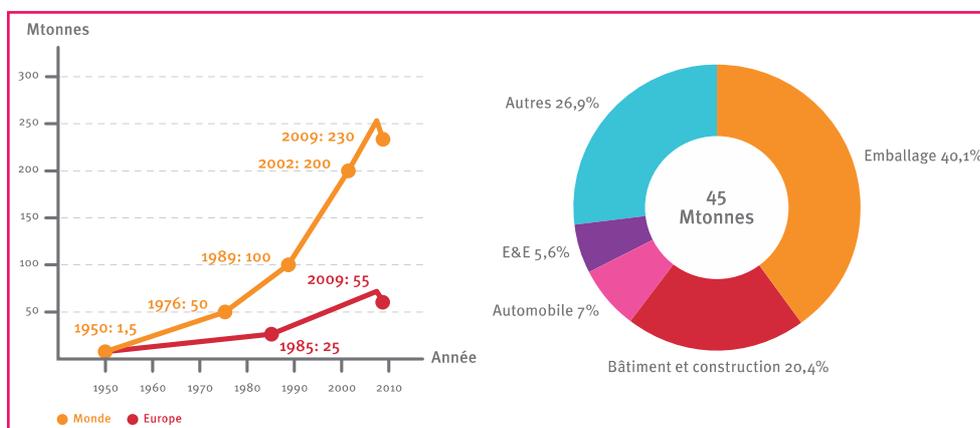


Figure 1 - Évolution de la production mondiale et européenne en polymères et répartition de l'utilisation des polymères par secteurs d'activité.

*Source : Plastics Europe Market Research Group (PEMRG).

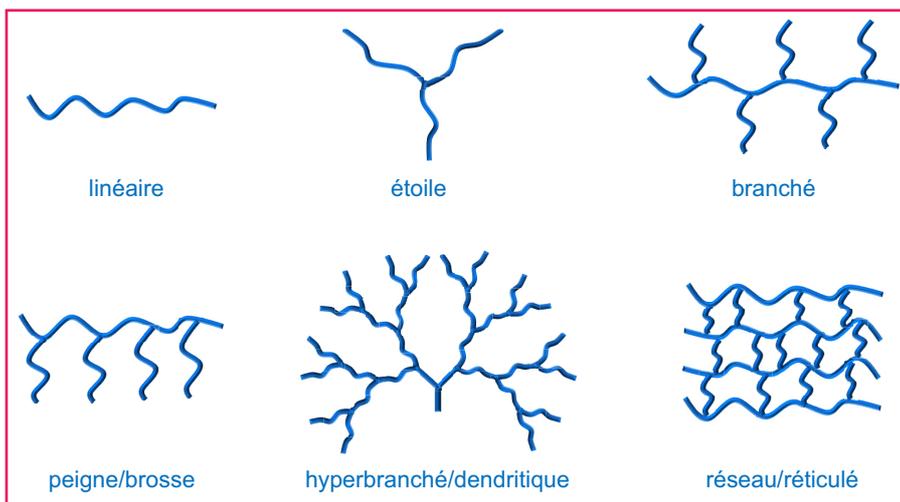


Figure 2 - Différentes architectures possibles pour les polymères.

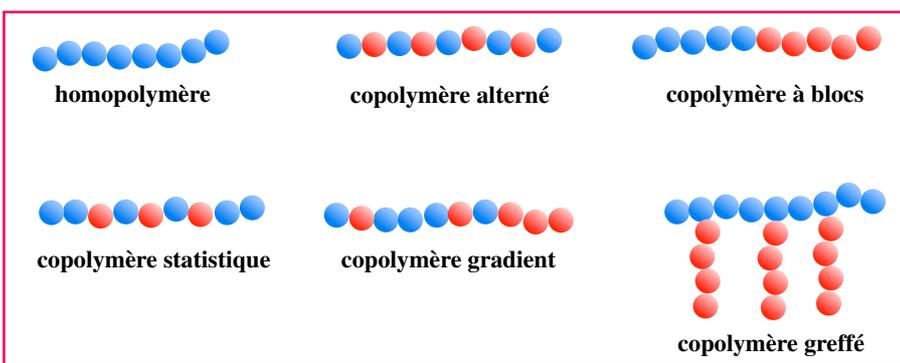


Figure 3 - Les différents types de copolymère : les couleurs indiquent des unités monomères de natures différentes.

de « copolymères ». Selon l'enchaînement de ces unités monomères dans les macromolécules, on distinguera les copolymères statistiques, alternés, à blocs, gradients ou greffés (figure 3). Par opposition, quand il n'y a qu'un type d'unité monomère, on peut parler d'homopolymères. De manière intéressante, il faut signaler que les propriétés des matériaux polymères peuvent être modulées en jouant sur la composition ou l'architecture des macromolécules qui les composent. Dans cette optique, afin de contrôler précisément ces architectures et compositions, de nombreux efforts sont consacrés à la mise au point de méthodologies, robustes, fiables et versatiles pour la synthèse de polymères à architectures complexes.

Les différentes voies de synthèses des polymères

Deux grands types de polymérisation, qui diffèrent par leur mécanisme, peuvent être distingués : la polymérisation par étapes (ou polycondensation) et la polymérisation en chaîne (ou polyaddition) [1].

La polymérisation par étapes a été développée par des chercheurs de DuPont de Nemours dans les années 1930. Les polymères les plus connus produits par cette méthode sont les polyesters, les polyamides (ou nylons), les polyépoxydes (ou résine époxy) ou encore les polyuréthanes. En polymérisation par étapes, les monomères, portant des groupes fonctionnels antagonistes, se lient pour former des polymères grâce à des réactions classiques de la chimie organique entre ces fonctions. Par exemple, des fonctions acides

carboxyliques peuvent réagir avec des fonctions alcools pour donner des polyesters. On peut distinguer le cas particulier où tous les monomères portent deux fonctions réactives : il peut s'agir de la réaction stœchiométrique de deux monomères possédant chacun les deux fonctions antagonistes de l'autre, ou un seul monomère portant lui-même les deux fonctions réactives complémentaires. Dans ces conditions, les polymères synthétisés seront linéaires, autrement dit des thermoplastiques, comme par exemple les nylons. Lorsque les monomères portent en moyenne plus de deux fonctions réactives (fonctionnalité moyenne supérieure à 2), les chaînes peuvent croître dans plusieurs directions et au-delà d'une certaine conversion, un réseau tridimensionnel est obtenu, conduisant à un thermodurcissable, comme par exemple une résine polyester.

La polymérisation en chaîne permet quant à elle de polymériser principalement les monomères vinyliques, c'est-à-dire portant une double liaison (mais aussi certains monomères cycliques). La polymérisation en chaîne est amorcée par des espèces réactives produites par des composés nommés amorceurs. Les espèces réactives peuvent être des radicaux, des cations ou des anions, et l'on parle alors respectivement de polymérisation radicalaire, cationique ou anionique. Ces centres actifs réagissent sur la liaison π d'un monomère vinylique pour conduire à une nouvelle espèce radicalaire, cationique ou anionique, qui s'additionne à nouveau sur un monomère, etc. Ce procédé de propagation est répété de nombreuses fois et permet d'additionner successivement les monomères tout en propageant le centre actif en bout de chaîne.

Il existe aussi des polymérisations par coordination, telles que la polymérisation Ziegler-Natta, très importante industriellement, notamment pour la production de polyéthylène haute densité ou de polypropylène, ou la polymérisation par métathèse (polynorbornène, polyoctenamère ou polydicyclopentadiène), où le centre actif est un complexe entre le monomère et un atome de métal de transition [2].

En polymérisation en chaîne, la croissance des chaînes est généralement stoppée par des réactions qui détruisent les centres actifs (ou des réactions de transfert qui arrêtent la croissance d'une macromolécule, tout en créant cependant un nouveau centre actif qui initie une nouvelle chaîne), mais dans certains cas, les conditions opératoires permettent de supprimer ou de limiter ces terminaisons : on parle alors de polymérisations « vivantes » ou quasi-vivantes. Avec des vitesses d'amorçage et de propagation adéquates, la polymérisation peut, dans certains cas, être « contrôlée », conduisant à une maîtrise de la masse molaire moyenne et de la dispersité. L'intérêt principal de cette approche réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir des architectures complexes telles que les copolymères à blocs. Ces polymérisations contrôlées ont longtemps été l'apanage des polymérisations anioniques, qui ont aussi l'avantage de permettre la polymérisation de monomères hétérocycliques donnant par exemple accès à des polyamides (nylon 6 ou 12) ou des polyesters biodégradables (polylactide, polyglycolide ou

(PB) et deux blocs externes de polystyrène (PS). La composition choisie induit une nanostructuration avec des sphères de PS dispersées dans une matrice de PB selon une symétrie cubique. Ces nodules de PS, rigides à température ambiante, agissent comme les réticulations chimiques des élastomères traditionnels. Cependant, ils se ramollissent au-dessus de leur température de transition vitreuse autour de 100 °C. Il est donc possible de les remettre en forme, et donc de les recycler, contrairement à des thermodurcissables.

Une stratégie moins onéreuse est d'utiliser les copolymères à blocs en tant qu'additifs dans le mélange de ces deux homopolymères : ils jouent alors le rôle de « compatibilisants » ou « émulseurs ». En effet, ils diminuent la tension interfaciale entre les domaines des deux homopolymères, et par conséquent, le mélange obtenu est suffisamment homogène pour obtenir un matériau aux propriétés intéressantes. C'est le cas par exemple du « PS choc » qui comprend un mélange de PS, de PB et du copolymère correspondant. Ce dernier permet l'obtention d'un matériau avec des nodules élastomères de PB dispersés dans une matrice rigide de PS, capables d'arrêter la propagation d'une fracture en cas d'impact. Cependant, la structuration obtenue étant à l'échelle micrométrique, le PS choc classique n'est pas transparent, ce qui peut limiter ses applications. En revanche, l'utilisation du copolymère à blocs seul permet d'obtenir des domaines nanométriques qui ne diffusent pas la lumière, et donc un PS choc transparent, commercialisé par exemple sous la marque Styrolux®.

Citons aussi le cas particulier des copolymères à blocs amphiphiles, c'est-à-dire qui comportent au moins un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, capables de s'organiser en solution sous forme de nano-objets, telles les micelles, et qui trouvent de nombreuses applications principalement en tant que tensioactifs ou surfactants : le plus connu est le Pluronic®, un copolymère avec un bloc central de poly(oxyde de propylène) hydrophobe et deux blocs externes de poly(oxyde d'éthylène) hydrophile.

Avec l'avènement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, et plus généralement grâce aux progrès réalisés en ingénierie macromoléculaire, l'obtention de copolymères à blocs n'a jamais été aussi facile. Le futur des copolymères à blocs et des polymères aux propriétés avancées est prometteur, avec des applications potentielles dans des domaines aussi variés que la microélectronique (nanolithographie pour réaliser par exemple des mémoires d'ordinateur, ou en électronique sur support souple en tant que substrats, matériaux conducteurs, isolants ou pour l'encapsulation, dispersants d'encre métalliques pour impression jet d'encre...), l'environnement (membrane d'ultrafiltration, matériaux biodégradables...) [8], la santé (ingénierie tissulaire, libération contrôlée de médicament...) [9] ou l'énergie (photovoltaïque, piles à combustible, batteries...) [10]. Les travaux sur la synthèse, l'étude et l'utilisation des copolymères à blocs sont déjà innombrables [11]. Aussi, nous avons choisi d'illustrer le potentiel de ces matériaux au travers de deux sujets de recherche que nous développons actuellement et qui concernent plus particulièrement les domaines de l'énergie et de la santé.

Synthèse d'électrolytes polymères solides pour la batterie au lithium métallique

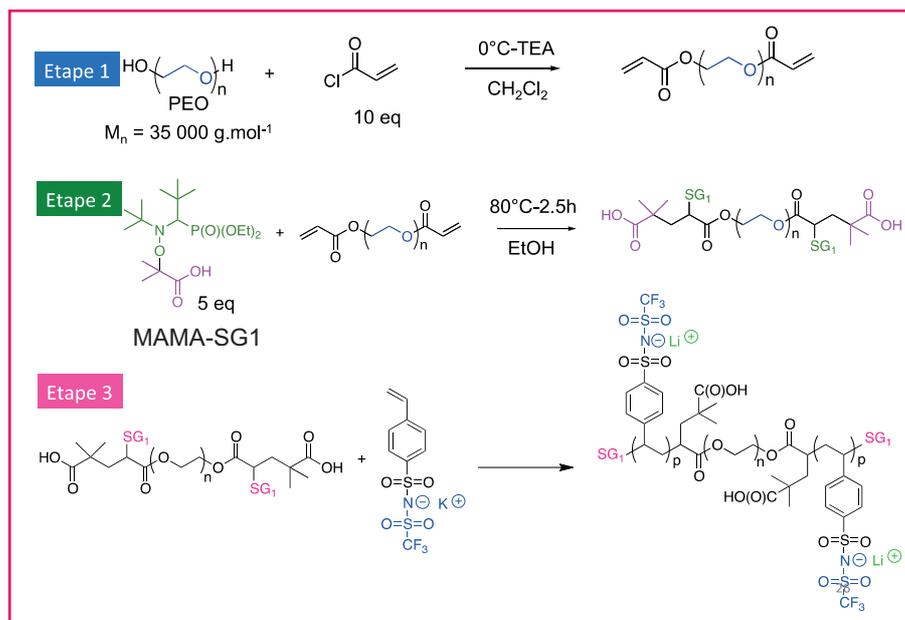
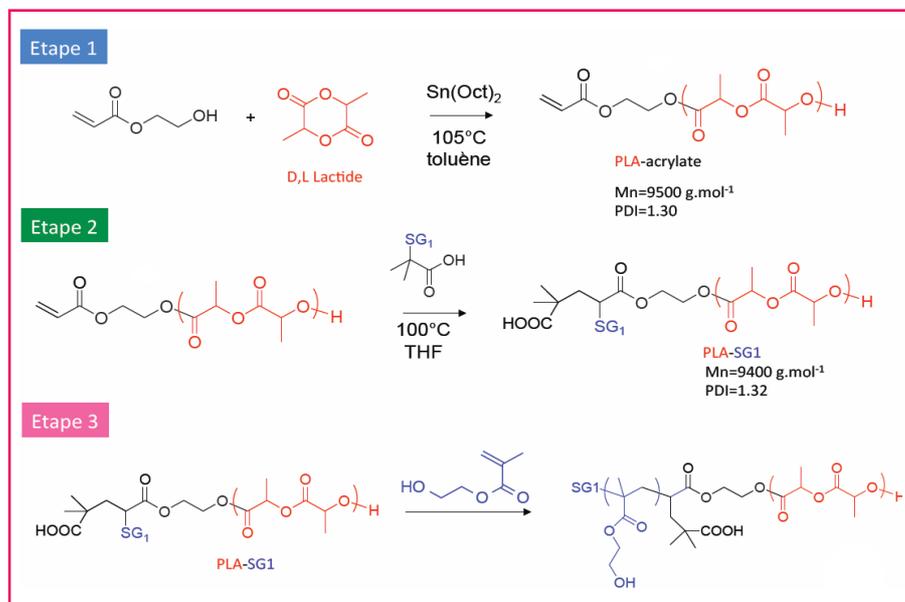
Dans un contexte où l'environnement est devenu une préoccupation majeure et où la consommation énergétique,

de plus en plus coûteuse, est un frein pour notre économie, le développement de mode de transport alternatif comme les véhicules électriques ou hybrides est devenu indispensable. De ce fait, le challenge pour l'industrie automobile est de trouver rapidement une alternative énergétique au pétrole, efficace et renouvelable. Dans ce cadre, le développement de nouvelles techniques de stockage de l'énergie, et en particulier les batteries au lithium, suscitent un fort intérêt. En effet, parmi les différentes technologies de batteries, celle constituée d'une anode de lithium métallique est particulièrement attractive en raison de son potentiel très réducteur associé à un poids et un volume réduits. Cependant, il est encore difficile d'exploiter pleinement le potentiel de cette technologie car, lors de la recharge, une électrodéposition irrégulière du lithium à la surface de l'électrode est parfois observée. Ce phénomène conduit à la formation de dendrites susceptibles de mettre la batterie en court-circuit et de conduire à une destruction, voire une explosion de celle-ci.

Afin de limiter ces inconvénients, le développement et l'étude d'électrolytes polymères solides pour ces batteries font l'objet de nombreux travaux. En effet, les polymères sont robustes, légers, non inflammables, et peuvent être facilement mis en forme pour répondre aux exigences de l'application visée. Toutefois, dans le cas des batteries au lithium métallique, la difficulté réside dans la mise au point d'un électrolyte polymère solide permettant de combiner au sein du même matériau une conductivité ionique élevée, un nombre de transport d'ions lithium proche de 1 (100 % de la charge portée par les ions lithium) et des propriétés mécaniques suffisantes pour opposer une résistance à la croissante dendritique. Afin d'atteindre ces objectifs, les copolymères à blocs ont été proposés comme électrolytes polymères solides depuis quelques années. Ces électrolytes copolymères à blocs ont des valeurs de conductivité comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} S/cm à 40 °C, avec une tenue mécanique plus ou moins grande selon la composition du copolymère.

À l'heure actuelle, ces systèmes ont permis de répondre à un certain nombre de critères, à savoir l'augmentation de la sécurité et de la durée de vie, ainsi que la diminution du coût de la batterie. Toutefois, de nombreux efforts restent encore à accomplir pour améliorer la puissance, l'autonomie, la vitesse de charge ou encore la température de fonctionnement. Dans ce contexte, en étroite collaboration avec le professeur Renaud Bouchet (LEPMI, UMR 5279, Grenoble), nous avons développé de nouveaux électrolytes copolymères polyanioniques destinés à la technologie des batteries au lithium métallique et présentant des performances inégalées jusqu'alors. Notre approche est basée sur l'utilisation de copolymères tribloc BAB originaux, avec un bloc A de poly(oxyde d'éthylène) (POE) comme matrice conductrice ionique, et un bloc B, pour les propriétés mécaniques, constitué d'un dérivé styrénique possédant un anion TFSILi (bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium) sur le noyau aromatique : l'anion TFSI⁻ étant fixé sur la chaîne macromoléculaire, le seul ion mobile après dissociation est le Li⁺. Par conséquent, le nombre de transport des ions lithium Li⁺, appelé t^+ , avoisine la valeur de 1, alors que dans les électrolytes polymères classiques à base de mélange de POE et LiTFSI, t^+ est inférieur à 0,2, ce qui conduit dans ce dernier cas à une forte limitation en puissance.

D'une manière générale, nous avons synthétisé le copolymère tribloc PSTFSILi-*b*-POE-*b*-PSTFSILi en trois étapes (figure 6). La première étape consiste à préparer un POE-diacrylate par estérification du POE correspondant en présence de chlorure d'acryloyle et de triéthylamine. La deuxième

Figure 6 - Synthèse du copolymère PSTFSiLi-*b*-POE-*b*-PSTFSiLi.Figure 7 - Synthèse du copolymère PLA-*b*-PHEA.

étape consiste à faire réagir ce POE-diacrylate dans une réaction d'addition radicalaire intermoléculaire de type 1,2 en présence de MAMA-SG1 pour conduire à la di-alcoxyamine de POE correspondante. Enfin, dans une dernière étape, le tribloc PSTFSiLi-*b*-POE-*b*-PSTFSiLi est obtenu par polymérisation du styrène-TFSiLi dans les conditions de NMP à partir de la di-alcoxyamine de POE.

Ce tribloc présente des conductivités ioniques intrinsèques supérieures à 10^{-5} S/cm à 60 °C, ce qui n'a pas d'équivalent dans les polymères polyanioniques usuels [12]. Ces copolymères sont des composites moléculaires qui présentent des propriétés mécaniques d'élasticité et de plasticité très supérieures à leur homologue homopolymère de POE. Les tests comme électrolyte dans des prototypes de batteries au lithium métal fonctionnant entre 60 et 80 °C donnent des résultats qui montrent une excellente tenue en cyclabilité, des performances en puissance très largement supérieures à celles obtenues avec les électrolytes polymères

secs de l'état de l'art. Notamment, leur utilisation à des températures plus basses (typiquement 60 °C) que leur homologue homopolymère POE ou copolymère statistique POE-POP est particulièrement pertinente pour les applications au marché de masse des véhicules électriques. Cela est rendu possible par l'abaissement de la température de fusion du POE dans les copolymères à blocs par des effets de confinement. Un autre apport de ces matériaux est de limiter la croissance dendritique du lithium, permettant d'envisager des recharges rapides et sûres.

Synthèse de copolymères à blocs pour la réparation de la moelle épinière

Par les conséquences excessivement lourdes qu'elles engendrent, les blessures de la moelle épinière sont un problème de santé majeur. À l'heure actuelle, de nombreuses stratégies de traitement sont explorées, mais aucune n'est totalement efficace. À titre d'exemple, les quelques récupérations observées suite à la transplantation de cellules au niveau du site lésionnel ou après l'injection de molécules pharmacologiques sont très limitées. Ce tragique constat s'explique par l'apoptose d'un grand nombre de cellules suite à leur implantation et par l'incapacité des molécules pharmacologiques à cibler le site lésionnel. Une alternative à ces traitements consiste à implanter des biomatériaux visant à combler la cavité lésionnelle dans le but de limiter le développement de la cicatrice gliale (barrière physico-chimique majoritairement constituée de cellules astrocytaires). De plus, ces biomatériaux poreux fournissent aux axones sectionnés un support de repousse facilitant alors la croissance axonale.

Bien que de nombreux biomatériaux aient été implantés chez l'animal suite à des traumatismes médullaires (au niveau de la moelle épinière), aucun n'a encore été défini comme optimal. En effet, le biomatériau idéal doit rassembler plusieurs critères tels que des propriétés mécaniques proches de celles de la moelle épinière, des caractéristiques chimiques favorables à la régénérescence nerveuse, et être dégradable (afin d'éviter une calcification à long terme). Afin de répondre à cette problématique, notre stratégie est d'exploiter le potentiel des copolymères à blocs pour combiner au sein d'un même matériau les propriétés requises pour une implantation dans la moelle épinière. Ainsi, en collaboration avec l'Institut des Sciences du Mouvement (P. Decherchi, ISM UMR 7287, Marseille), nous avons choisi de préparer un copolymère à blocs de type acide poly(D,L-lactique)-*bloc*-poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) PLA-*b*-PHEMA pour combiner les propriétés de dégradabilité du PLA et les propriétés hydrophiles du PHEMA [13]. Ce copolymère à blocs a été préparé en trois étapes en utilisant l'addition radicalaire de type 1,2 en présence de MAMA-SG1 comme étape clé (figure 7,

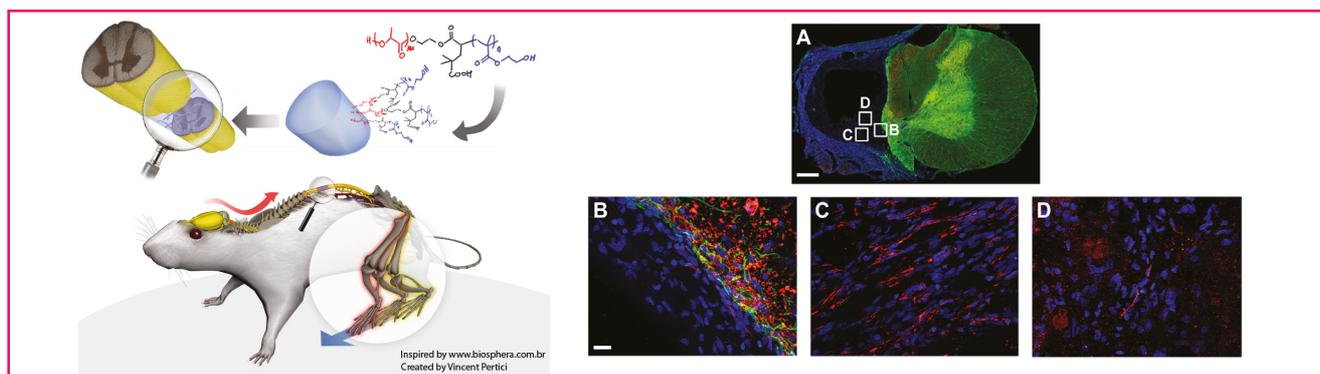


Figure 8 - Analyses histologiques obtenues après implantation du copolymère PLA-*b*-PHEA. A : illustration coronale d'une moelle épinière lésée, dans laquelle a été implanté un hydrogel (échelle : 200 μ m). B-D : grossissement des zones de l'illustration en A (échelle : 20 μ m). Les noyaux sont en bleu, les axones en rouge et la GFAP (molécule présente dans les cellules astrocytaires) en vert. Adapté de [13]. Reproduit avec autorisation.

étape 2). La première étape consiste à préparer le PLA-acrylate par polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide à partir de l'acrylate d'2-hydroxyéthyle. La seconde permet d'obtenir une macroalcoxyamine de PLA par réaction du PLA-acrylate et de l'alcoxyamine MAMA-SG1. Enfin, la macroalcoxyamine PLA-SG1 est utilisée pour amorcer la polymérisation du méthacrylate d'hydroxyéthyle à 120 °C et ainsi conduire au copolymère à blocs PLA-*b*-PHEMA désiré.

Après avoir caractérisé la pureté, la cinétique de dégradation et la biocompatibilité du copolymère à blocs PLA-*b*-PHEMA, ce dernier a été mis sous la forme d'un hydrogel poreux. Enfin, l'effet thérapeutique de son implantation suite à une hémisection médullaire a été démontré au travers de tests comportementaux et d'analyses histologiques (figure 8). Une récupération supérieure de la fonction locomotrice a été observée chez les animaux implantés et une repousse axonale conséquente a été constatée dans l'intégralité de l'hydrogel.

Outre ces résultats prometteurs, ce biomatériau peut être optimisé. Il est en effet envisageable de fonctionnaliser les groupes hydroxyles des chaînes de PHEMA avec des peptides ou des molécules d'intérêt afin de mimer plus efficacement la matrice extracellulaire du système nerveux central. Enfin, cet hydrogel dégradé peut également être utilisé comme un dispositif d'administration et ainsi libérer des molécules bioactives ou encapsuler des cellules.

Conclusion et perspectives

Les progrès réalisés en ingénierie macromoléculaire depuis le début des années 1980, et en particulier en polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), permettent aujourd'hui d'accéder à une palette d'architectures et de compositions macromoléculaires difficile, voire impossible à obtenir auparavant. Ainsi, il est désormais envisageable de préparer des matériaux polymères avec des propriétés toujours plus sophistiquées et répondant à des cahiers des charges de plus en plus stricts. Toutefois, malgré ces avancées scientifiques dans le domaine de la PRC et le gain apporté par ces techniques sur l'obtention de matériaux aux propriétés innovantes, la demande industrielle en polymères préparés par PRC ne connaît pas encore un franc succès. Le coût de revient, la toxicité potentielle de certains agents de contrôle, ou encore la difficulté à caractériser précisément les mélanges complexes obtenus à l'issue des synthèses, sont autant de facteurs qui pourraient expliquer le décalage existant entre l'effort de recherche entrepris depuis trente ans sur les

méthodes de PRC et l'envol de ces techniques au niveau commercial. Même si le nombre de produits commerciaux demeure encore limité, certaines sociétés proposent à leur catalogue des gammes de produits très performants basés sur des approches de PRC. Ainsi, on peut citer la société Kaneka qui développe des polyacrylates préparés par ATRP pour des applications dans le domaine des adhésifs, des joints et des revêtements, ou encore la société Arkema avec la technologie des Nanostrength[®] qui repose sur des copolymères acryliques préparés par NMP. Ces matériaux, qui permettent de combiner au sein d'un même matériau une résistance aux chocs et une certaine élasticité, sont utilisés pour la réalisation de matériaux composites, d'adhésifs ou encore de vitrages automobiles hautement performants.

Il ne fait aucun doute que dans un avenir proche les matériaux polymères innovants, et en particulier les copolymères à blocs, occuperont une part de plus en plus importante dans notre vie quotidienne. Toutefois, un effort de recherche soutenu doit être consenti pour développer des méthodologies de synthèse compatibles avec les contraintes environnementales et économiques actuelles. De plus, de manière à optimiser les procédés de synthèse et établir des relations composition-performances des matériaux fiables, une attention particulière doit être consacrée à la mise au point de méthodologies pour la caractérisation précise de mélanges complexes de polymères.

Références

- [1] Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et Physico-Chimie des Polymères*, Dunod, **2010**, p. 2-3.
- [2] Mol J.C., Industrial applications of olefin metathesis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, *213*, p. 39.
- [3] Braunecker W.A., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, p. 93.
- [4] Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gigmes D., Charleux B., Nitroxide-mediated polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, p. 63.
- [5] Matyjaszewski K., Atom transfer radical polymerization: from mechanisms to applications, *Isr. J. Chem.*, **2012**, *52*, p. 206.
- [6] Perrier S., Takolpuckdee P., Macromolecular design via reversible addition: fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, p. 5347.
- [7] a) Ruzette A.-V., Leibler L., Block copolymers in tomorrow's plastics, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, p. 19 ; b) Botiz I., Darling S.B., Optoelectronics using block copolymers, *Mater. Today*, **2010**, *13*, p. 42 ; c) Hu H., Gopinadhan M., Osuji C.O., Directed self-assembly of block copolymers: a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter, *Soft Matter*, **2014**, *10*, p. 3867.
- [8] Tyagi P., Deratani A., Bouyer D., Cot D., Gence V., Barboiu M., Phan T.N.T., Bertin D., Gigmes D., Quemener, D., Dynamic interactive membranes with pressure-driven tunable porosity and self-healing ability, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 7166.

- [9] a) Nicolas J., Mantovani G., Haddleton D.M., Living radical polymerization as a tool for the synthesis of polymer-protein/peptide bioconjugates, *Macromol. Rapid. Com.*, **2007**, *28*, p. 1083 ; b) Nicolas J., Mura S., Brambilla D., Mackiewicz N., Couvreur P., Design, functionalization strategies and biomedical applications of targeted biodegradable/biocompatible polymer-based nanocarriers for drug delivery, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 1147.
- [10] Darling S.B., Block copolymers for photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, p. 1266.
- [11] Schacher F.H., Rugar P.A., Manners I., Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *32*, p. 7898.
- [12] Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T.N.T., Bertin D., Gignes D., Devaux D., Denoyel R., Armand M., Single-ion BAB triblock copolymers as efficient electrolytes for lithium metal batteries, *Nat. Mater.*, **2013**, *12*, p. 452.
- [13] Pertici V., Trimaille T., Laurin J., Felix M.-S., Marqueste T., Pettman B., Chauvin J.-P., Gignes D., Decherchi P., Repair of the injured spinal cord by implantation of a synthetic degradable block copolymer in rat, *Biomaterials*, **2014**, *35*, p. 6248.



S. Maria



D. Gignes

Sébastien Maria est maître de conférences et **Didier Gignes** (*auteur correspondant*) directeur de recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie Radicalaire*. Leur thématique de recherche consiste en la synthèse et la caractérisation de matériaux polymères destinés à trouver des applications dans les domaines de l'énergie, de la santé, de la microélectronique et de l'environnement.

* Institut de Chimie Radicalaire, UMR 7273, Aix-Marseille Université, Campus Universitaire de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriel : didier.gignes@univ-amu.fr

 la boutique
edp sciences

Découvrez la nouvelle
e-boutique

Découvrez nos livres
scientifiques et techniques



laboutique.edpsciences.fr