

Dispersions de colloïdes polymères fonctionnels, stimulables pour des applications avancées

Maud Save, Valérie Héroguez et Éric Cloutet

Résumé	La synthèse et l'utilisation de dispersions de colloïdes polymères fonctionnels suscitent un intérêt académique et industriel toujours croissant. Cet article met l'accent sur la richesse et la créativité de la chimie de polymérisation en milieux dispersés à produire des particules (multi)fonctionnelles stimulables à l'architecture et à la structure chimique parfaitement bien contrôlées. À travers quelques exemples dans le champ des matériaux, de la santé et de l'optoélectronique, cette revue s'attache à montrer les avancées dans ce domaine et les perspectives pour le futur.
Mots-clés	Particules, colloïdes, milieux dispersés, polymères, matériaux stimulables, optoélectronique, santé, ROMP, polymérisation radicalaire, microgels.
Abstract	Dispersion of responsive functional polymer colloids for advanced applications The synthesis and the use of dispersion of functional polymer colloids are currently the subject of an ever-growing interest in academic and industrial fields. This article emphasizes on richness and creativity of the polymerization in dispersed media to produce stimuli responsive (multi)functional particles with controlled architecture and chemical structure. Through some selected examples dealing with the fields of materials, health and optoelectronic, this review presents the progress in this field and some of the pending challenges.
Keywords	Particles, colloids, dispersed media, polymers, stimuli responsive materials, optoelectronics, health, ROMP, free radical polymerization, microgels.

Introduction et procédés de synthèse de colloïdes polymères

Un système biphasique de particules solides dispersées dans une phase continue de composition différente de la phase dispersée est appelée dispersion colloïdale. La stabilité d'une dispersion colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. La stabilité d'une dispersion colloïdale est un critère important pour limiter tout phénomène de sédimentation, d'agrégation ou de coagulation irréversible des particules. La nature sait parfaitement produire des suspensions colloïdales ; le lait est un parfait exemple d'une dispersion colloïdale de globules gras dans l'eau. Les colloïdes polymères sont des particules polymères de tailles microniques ou submicroniques dispersées dans une phase continue aqueuse, hydroalcoolique ou organique. Ces dispersions colloïdales sont aussi communément nommées latex. Le caoutchouc naturel, utilisé depuis le XV^e siècle par les Amérindiens, provient de la coagulation du latex naturel sécrété par des végétaux, principalement l'*Hevea brasiliensis*, et contient des colloïdes à base de poly(isoprène) (poly(2-méthyl-1,3-butadiène)) dispersés dans l'eau. Depuis le début du XX^e siècle, les chimistes ont développé des latex synthétiques par différents procédés de polymérisation afin de satisfaire les besoins de l'industrie du caoutchouc et de répondre au développement de l'automobile et des pneumatiques. Parmi ces différents procédés de synthèse, nous pouvons citer les procédés de polymérisation en émulsion, en suspension,

en miniémulsion, en dispersion, par précipitation, et enfin en microémulsion (voir *tableau*).

La technique de polymérisation la plus utilisée dans ces procédés est la polymérisation radicalaire, mais d'autres types de polymérisation comme la polymérisation ionique ou la polymérisation par métathèse ont également été mis en place dans ces procédés de polymérisation en milieu dispersé sur la base d'une phase continue aqueuse ou organique [1]. Les différents procédés de polymérisation en milieu dispersé se différencient principalement par l'état initial du monomère dans la phase continue (système mono- ou biphasique), par le mécanisme de formation des particules (étape initiale de nucléation), par la nature de la phase continue, et conduisent à des gammes de tailles de particules différentes (*figure 1*).

Le procédé de polymérisation en émulsion, rationalisé théoriquement dans les années 1948 par Smith et Ewart, est le procédé le plus largement utilisé industriellement pour la synthèse de latex car il permet de synthétiser des polymères hydrophobes de masse molaire élevée directement dans une phase aqueuse continue, favorisant le contrôle de l'exothermie et la récupération d'une dispersion fluide [1]. Les latex synthétiques forment aujourd'hui une famille extrêmement variée, dotée de propriétés spécifiques largement exploitées dans des secteurs industriels tels que les peintures, encres, adhésifs, papiers, textiles, revêtements protecteurs, élastomères ou matériaux du génie civil. La modulation des propriétés thermomécaniques et de filmification de ces colloïdes polymères a été possible grâce à une sélection judicieuse

Les principaux procédés de polymérisation en milieu dispersé pour la synthèse de colloïdes polymères.

Procédé	Phase continue	Solubilité amorceur	État initial	Diamètre moyen des particules de la dispersion colloïdale finale
Émulsion	Eau	Hydrosoluble	Gouttes de monomère ($> 1 \mu\text{m}$)	0,25-0,7 μm
Précipitation/ Dispersion	Eau ou solvant organique	Soluble dans la phase continue	Monomère soluble	0,2-5 μm
Miniémulsion	Eau	Oléosoluble ou hydrosoluble	Gouttelettes de monomère divisées ($< 0,5 \mu\text{m}$)	0,2-0,7 μm
Suspension	Eau	Oléosoluble	Gouttes de monomère ($> 1 \mu\text{m}$)	$> 10 \mu\text{m}$

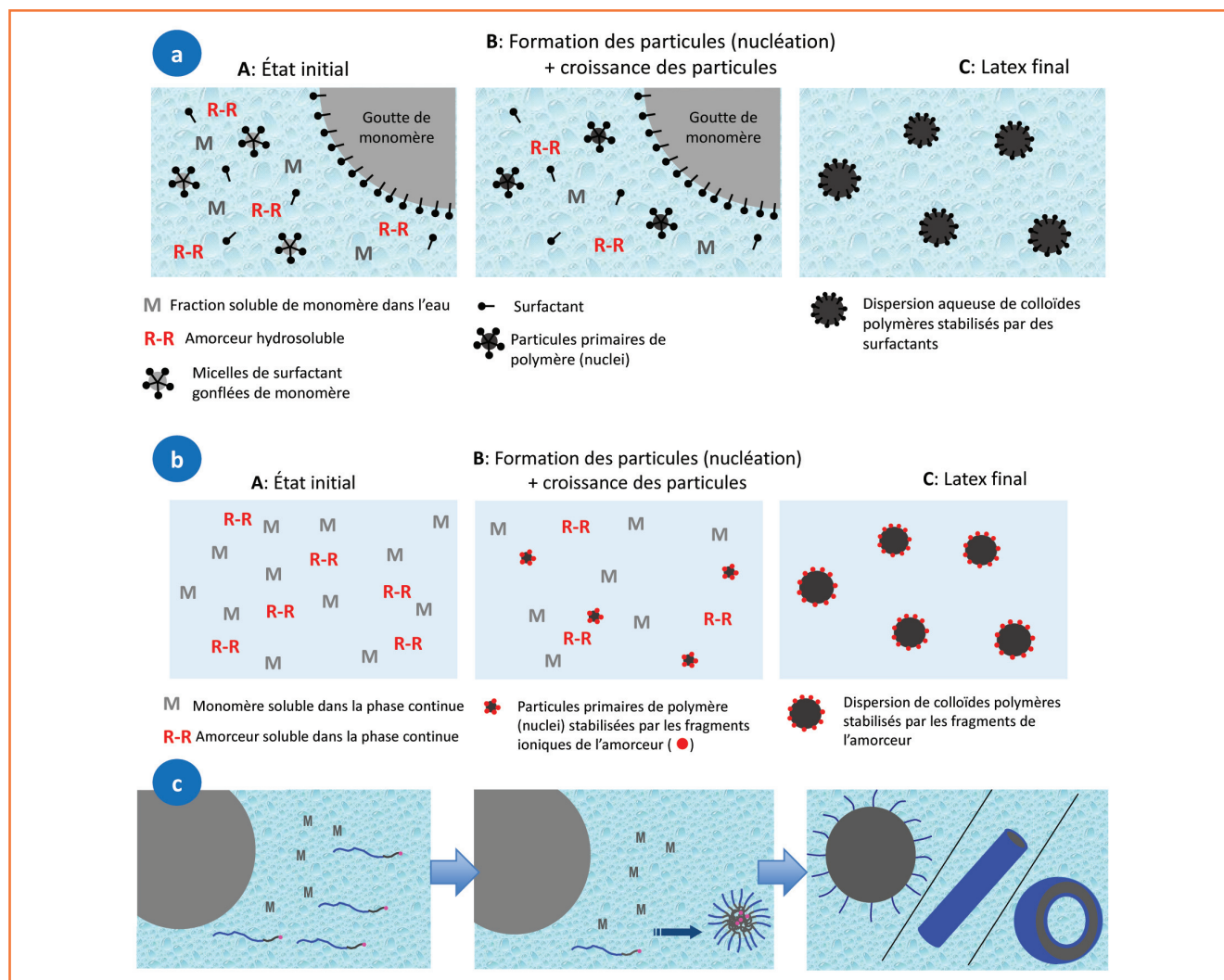


Figure 1 - Schémas des procédés de polymérisation pour la synthèse de colloïdes polymères par polymérisation en milieu dispersé : a) procédé de polymérisation en émulsion dont l'état initial est biphasique (gouttes de monomères dispersées en phase aqueuse) ; b) par précipitation à partir d'un état initial monophasique ; c) induit par autoassemblage de copolymères à blocs produisant des colloïdes de type sphères pleines ou fibres ou vésicules.

de la structure chimique des monomères engagés dans la polymérisation afin d'associer leurs propriétés antagonistes dans une même particule au travers soit d'un copolymère statistique (enchaînement aléatoire de monomères dans une même chaîne polymère), soit de mélanges de polymères au sein de particules sphériques multi-compartmentées (cœur-écorce, blobs), ou encore d'assemblages de copolymères à blocs dans des particules isotropes (sphères cœur-écorce, vésicules) ou anisotropes (fibres, micelles vermiculaires).

L'émergence de domaines nécessitant des technologies avancées, tels que la nanomédecine (diagnostic, encapsulation et délivrance d'actifs, biocapteur, imagerie), la pharmacologie, la cosmétologie, la catalyse, l'électronique, les systèmes optiques, a imposé une évolution vers la synthèse de colloïdes encore plus élaborés pour répondre aux multiples fonctions requises dans ces applications de haute valeur ajoutée (figure 2). Les chimistes ont fait preuve d'une créativité remarquable pour élaborer des colloïdes polymères

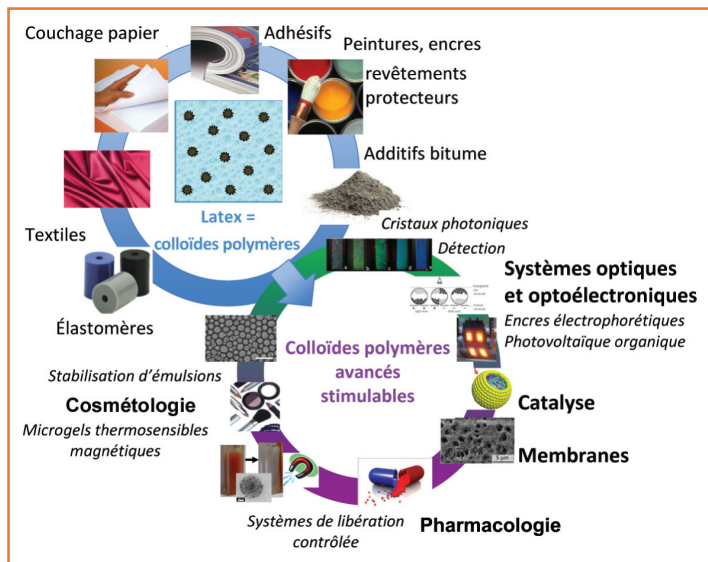


Figure 2 - Domaines d'application des colloïdes polymériques synthétisés par polymérisation en milieu dispersé.

toujours plus performants alliée à un effort particulier pour caractériser les propriétés de ces matériaux polymères en lien avec l'application recherchée. Le champ des colloïdes polymères pour les applications citées précédemment est très vaste et il faut noter que les dispersions de colloïdes polymères peuvent être préparées par une myriade d'autres procédés que la polymérisation en milieu dispersé. Ces procédés nécessitent néanmoins la synthèse préalable des polymères, leur purification, puis leur mise en suspension dans une phase continue, par exemple par autoassemblage, nanoprécipitation ou inversion de phase.

Dans cet article, nous nous limiterons à présenter des exemples de synthèses directes de dispersions colloïdales pour illustrer la richesse de la chimie de polymérisation en milieu dispersé à produire des particules multifonctionnelles. Par un contrôle précis de la synthèse macromoléculaire, plusieurs leviers permettent d'introduire une fonctionnalité spécifique au sein du colloïde polymère en fonction de la propriété visée. La chimie de surface des colloïdes est modulable par des réactions de post-greffage ou par un contrôle de la structure et du caractère amphiphile des macromolécules. Un contrôle de la structure chimique et de l'architecture (masse molaire, copolymères à blocs) des chaînes polymères formant le cœur de la particule permet un contrôle des propriétés thermomécaniques ou électroniques et ouvre la voie vers des colloïdes stimulables. Enfin, l'introduction contrôlée de nanoparticules inorganiques peut conférer aux colloïdes des propriétés supplémentaires.

Les colloïdes stimulables

Les polymères stimulables sont une classe de polymères qui ont fait l'objet d'un intérêt croissant au cours de la dernière décennie car leurs propriétés en solution aqueuse peuvent être modulées soit par un stimulus physico-chimique tel que la température, le pH, la force ionique, soit par un stimulus chimique à travers l'interaction avec une molécule spécifique, soit par un champ électromagnétique [2-3]. Parmi cette classe de polymères stimulables, les polymères thermosensibles voient leur conformation modifiée par un changement de température [3]. Selon la structure chimique de l'unité monomère, le changement de température favorise des

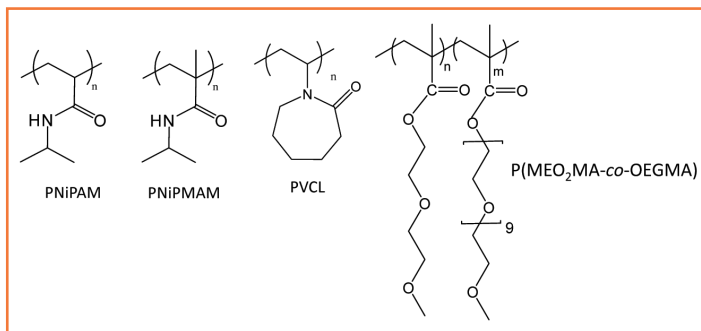


Figure 3 - Exemples de structures des principaux polymères formant les microgels thermosensibles : poly((méth)acrylamide de *N*-isopropyle) (PNiP(M)AM), poly(*N*-vinylcaprolactame) (PVCL), copolymère statistique de méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyl éther et de méthacrylate d'oligo(éthylène glycol) méthyl éther P(MEO₂MA-co-OEGMA).

interactions polymère-polymère au lieu des interactions favorables polymère-solvant. Pour les polymères présentant une température critique de solubilité dans l'eau (« lower critical solution temperature », LCST), les interactions polymère-eau sont prédominantes à des températures inférieures à cette LCST, principalement par liaisons hydrogène, alors que ces interactions sont rompues pour des températures supérieures à la LCST au profit d'interactions polymère-polymère qui induisent une précipitation des macromolécules. Les polymères à UCST (« upper critical solubility temperature ») présentent un diagramme de phase inversé. De nombreux polymères présentent cette propriété. Le poly(*N*-isopropylacrylamide), présentant une LCST proche de la température physiologique (32-37 °C), a été un des polymères thermosensibles synthétisés par polymérisation radicalaire les plus étudiés, mais plus récemment, des polymères thermosensibles comme la poly(*N*-vinylcaprolactame) (PVCL) [4] ou les copolymères de type poly((méth)acrylate d'oligo(éthylène glycol)) (P(OEG)(M)A) [5-6] sont également intéressants pour leur caractère biocompatible (figure 3).

La chimie des polymères offre la possibilité d'associer plusieurs unités monomère dans une même chaîne de copolymère, ce qui ouvre un champ de combinaisons multiples vers des polymères multi-stimulables répondant à plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH, la force ionique, la lumière ou un champ électromagnétique. Lorsque ces polymères sont synthétisés en milieu aqueux dispersé en présence d'un réticulant (une molécule di- ou plurifonctionnelle), les particules colloïdales formées d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymères réticulées peuvent être synthétisées directement en phase aqueuse ou hydroalcoolique par polymérisation en émulsion ou par précipitation [7-8]. Ces particules, nommées microgels stimulables, de diamètre compris entre 0,2 et 50 µm, ont un fort potentiel d'application par leur capacité à gonfler ou à se contracter de manière réversible sous l'action d'un stimulus tel que la température (figure 4) [9]. De manière générale, ces microgels sont synthétisés à des taux de solide assez faibles, inférieurs à 5 % massique, afin de limiter une gélification macroscopique par la réticulation de toutes les chaînes polymères. Il est à noter que des chimistes ont su contourner ce problème grâce à un contrôle de la chimie des polymères pour autoriser la synthèse directe de ces microgels à des taux de solide pouvant atteindre 20 % massique dans l'eau (figure 4) [9].

La stratégie employée consiste à utiliser un polymère hydrosoluble très réactif vis-à-vis de la polymérisation radicalaire afin de former *in situ* des copolymères amphiphiles

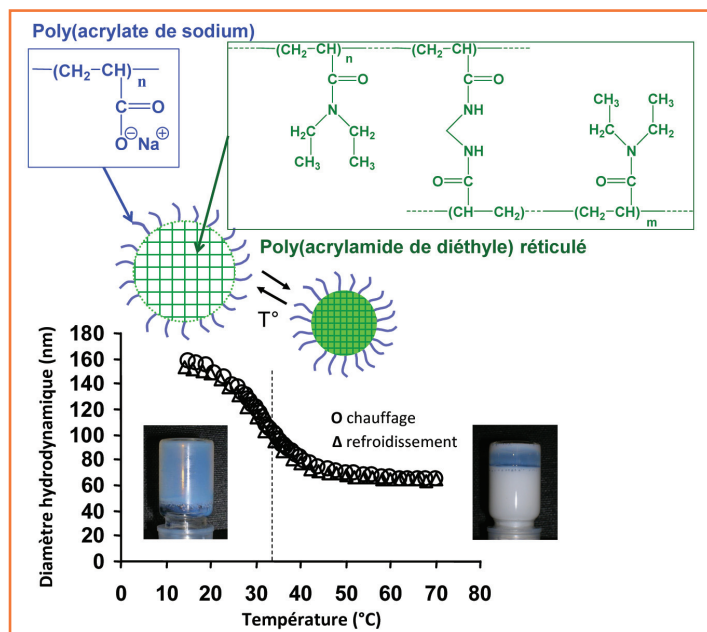


Figure 4 - Évolution du diamètre hydrodynamique de microgels thermosensibles et photo de la dispersion colloïdale synthétisée directement à 20 % de taux de solide dans l'eau (adapté de [9]).

capables de s'autoassembler sous forme de micelles en phase aqueuse simultanément à la croissance des chaînes par polymérisation radicalaire contrôlée (*figure 1*) [10-11]. La formation du réseau tridimensionnel de polymère par copolymérisation du monomère et du réticulant est donc localisée au sein des particules primaires (micelles) dès la phase de nucléation, puis au sein des particules en croissance stabilisées par le polymère hydrophile en couronne [9, 12]. Ce procédé permet également de fonctionnaliser directement la surface des microgels par une couronne hydrophile d'un polymère neutre [12], anionique [13] ou cationique [14] à la surface des microgels thermosensibles.

Ce concept de synthèse de colloïdes en milieu dispersé par autoassemblage induit par la polymérisation (« polymerization-induced self-assembly », PISA) a émergé depuis une dizaine d'années [15-16] grâce à la mise en place de la polymérisation radicalaire contrôlée dans les procédés de polymérisation en émulsion ou en dispersion en utilisant un polymère soluble dans la phase continue comme agent de contrôle et stabilisant [10-11]. Par un contrôle précis de la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes, le mécanisme PISA offre la possibilité de synthétiser des colloïdes de morphologies variées allant de sphères à des vésicules en passant par des particules cylindriques (fibres) (*figure 1*) [10-11].

Lorsque des fonctions ionisables sont introduites dans la structure du polymère formant le microgel, la transition volumique peut être par exemple modulée par les deux stimuli que sont la température et le pH puisqu'une variation du taux d'ionisation modifie le changement de conformation des chaînes et donc la valeur de la température de transition volumique, ainsi que le taux de gonflement des microgels par une variation de la pression osmotique [6, 17]. Par un choix judicieux du comonomère utilisé lors de la synthèse des colloïdes par polymérisation en milieu aqueux dispersé, un gonflement réversible des microgels peut être provoqué par simple introduction de dioxyde de carbone dans la dispersion aqueuse produisant l'acide carbonique protonant les fonctions amine tertiaire en fonctions hydrogénocarbonate de méthacrylamide de propyl diméthylammonium [18]. Ces colloïdes stimulables agissent comme une éponge et la diffusion ou l'expulsion de l'eau au sein de leur réseau induit une variation réversible de la taille mais également de la balance hydrophile/hydrophobe. Les dispersions colloïdales stimulables sont également un moyen de gérer par un simple changement de température la transition d'un fluide liquide vers un fluide visqueux selon la fraction volumique et le diamètre des particules (ex. *figures 4 et 5D*). Par une maîtrise parfaite de la chimie colloïdale, il est possible de promouvoir une transition sol-gel dans des solvants non polaires par un changement de morphologie (fibres/sphères) induit par la température pour

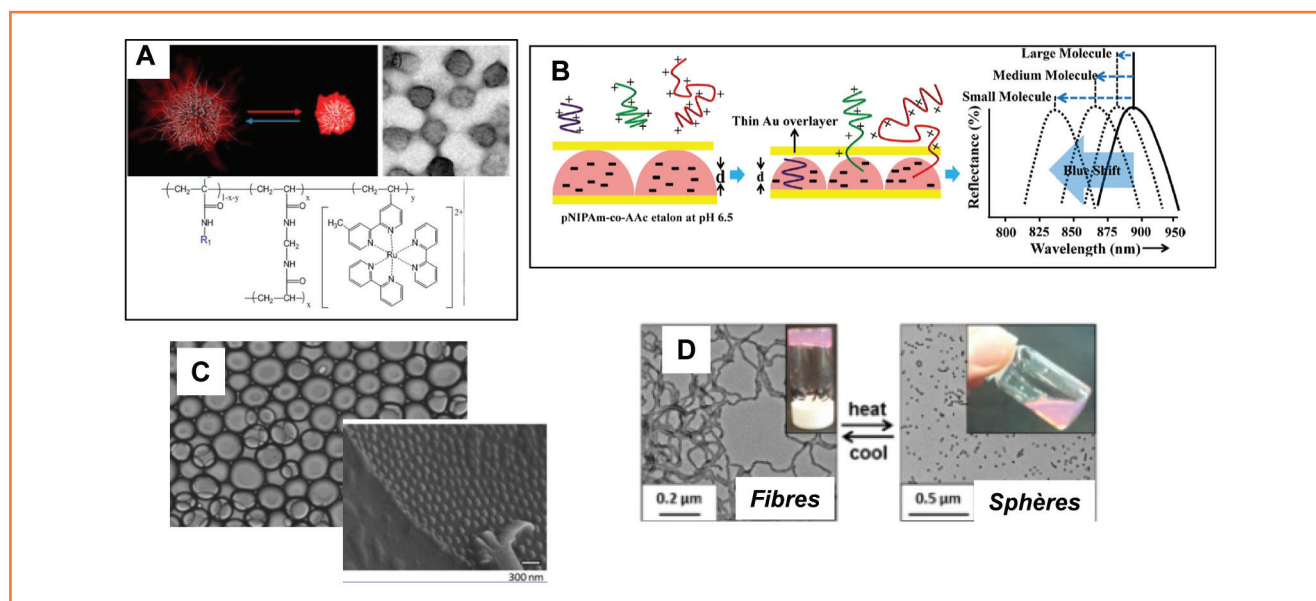


Figure 5 - Exemples de l'intérêt de la contraction volumique de microgels thermo-stimulables induite par une variation de température sur différents phénomènes : (A) l'amplification d'une luminescence chimique (adapté de [22]), (B) la détection de polycations par un système optique (adapté de [23]), (C) la stabilisation ou déstabilisation d'émulsions directes huile dans eau de type Pickering (adapté de [24]). L'image (D) montre comment le changement de morphologie de colloïdes induit par la température conduit à une transition sol-gel (adapté de [19]).

des colloïdes de copolymères diblocs (voir plus haut la synthèse de colloïdes par procédé PISA) [19]. Ces propriétés spécifiques ont été mises à profit dans le domaine des matériaux dits « intelligents » ou « stimulables » et nous citons ici quelques exemples.

Dans le cadre de matériaux optiquement actifs, la transition volumique réversible induite par des stimuli tels que la température, le pH, la salinité, permet de moduler la réponse optique de matériaux. Les microgels thermo-stimulables directement synthétisés en milieu aqueux dispersé par polymérisation par précipitation présentent une distribution de tailles de particules très étroite autorisant la formation de cristaux colloïdaux, c'est-à-dire un assemblage organisé de colloïdes en une structure périodique sur le modèle de cristaux d'atomes mais à une échelle de taille supérieure. La modulation du diamètre de microgels thermo-stimulables a été par exemple mise à profit pour modifier par un simple changement de température les caractéristiques du cristal colloïdal et ainsi la longueur d'onde de diffraction (loi de Bragg) [20-21]. La contraction ou l'expansion volumique des microgels provoquée par une variation de température est également intéressante pour contrôler la distance inter-chaines au cœur du colloïde. Par un greffage covalent de molécules photoactives sur les macromolécules du microgel, la contraction ou l'expansion volumique est alors efficace pour moduler la distance entre les sites actifs et ainsi modifier l'intensité lumineuse émise par la molécule photoactive. Différents nanosystèmes optiques sensibles à la température ont été proposés à partir des colloïdes de type microgels thermosensibles. Par exemple, ces microgels sont de parfaits amplificateurs du signal de luminescence chimique électrogénérée grâce à la diminution drastique de la distance inter-complexes de ruthénium greffés sur le poly(*N*-isopropyl acrylamide) suite à l'effondrement des macromolécules lors de la contraction volumique du microgel pour une température supérieure à la LCST du PNIPAM (*figure 3*) [22]. Les microgels stimulables ont été incorporés dans des dispositifs optiques conçus pour la détection de polyélectrolytes [23]. Une couche de microgels est prise en sandwich entre deux feuillets d'or et le spectre de réflectance présente plusieurs signaux dont la longueur d'onde des maxima (λ) dépend de la distance (d) entre les feuillets d'or ($\lambda \sim 2nd \cos\theta$, avec n l'indice de réfraction de la couche diélectrique et θ l'angle de la lumière incidente par rapport à la normale). La modification de la pression osmotique au sein des microgels par interactions électrostatiques entre les charges anioniques présentes au sein des microgels et le polycation à détecter induit une modification du diamètre hydrodynamique des microgels et donc une modification de la distance inter-feuillets provoquant un déplacement de longueur d'onde dans le spectre de réflectance [23].

Le changement de polarité des microgels induit par une variation de température offre également la possibilité de moduler leurs propriétés à l'interface huile-eau par leur capacité à stabiliser de manière efficace des émulsions huile dans eau (émulsions dites de Pickering), puis à provoquer la rupture des émulsions par augmentation de la température [24]. Par une observation au microscope de l'état des gouttes de l'émulsion, il est possible de détecter toute rupture de température, ce qui constitue un moyen de traçabilité pour tout produit qui devrait être conservé à température constante. Des microgels thermosensibles avec un cœur vide ont été spécialement conçus pour fonctionnaliser la surface de membranes de filtration d'eau et ainsi conférer un caractère stimulant pour moduler les phénomènes de perméation [25].

Le couplage de la chimie inorganique et de la chimie des polymères permet d'associer les propriétés des colloïdes polymères à celles de nanoparticules inorganiques de métaux, d'oxydes métalliques ou de semi-conducteurs pour former des colloïdes hybrides aux propriétés avancées. Par ce biais, il est possible par exemple de conférer les propriétés magnétiques de nanoparticules d'oxyde de fer aux microgels thermosensibles (*figure 2*) [17], ou d'apporter des propriétés catalytiques par l'introduction de nanoparticules d'or [26].

Colloïdes fonctionnels pour des applications biomédicales

Un défi majeur de notre société est d'améliorer l'efficacité des traitements médicamenteux de maladies comme le cancer et de réduire leurs effets secondaires indésirables. De nombreuses recherches essaient de relever ce défi par différentes approches et la science des colloïdes polymères trouve une place capitale dans ce domaine pour proposer des solutions thérapeutiques innovantes. En effet, par des synthèses performantes, il est possible de contrôler les caractéristiques colloïdales, la chimie de surface et de cœur pour synthétiser des nanocolloïdes avancés qui favorisent le transport des principes actifs dans le sang tout en limitant leur élimination précoce par le système réticulo-endothélial et en ciblant sélectivement la zone à traiter. La littérature est très riche et très vaste dans ce domaine par la multiplicité des types de vecteurs polymères, de leur synthèse, des différents médicaments transportés et des cibles envisagées. Néanmoins, nous illustrons ici par quelques exemples comment la chimie de polymérisation en milieu dispersé autorise la synthèse directe de colloïdes stimulables par une approche polyvalente permettant une fonctionnalisation de surface par des molécules variées en lien avec la propriété visée.

La chimie des polymères en milieu dispersé est très riche pour concevoir une large palette de colloïdes fonctionnels et stimulables spécifiquement conçus pour des visées thérapeutiques *in vivo*. Un exemple de méthode très efficace pour synthétiser en une étape des colloïdes bien définis, stabilisés par une écorce biocompatible et fonctionnelle, est la copolymérisation par ouverture de cycles par métathèse (ROMP) de dérivés du norbornène avec des macromonomères de POE fonctionnalisés à l'une de leurs extrémités par une entité norbornène et à l'autre bout par des fonctions réactives (R, *figure 6*). Un tel procédé conduit à la formation de chaînes de polyalcénamère porteuses de greffons de POE fonctionnels (*figure 6A*). Réalisées selon un processus de polymérisation en dispersion organique, les chaînes de POE vont servir à stabiliser les particules en croissance et apporteront la furtivité aux particules [27]. Cette stratégie permet d'accéder à une plateforme polyvalente pour la synthèse de colloïdes polymères fonctionnels en modifiant simplement la nature de la molécule fonctionnelle greffée (R) sur le macromonomère norbornène-POE (*figure 6B*) [28-30].

Dans ce domaine de la nanomédecine, visualiser la biodistribution des particules *in vivo* est essentiel pour observer les différentes voies d'internalisation cellulaire et la spécificité du traitement vis-à-vis des cellules cancéreuses ou des cellules saines par exemple [29]. Pour ce faire, les chimistes ont su élaborer des colloïdes polymères multifonctionnels greffés en surface par des fluorophores comme marqueurs et par des molécules bioactives dont le lien covalent pH-stimulable se rompt spécifiquement à un pH inférieur à 7,4 – pH correspondant au milieu plus acide des zones tumorales. Le ciblage spécifique permet de limiter les doses transportées dans

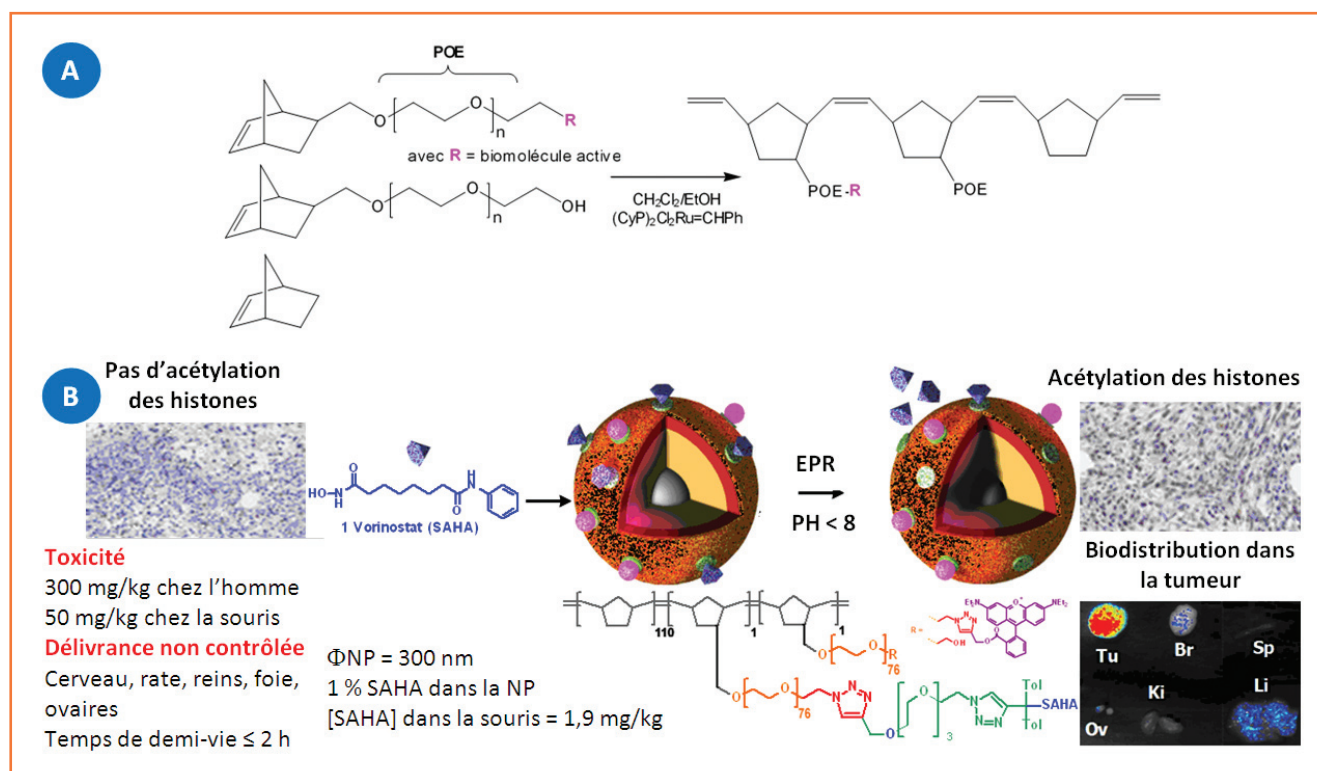


Figure 6 - Méthode de synthèse de colloïdes fonctionnels par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse réalisée en dispersion organique (A) et exemple de synthèse de colloïde multifonctionnel pH-stimulable utilisé comme nanovecteur de principe actif (B) (adapté de [30]).

le corps pour réduire leur toxicité tout en exacerbant leur efficacité par une distribution sélective [30].

Il est à noter que les microgels stimulables décrits dans le paragraphe précédent ont un fort potentiel pour des applications dans le domaine biomédical afin d'élaborer des systèmes de transport et délivrance de principes actifs, mais également d'autres types de biomatériaux en lien avec la santé comme des biocapteurs ou des substrats de culture cellulaire [31-34]. En effet, l'intérêt des colloïdes polymères pour le domaine de la santé ne se limite pas aux seuls vecteurs de principes actifs. Ils sont aussi performants pour fonctionnaliser la surface de biomatériaux comme des implants utilisés en chirurgie orthopédique [28]. Il est connu que les implants peuvent déclencher des infections bactériennes et un moyen de contourner ce problème est de fonctionnaliser leur surface. Par exemple, un ancrage covalent de colloïdes polymères fonctionnalisés par un glycopeptide (vancomycine) possédant une activité antibactérienne a prouvé son efficacité dans ce domaine [28].

Des colloïdes fonctionnels pour l'optoélectronique

Les polymères π -conjugués semi-conducteurs sont utilisés, en combinaison avec des matériaux accepteurs d'électrons, comme matériaux collecteurs de photons et donneurs d'électrons. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) a longtemps été le polymère de référence dans le domaine, permettant d'atteindre (en mélange avec un dérivé fullerène : le PCBM) des rendements photovoltaïques de 4 à 5 %. Afin d'améliorer le rendement, l'un des défis majeurs pour les chimistes consiste à concevoir des polymères conjugués permettant une absorption plus large du spectre solaire afin d'augmenter le nombre de photons absorbés efficacement. L'une

des voies les plus prometteuses consiste à synthétiser des copolymères alternés présentant des motifs « riches » en électrons (dits « donneurs » D) et des motifs « pauvres » en électrons (dits « accepteurs » A). Des rendements photovoltaïques de l'ordre de 7 % voire plus ont ainsi été atteints avec des polymères à plus faible bande interdite. Le problème majeur de l'industrie du photovoltaïque concerne le processus de fabrication de ce type de cellule puisqu'il fait intervenir des solvants toxiques et inflammables, le plus souvent chlorés et/ou aromatiques. En effet, les polymères conjugués utilisés dans les cellules OPV (« organic photovoltaic ») ne sont quasiment solubles que dans ces solvants. Une étude lancée par ProcessOne montre que 16 millions de litres de chlorobenzène sont nécessaires pour produire 1 GW d'une cellule solaire [35]. Ces chiffres ne peuvent qu'appuyer la tendance actuelle à se tourner vers la chimie « verte » et des solutions alternatives. Pour le moment, l'application des cellules solaires organiques à grande échelle (correspondant à quelques GW) n'est donc pas une approche viable et l'utilisation de solvants alternatifs est plus que nécessaire.

Les solutions envisagées pour contourner ces difficultés sont d'une part l'augmentation de la solubilité des matériaux utilisés en solvants non halogénés/non aromatiques tels que l'eau ou des alcools via l'adjonction de chaînes solubilisantes le long du squelette π -conjugué, et d'autre part la préparation de ces polymères sous forme de dispersions colloïdales en milieux non toxiques/non polluants. C'est cette dernière voie qui est présentée ici. Il convient toutefois de souligner parmi les travaux pionniers dans ce domaine les travaux récents de Kuehne et coll. [36-37] sur la synthèse de nanoparticules de polyfluorène ou de polythiophène en milieu alcool. La suite de ce paragraphe sera plus particulièrement consacrée à deux types de polymères π -conjugués obtenus par des procédés

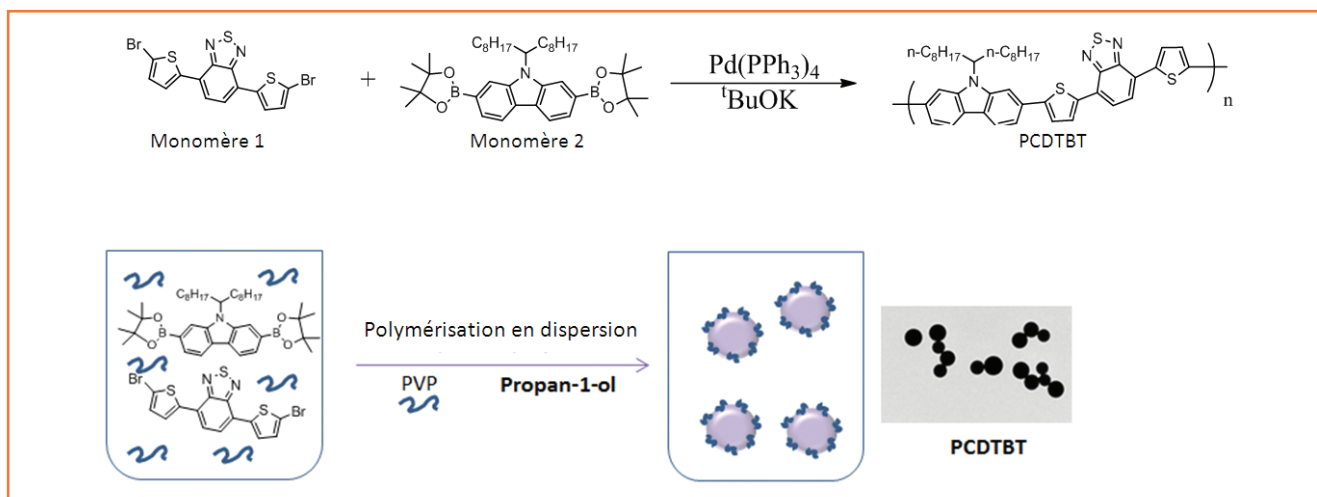


Figure 7 - Schéma réactionnel pour la synthèse du PCDTBT suivant un couplage de type Suzuki (haut), réalisée par polymérisation en dispersion (bas) (adapté de [43]).

de polymérisation en dispersion, à savoir le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) et le PCDTBT (poly[*N*-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5'-(4,7-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole)] [38-43]. La synthèse du PCDTBT par couplage de Suzuki en dispersion dans un alcool (le propan-1-ol) (figure 7) a été décrite récemment [43]. Les particules synthétisées sont stabilisées par du poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), adsorbé à la surface.

Tout d'abord, les paramètres de la réaction ont été étudiés pour contrôler la taille et la distribution en taille des particules tels que les quantités de base, de catalyseur, de stabilisants ou la stœchiométrie entre les deux monomères qui joue un rôle très important sur la masse molaire dans les réactions par étapes. Ensuite, l'étude des propriétés optoélectroniques a montré que ces particules pourraient être de bonnes candidates pour remplacer le PCDTBT solubilisé dans l'*o*-dichlorobenzène traditionnellement utilisé pour les cellules solaires. La masse molaire des particules n'atteint malheureusement pas celle du polymère synthétisé « classiquement » en raison de conditions de polymérisation en dispersion. La plus haute masse molaire obtenue était d'environ sept unités de répétition, soit $5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, contre trente unités de répétition, soit $20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, pour un polymère donnant de bons résultats une fois intégré dans un dispositif de cellule solaire. Une très faible efficacité photovoltaïque a pu être obtenue pour les dispositifs en cellule inverse intégrant ces particules en bicouche, probablement en raison de la combinaison d'une faible masse molaire et d'un stabilisant isolant créant ainsi une très grande résistance en série.

Par ailleurs, parmi les polymères conducteurs électroniques obtenus en phase aqueuse et disponibles commercialement sous forme de véritables encres électroniques, il faut citer le PEDOT, plus connu sous le sigle PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)) (figure 8, gauche). Un procédé de synthèse de PEDOT par polymérisation oxydante en milieu dispersant eau-alcool en présence d'agents de stabilisation de type polymère réactif a par exemple été décrit [38, 41]. Bien que cette voie ait donné des résultats satisfaisants pour la préparation de latex de PEDOT où la taille et la morphologie des objets ont notamment pu être modulées, comme illustré dans la figure 9, les caractéristiques optoélectroniques se sont révélées trop faibles pour l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs.

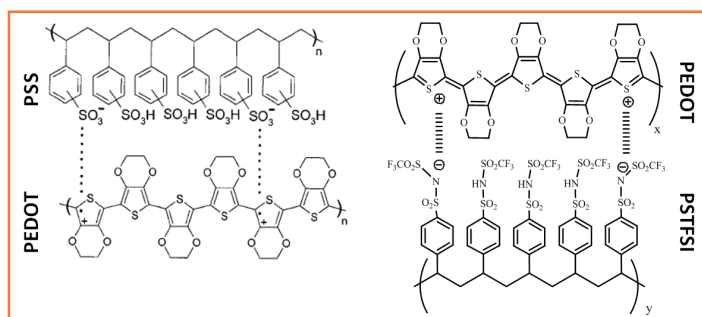


Figure 8 - Structures des complexes PEDOT:PSS (gauche) et PEDOT:PSTFSI (droite).

Plus récemment, une alternative aux encres électroniques de type PEDOT:PSS a été développée en réponse aux problèmes d'acidité résiduelle et d'hygroscopicité rencontrés dans le domaine de l'optoélectronique. La structure indiquée dans la colonne de droite de la figure 8 représente le système étudié sur une base polystyrène et pour lequel des résultats probants ont été obtenus, notamment en termes de résistance surfacique et de transmittance à 550 nm, avec des valeurs comparables au système commercial composé de PEDOT:PSS, à savoir respectivement $150 \Omega/\text{sq}$ et 90 % [42].

S'agissant d'une polymérisation en dispersion aqueuse de EDOT, une famille de stabilisants polymères solubles dans l'eau et les milieux polaires, appelés polyanions ou polymères électrolytes, dont l'unité de répétition porte le groupement trifluorométhanebis(sulfonyl)imide ($\text{SO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$) bien connu sous le sigle TFSI pour des applications batteries, a été utilisée. Bien que de tels polymères aient été décrits dans la littérature, notamment par le groupe de M. Armand [44], l'originalité du travail a consisté à les préparer par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée (e.g. RAFT) afin de maîtriser leur masse molaire, leur fonctionnalité, leur structure et leur architecture. De nombreux paramètres ont été étudiés ces dernières années pour l'obtention de dispersions stables de PEDOT:PSTFSI faciles à mettre en forme en films *via* des techniques aussi diverses que le « spin coating », le « doctor blade » ou le « spray ». En outre, des mesures de rhéologie ont permis de déterminer un comportement gel des PEDOT:PSTFSI différent des équivalents

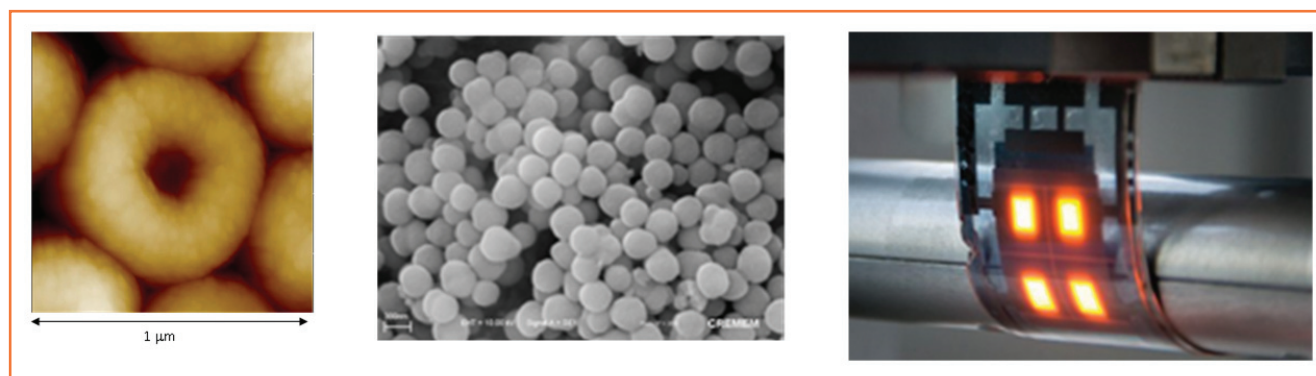


Figure 9 - Images de colloïdes de PEDOT synthétisés en milieu dispersé à 20 % de taux de solide à partir de copolymères amphiphiles stabilisants : poly(alcool vinylique) greffé pyrrole (à gauche : image de microscopie à force atomique, adapté de [39]) ; α,ω -thiophène-poly(oxyde d'éthylène) (milieu : image de microscopie électronique, adapté de [40]). À droite est représenté un dispositif OLED fabriqué à partir de films de PET:PEDOT/PSTFSI (50 x 35 mm, Fraunhofer COMEDD, adapté de [42]).

commerciaux de PEDOT:PSS (source : Clévios PH1000) de type fluide newtonien. Il en résulte notamment une mise en forme des PEDOT:PSTFSI par des techniques de « raclette » (« doctor blade ») qui donnent des films homogènes peu rugueux sur de grandes surfaces flexibles (e.g. sur PET). Des résistivités surfaciques de l'ordre de $100 \Omega/\text{sq}$ pour une transmittance de 80 % ont par exemple été obtenues pour une encre de PEDOT:PSTFSI, la masse molaire du PSTFSI étant de l'ordre de $350 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, formulée avec du DMSO (5 % V/V). En comparaison, le PEDOT:PSS commercial a montré une transmittance de 91 % pour une résistivité surfacique similaire. Des substrats de PET enduits d'encres de PEDOT:PSTFSI ont été préparés puis intégrés dans des diodes OLED organiques pour valider la viabilité de ce nouveau système vis-à-vis du PEDOT:PSS (figure 9 droite) [42].

Conclusions

La demande en matériaux toujours plus fonctionnels est en forte croissance pour des domaines d'application nécessitant des technologies avancées (biotechnologies, optoélectronique, dispositifs optiques, formulations cosmétiques/pharmaceutiques...). Les matériaux polymères trouvent une place de choix dans ces domaines grâce à la polyvalence de leurs propriétés et à la richesse de la chimie des polymères qui offre un contrôle spatial et une source inépuisable de combinaisons de multiples fonctions en un matériau unique. La production de ces polymères directement sous forme de colloïdes submicroniques stables représente une avancée dans tous les domaines impliquant des nanotechnologies. De plus, le développement de procédés de synthèse des colloïdes directement en milieu dispersé intègre une chimie plus respectueuse de l'environnement par une diminution des composés organiques volatils. Les défis restent de simplifier les méthodologies de synthèse, d'intégrer les principes d'une chimie toujours moins toxique tout en offrant une précision et des performances croissantes dans des domaines d'application très pluridisciplinaires.

Références

- [1] Daniel J.-C., Pichot C., *Les latex synthétiques. Élaboration, propriétés, applications*, Tec & Doc, Lavoisier, 2006.
- [2] Stuart M.A. et al., Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nature Mat.*, **2010**, 9, p. 101.
- [3] Roy D., Brooks W.L., Sumerlin B.S., New directions in thermoresponsive polymers, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 7214.
- [4] Ramos J., Imaz A., Forcada J., Temperature-sensitive nanogels: poly(*N*-vinylcaprolactam) versus poly(*N*-isopropylacrylamide), *Polym. Chem.*, **2012**, 3, p. 852.
- [5] Lutz J.F., Akdemir O., Hoth A., Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly(NIPAM) over?, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 13046.
- [6] Boullaras M., Deniau-Lejeune E., Alard V., Tranchant J.-F., Billon L., Save M., Dual stimuli-responsive oligo(ethylene glycol)-based microgels: insight into the role of internal structure in volume phase transitions and loading of magnetic nanoparticles to design stable thermoresponsive hybrid microgels, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, p. 350.
- [7] Pelton R., Temperature-sensitive aqueous microgels, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 85, p. 1.
- [8] Hertle Y., Hellweg T., Thermoresponsive copolymer microgels, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, p. 5874.
- [9] Delaitre G., Save M., Charleux B., Nitroxide-mediated aqueous dispersion polymerization: from water-soluble macroalkoxyamine to thermosensitive nanogels, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, p. 1528.
- [10] Charleux B., Delaitre G., Rieger J., D'Agosto F., Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step, *Macromolecules*, **2012**, 45, p. 6753.
- [11] Warren N.J., Armes S.P., Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 10174.
- [12] An Z. et al., Facile RAFT precipitation polymerization for the microwave-assisted synthesis of well-defined, double hydrophilic block copolymers and nanostructured hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 14493.
- [13] Delaitre G., Save M., Gaborieau M., Castignolles P., Rieger J., Charleux B., Synthesis by nitroxide-mediated aqueous dispersion polymerization, characterization, and physical core-crosslinking of pH- and thermoresponsive dynamic diblock copolymer micelles, *Polym. Chem.*, **2012**, 3, p. 1526.
- [14] Etchenausia L., Synthesis and characterization of thermoresponsive poly(*N*-vinylcaprolactam)-based particles by emulsion polymerization by using a reactive macromolecular stabilizer, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour et Université du Pays Basque (Espagne), 2016.
- [15] Ferguson C.J. et al., Effective ab initio emulsion polymerization under RAFT control, *Macromolecules*, **2002**, 35, p. 9243.
- [16] Delaitre G., Nicolas J., Lefay C., Save M., Charleux B., Surfactant-free synthesis of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles via nitroxide-mediated emulsion polymerization, *Chem. Commun. (Camb)*, **2005**, p. 614.
- [17] Boullaras M., Gombart E., Tranchant J.-F., Billon L., Save M., Design of smart oligo(ethylene glycol)-based biocompatible hybrid microgels loaded with magnetic nanoparticles, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36, p. 79.
- [18] Hoshino Y., Imamura K., Yue M.C., Inoue G., Miura Y., Reversible absorption of CO_2 triggered by phase transition of amine-containing micro- and nanogel particles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 18177.
- [19] Fielding L.A., Lane J.A., Derry M.J., Mykhaylyk O.O., Armes S.P., Thermoresponsive diblock copolymer worm gels in non-polar solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 5790.
- [20] Weissman J.M., Sunkara H.B., Tse A.S., Asher S.A., Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials, *Science*, **1996**, 274, p. 959.
- [21] Lyon L.A., Meng Z., Singh N., Sorrell C.D., St John A., Thermoresponsive microgel-based materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, p. 865.
- [22] Pinaud F. et al., Enhanced electrogenerated chemiluminescence in thermoresponsive microgels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 5517.
- [23] Islam M.R., Serpe M.J., Penetration of polyelectrolytes into charged poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel layers confined between two surfaces, *Macromolecules*, **2013**, 46, p. 1599.

- [24] Destribats M. *et al.*, Impact of pNIPAM microgel size on its ability to stabilize pickering emulsions, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 1768.
- [25] Tripathi B.P., Dubey N.C., Stamm M., Hollow microgel based ultrathin thermoresponsive membranes for separation, synthesis, and catalytic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, p. 17702.
- [26] Zhang J.G., Xu S.Q., Kumacheva E., Polymer microgels: reactors for semiconductor, metal, and magnetic nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 7908.
- [27] Chemtob A., Heroguez V., Gnanou Y., Dispersion ring-opening metathesis polymerization of norbornene using PEO-based stabilizers, *Macromolecules*, **2002**, *35*, p. 9262.
- [28] Pichavant L. *et al.*, Vancomycin functionalized nanoparticles for bactericidal biomaterial surfaces, *Biomacromolecules*, **2016**, *17*, p. 1339.
- [29] Gueugnon F. *et al.*, Nanoparticles produced by ring-opening metathesis polymerization using norbornenyl-poly(ethylene oxide) as a ligand-free generic platform for highly selective in vivo tumor targeting, *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, p. 2396.
- [30] Denis I. *et al.*, Vorinostat-polymer conjugate nanoparticles for acid-responsive delivery and passive tumor targeting, *Biomacromolecules*, **2014**, *15*, p. 4534.
- [31] Nayak S., Lyon L.A., Soft nanotechnology with soft nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, p. 7686.
- [32] Smeets N.M.B., Hoare T., Designing responsive microgels for drug delivery applications, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, p. 3027.
- [33] Saunders B.R. *et al.*, Microgels: from responsive polymer colloids to biomaterials, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *147-148*, p. 251.
- [34] Liu G., An Z., Frontiers in the design and synthesis of advanced nanogels for nanomedicine, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, p. 1559.
- [35] Andersen T.R. *et al.*, Aqueous processing of low-band-gap polymer solar cells using roll-to-roll methods, *ACS Nano*, **2011**, *5*, p. 4188.
- [36] Kuehne A.J.C., Gather M.C., Sprakel J., Monodisperse conjugated polymer particles by Suzuki-Miyaura dispersion polymerization, *Nature Commun.*, **2012**, *3*.
- [37] Anwar N., Willms T., Grimme B., Kuehne A.J.C., Light-switchable and monodisperse conjugated polymer particles, *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, p. 766.
- [38] Mumtaz M., de Cuendias A., Putaux J.L., Cloutet E., Cramail H., Synthesis of PEDOT nanoparticles and vesicles by dispersion polymerization in alcoholic media, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, p. 1446.
- [39] Mumtaz M., Ibarboure E., Labrugère C., Cloutet E., Cramail H., Synthesis of PEDOT nano-objects using poly(vinyl alcohol)-based reactive stabilizers in aqueous dispersion, *Macromolecules*, **2008**, *41*, p. 8964.
- [40] Mumtaz M., Lecommandoux S., Cloutet E., Cramail H., Synthesis of calibrated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) latexes in aqueous dispersant media, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 11911.
- [41] Mumtaz M., Cloutet E., Labrugère C., Hadzioannou G., Cramail H., Synthesis of hybrid semiconducting polymer-metal latexes, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 615.
- [42] Hofmann A.I. *et al.*, An alternative anionic polyelectrolyte for aqueous PEDOT dispersions: toward printable transparent electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 8506.
- [43] Parrenin L., Brochon C., Hadzioannou G., Cloutet E., Low bandgap semiconducting copolymer nanoparticles by Suzuki cross-coupling polymerization in alcoholic dispersed media, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, *36*, p. 1816.
- [44] Bouchet R. *et al.*, Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nature Mat.*, **2013**, *12*, p. 452.



M. Save



V. Héroguez



E. Cloutet

Maud Save

est directrice de recherche CNRS à l'Institut des Sciences Analytiques pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)*.

Valérie Héroguez et Éric Cloutet

sont directeurs de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO)**.

* IPREM, Équipe de Physique et Chimie des Polymères, CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, UMR 5254, 2 avenue du Président Angot, F-64053 Pau.

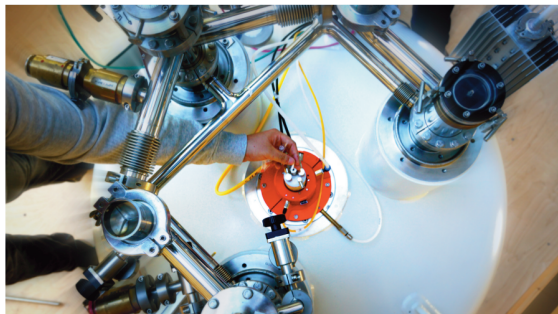
Courriel : maud.save@univ-pau.fr

** LCPO, CNRS UMR 5629, IPB-ENSCBP, Université de Bordeaux, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac.

Courriels : valerie.heroguez@enscbp.fr ; eric.cloutet@enscbp.fr



Étudier la Chimie à l'ENS



Le Département de Chimie de l'École Normale Supérieure offre une formation au plus haut niveau en chimie contemporaine :

- **enseignement** au cœur d'une activité de recherche intense,
- **ouvertures aux frontières** de la discipline,
- **stages à l'international** dans les meilleures universités étrangères.



Lieu d'émancipation intellectuelle et de maturation scientifique, le département de chimie de l'ENS ouvre à des carrières très variées :

- Chercheur (CNRS, Université, Industrie)
- Enseignant (Université, CPGE)
- Haut fonctionnaire
- Chef d'entreprise
- Analyste financier
- Directeur de la communication
- Médecin...



Département de
CHIMIE

www.chimie.ens.fr

