### L'enroulement spontané des films polymères

# Une nouvelle approche pour la microfabrication 3D, l'encapsulation de microparticules catalytiques et l'administration programmée de médicaments

- **Résumé** Comme les feuilles mortes, de nombreuses structures naturelles et artificielles semblables à des films sont connues pour se courber spontanément dans certaines conditions environnementales. Ce phénomène est causé par l'inhomogénéité structurale des films dans la direction normale à leur plan médian. La réponse volumétrique différentielle des couches consécutives des films aux stimuli externes tels que la température, l'humidité, etc. entraine le moment de flexion, équilibré par la rigidité de flexion des films. Actuellement, l'enroulement spontané est étudié comme une puissante approche de microfabrication. Cet article passe en revue les mécanismes de l'enroulement spontané de films polymères artificiels et les applications des objets polymères enroulés pour l'encapsulation des microparticules de catalyseur, la conception de circuits microfluidiques et le développement de systèmes de libération contrôlée de médicaments macromoléculaires.
- Mots-clés Films polymères, courbure spontanée, microfabrication, encapsulation, libération de médicaments.

Abstract Self-rolling of thin polymer films: a new approach for 3D microfabrication, encapsulation of catalytic nanoparticles and programmed release of therapeutic macromolecules Fallen leaves, delaminated paints and many other film-like natural and artificial structures are known to curl spontaneously under certain environmental conditions. This phenomenon is caused by structural inhomogeneity of the films in the direction normal to their midplane. The differential volumetric response of the consecutive layers of the films to the external stimuli such as temperature, humidity, etc. gives rise to the bending moment, which is balanced by the bending rigidity of the films. Currently, spontaneous rolling is considered to be a powerful microfabrication approach. This paper reviews the mechanisms of spontaneous rolling of artificial polymer films and the applications of the rolled-up polymer objects for encapsulation of catalyst microparticles, design of microfluidics circuits, and the development of systems for the controlled release of macromolecular drugs.

Keywords Polymer films, spontaneous curling, microfabrication, encapsulation, drug release.

e nombreux matériaux naturels ou artificiels semblables à des films, tels que les feuilles mortes, les peintures délaminées, les plaques bimétalliques, ont tendance à se courber et à s'enrouler spontanément dans certaines conditions environnementales, comme l'humidité variable, la température, l'exposition aux solvants, etc. Ensemble avec les rides et le flambage<sup>(a)</sup>, une telle déformation constitue l'un des modes communs de relaxation du stress interne dans les films. Elle est spécifique pour les films qui sont caractérisés par une hétérogénéité structurale dans la direction normale à la surface du film [1-18]. Cette hétérogénéité mène à une réponse volumétrique différente des couches opposées du film à des facteurs externes, conduisant au moment de flexion non nul. Dans le cas des hétérofilms semi-conducteurs artificiels [1-3, 5], le roulement spontané peut également être provoqué par le moment de flexion interne, causé par la différence des paramètres des réseaux cristallins des couches consécutives<sup>(b)</sup>.

Au cours des deux dernières décennies, l'enroulement spontané a été étudié comme méthode pour produire des microtubes, microfibres et autres structures micrométriques et sousmicrométriques [1-18]. Cette approche offre de larges possibilités pour l'ingénierie complexe de la structure intérieure des micro-objets, du fait que les films peuvent être exposés, avant l'enroulement, à une variété de techniques de modification de surface, telles que la structuration par photolithographie, l'impression par microcontact, l'activation chimique par plasma, la pulvérisation de métal, etc. Pour ces raisons, l'enroulement spontané a été exploré pour un certain nombre d'applications avancées telles que les micro-aiguilles pour la chirurgie à une seule cellule [2], les éléments des systèmes microfluidiques [3-4], les guides d'ondes à rayons X [5] et beaucoup d'autres.

Les polymères ont un certain nombre d'avantages importants en tant que matériau des systèmes auto-enroulants. Leurs caractéristiques physico-chimiques (solubilité, rigidité), essentielles pour le comportement d'enroulement, peuvent être réglées dans de larges limites par la composition chimique et la structure des chaines des polymères. La réponse volumétrique des polymères aux stimuli externes, tels que les solvants sélectifs, peut être très élevée, ce qui permet d'obtenir des grandes courbures. De nombreux polymères sont biocompatibles et biodégradables, ce qui facilite les applications biologiques des tubes et des rouleaux. Les films d'épaisseurs arbitraires (allant de nanomètres à des millimètres) peuvent être facilement produits par revêtement des substrats par centrifugation, par immersion ou par coulée. Dans les lignes qui suivent, nous examinons les mécanismes d'auto-enroulement des films polymères que nous avons introduits dans nos articles récents, et présentons quelques applications des matériaux polymères enroulés.

#### Les mécanismes d'auto-enroulement des couches minces de polymères

Comme mentionné en introduction, la capacité des films naturels à rouler spontanément est omniprésente. Nous examinons ci-après les mécanismes de laminage spontané réalisés dans des films polymères artificiels.



Figure 1 - Microtubes enroulés PS/P4VP. (a) Schéma d'une formation de tube dans une solution acide en raison du gonflement sélectif de la couche P4VP. (b) Microscopie électronique à balayage d'un tube à largeur de micron. (c) Motif en forme de spirale à l'intérieur des tubes, formé par l'enroulement d'un ensemble de bandes parallèles (reproduit avec permission de [6]). (d1-d4) Tores obtenus par enroulement à partir de fenêtres circulaires dans la bicouche polymère (reproduit avec permission de [9]).

#### Auto-enroulement de films bicouches causé par la composition chimique différente des couches

La capacité d'auto-enroulement peut être induite aux films en créant des bicouches ou multicouches constituées de polymères chimiquement distincts. Considérons par exemple le film de poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) recouvert d'un film de polystyrène (PS). Dans les solutions acides, ces films en bicouche s'enroulent (figure 1a) en raison de la protonation des noyaux aromatiques de pyridine et du gonflement sélectif de la couche P4VP, opposés par la couche PS [6]. La bicouche P4VP/PS est formée selon le schéma de fabrication suivant :

- la couche P4VP est déposée sur un substrat de plaquette de silicium par immersion (« dip-coating ») dans la solution du polymère en chloroforme ;

- le film de P4VP est ensuite réticulé par réaction de quaternisation dans la vapeur de 1,4-diiodobutane [19]; cette opération est nécessaire pour éviter la dissolution du polymère dans de l'eau acide ;

- la couche PS est déposée par immersion en solution du polymère dans le toluène.

Une petite quantité de copolymère à blocs PS-P4VP peut être ajoutée aux solutions afin de fournir une bonne adhérence entre les couches. La position et la direction du roulement des microtubes peuvent être déterminées par les ouvertures dans la bicouche, définies en la coupant avec une lame tranchante [6], un faisceau d'ions focalisé [7] ou par une approche photolithographique [8-9]. Les tubes avec des rayons allant de quelques centaines de nanomètres (figure 1b) à des dizaines de microns (figure 1c) ont été obtenus par l'enroulement des bicouches P4VP/PS. Il est possible de générer des caractéristiques chimiques ou topologiques non triviales à l'intérieur des tubes par création d'un motif sur des films avant l'enroulement. Par exemple, nous avons conçu les motifs en forme de spirale à l'intérieur des tubes, avec la période en spirale et le signe de chiralité contrôlé par l'espacement entre les bandes imprimées et l'angle entre les bandes et le sens d'enroulement (figure 1c). Les motifs de nanoparticules d'argent, générés par l'approche photochimique, ont été formés sur le dessus des films PS/P4VP et transférés à l'intérieur des microtubes par auto-enroulement [10]. Non seulement les tubes droits, mais aussi les tores ont été produits par l'enroulement à partir d'ouvertures circulaires définies par des photolithographies [9].

Les compositions à base de polymères multicouches répondent par l'enroulement spontané à l'application d'un stimulus externe. Par exemple, les films de polydiméthylsiloxane (PDMS), dont la surface a été oxydée par plasma à l'oxygène, ont été enroulés dans de la vapeur de chloroforme [4]. L'enroulement a été réalisé en raison du gonflement préférentiel de PDMS sur le côté des films qui n'était pas protégé par le film de silice. Dans une autre approche, le PDMS a été couvert par des films de chitosane et a été enroulé en raison du gonflement sélectif du PDMS dans le chloroforme ou le pentane [11]. Avant le dépôt de la solution de chitosane, la surface du film PDMS a été activée pendant quelques secondes par un plasma d'oxygène radiofréquence. Après séchage de la solution, les bicouches ont été chauffées à 100 °C pendant dix minutes pour promouvoir la réaction des groupes amine (-NH<sub>2</sub>) de chitosane et des groupes hydroxyl (-OH) sur la surface du film élastomère. Ceci a donné une excellente adhérence entre les couches de chitosane et PDMS.

#### Roulement spontané de films homopolymères caractérisés par un gradient transversal du taux de la réticulation

La capacité d'auto-enroulement peut être induite à des films d'un homopolymère par génération du gradient de densité de réticulation allant du bas vers le haut du film. Les parties plus réticulées des films gonflent dans de bons solvants à un

degré plus élevé que les régions moins réticulées. Cela peut être utilisé pour créer un gonflement différentiel et la génération du moment de flexion. Nous avons formé le gradient de densité de réticulation dans les films épais à demi-micron par irradiation pendant quelques minutes par une lampe UV à ondes courtes ( $\lambda = 254$  nm), qui génère des radicaux libres dont la recombinaison entraine la réticulation des polymères (figure 2a) [20]. Cela a déclenché un enroulement vigoureux des films dans des solutions acides (figure 2b). Nous supposons que dans ce système, le gradient de la densité de réticulation est causé par l'atténuation de la lumière UV dans le film. En raison du moment de flexion élevé et de la faible rigidité en flexion des films P4VP gonflés, ils ne forment pas des tubes (comme dans le cas des bicouches PS/P4VP), mais des fibres, dont l'intérieur n'est pas creux mais rempli par des couches consécutives de rayon croissant. Dans la première approximation, la coupe transversale de la fibre peut être décrite par la spirale d'Archimède, représentée par l'équation polaire  $r = a\theta$ . La production des fibres enroulées à partir des films homopolymères est beaucoup plus facile que la formation des microtubes à partir des films bicouches. Les fibres ont également une surface interne beaucoup plus élevée que les tubes de diamètre comparable. Cela rend les fibres particulièrement intéressantes pour des applications de microencapsulation, que nous considérerons par la suite.

La figure 2c montre l'image MEB de l'extrémité d'une fibre P4VP, qui comporte environ dix couches intérieures. Le traitement des fibres avec la solution alcoolique de CuCl<sub>2</sub> permet d'améliorer la rigidité des tubes grâce à la formation de complexes de coordination de l'ion Cu(II) et P4VP [21]. La lyophilisation permet d'éviter l'effondrement des fibres par les forces capillaires pendant le séchage. Compte tenu des applications biomédicales possibles, l'autoenroulement des polymères biosourcés et biocompatibles est particulièrement intéressant. Le chitosane est un biopolymère semi-synthétique, obtenu par désacétylation de la chitine, élément structurel de l'exosquelette des crustacés et des parois cellulaires des champignons. Il a un certain nombre d'applications dans des domaines tels que l'ingénierie biomédicale, la pharmaceutique, l'agriculture, la médecine, les cosmétiques et la nutrition. Le chitosane n'est pas soluble dans l'eau neutre, mais il est soluble dans des solutions aqueuses acides pour un pH inférieur à 6, en raison de la charge électrostatique des chaines par protonation des groupes amine. La solubilité dépend donc du degré de désacétylation du polymère.

Des films de chitosane auto-enroulables ont été introduits dans des solutions acides par une acétylation partielle des films exposés aux vapeurs d'anhydride acétique [13]. Puisque les films ont été exposés à la vapeur pendant une courte période, seule leur partie superficielle a été acétylée, créant ainsi le gradient du degré d'acétylation dirigé du haut vers le bas du film. Le profil exact du degré d'acétylation est difficile à trouver. Néanmoins, la différence de la composition chimique des côtés opposés des films a été établie de manière fiable grâce à la spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (« attenuated total reflection infrared spectroscopy », ATR-IR). Le gonflement des couches inférieures, qui sont moins acétylées, provoque l'enroulement du film.

Dans une autre approche, les films d'acétate de chitosane (sel de chitosane, obtenu par séchage de la solution de chitosane dans l'acide acétique aqueux et contenant le contre-ion acétate) ont été graduellement réticulés par immersion des films pendant quelques secondes dans une solution acide de tripolyphosphate de sodium (TPP). Le bi-anion TPP forme

![](_page_2_Figure_5.jpeg)

Figure 2 - Microtubes auto-enroulés de P4VP. (a) Schéma de réticulation du polymère par la lumière UV de 254 nm (reproduit avec permission de [20]). (b) Formation de tubes dans une goutte de la solution HCl sur la moitié droite de l'image, qui montre la couche P4VP partiellement couverte par la solution HCl. (c) Extrémité d'une fibre P4VP auto-enroulée (image MEB) (reproduit avec permission de [12]).

![](_page_3_Figure_0.jpeg)

Figure 3 - Schéma de fabrication de films PDMS à courbure spontanée et image SEM d'un microtube PDMS formé par roulement spontané. La structure multicouche est marquée par des nombres romains (reproduit avec permission de [15]).

des liaisons ioniques avec les groupes  $-NH_3^+$  d'acétate de chitosane, en réalisant ainsi des liaisons inter- et intrachaines dont la concentration était plus élevée sur le côté exposé à la solution TPP [14]. Les films fraîchement préparés ont pu rouler, même dans l'eau désionisée.

### Enroulement dû à la relaxation de la contrainte intégrée dans les films bicouches en élastomère

Les systèmes de polymères énumérés ci-dessus nécessitent des stimuli externes tels qu'un solvant ou la vapeur d'un solvant pour l'enroulement. Cette procédure n'est souvent pas pratique et parfois, elle est incompatible avec certaines procédures de fonctionnalisation de la surface. Cette limitation a été surmontée par le développement de films élastomères sur la base de polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces films s'enroulent spontanément sans stimuli externe, en raison de la relaxation du stress interne, qui a été créée dans les films au moment de leur fabrication [15] (voir leur formation figure 3). Un film PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) est d'abord créé par un revêtement par centrifugation ou une coulée sur un substrat. Après durcissement thermique, il est couvert par une deuxième couche PDMS d'épaisseur comparable, qui contient une fraction de l'huile silicone (Rhodorsil, 47 V 350), jouant le rôle de diluant. Après le durcissement de ce second film, le système est immergé dans du chloroforme ou de l'isopropanol, afin d'extraire l'huile de la deuxième couche. Après plusieurs heures d'extraction, les films sont séchés pour éliminer le solvant absorbé. Le PDMS de la deuxième couche tend à restaurer sa densité, créant ainsi la contrainte de traction dans la couche supérieure, qui est relâchée par la courbure du film.

## Applications de l'enroulement spontané des films polymères

Nous considérons ici certaines applications. La gamme des applications possibles pour les films auto-enroulables décrits ci-dessus étant très grande et en constante augmentation, nous nous limiterons ici à celles développées dans nos travaux récents : l'encapsulation de microparticules catalytiques, la conception de matrices de médicaments macromoléculaires dont la libération est programmée dans le temps, et la fabrication d'objets 3D par relaxation de contrainte de modèles 2D.

#### Encapsulation de microparticules catalytiques

L'encapsulation de micro- et de nano-objets, tels que les pigments, les points quantiques, les particules magnétiques, les médicaments ou les biomacromolécules, dans les matrices ou les coquilles de polymères synthétisées ou naturelles, est importante pour une large gamme d'applications telles que l'administration de médicaments, la fabrication de matériaux à propriétés avancées, les matériaux médicaux et bien d'autres. L'encapsulation d'agents actifs dans les fibres est un sujet relativement nouveau ; il est lié au domaine de recherche des fibres dites intelligentes et des textiles intelligents [22], qui peuvent avoir des propriétés catalytiques ou antibactériennes.

L'enroulement des films polymères peut être considéré comme une nouvelle approche de l'encapsulation de microet nano-objets de nature différente dans les fibres. L'autoenroulement est particulièrement bien adapté à l'encapsulation de particules relativement grandes, qui pourraient causer des problèmes de colmatage en cas d'autres approches de fabrication des fibres, telles que l'extrusion. Nous l'avons expérimenté avec les films P4VP graduellement réticulés par la lumière UV, comme décrit ci-dessus. Avant l'enroulement, les films étaient couverts par une suspension aqueuse de microparticules d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Après séchage de la suspension, les films ont été coupés en forme de rubans d'environ 2 mm de large. Les échantillons ont été mis en solution HCl (pH = 2), ce qui a entrainé l'enroulement presque instantané du polymère et l'encapsulation des particules déposées. La suspension des fibres a été concentrée et lyophilisée dans de petits récipients en plastique, qui transmettent la forme du cylindre au matériau fibreux (figure 4a). Les particules contenues dans les fibres catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène (figure 4b). Malheureusement, la matrice fibreuse ainsi préparée est rapidement désintégrée en raison de la faible stabilité du polymère dans l'environnement chimique agressif. Afin de résoudre ce problème, le traitement thermique des fibres dans une atmosphère inerte a été exploré [16]. Pour conserver les fibres et obtenir un rendement significatif en carbone, les fibres sèches sont saturées de vapeurs d'alcool furfurylique (AF). Les fibres saturées avec AF ont été traitées thermiquement dans l'argon à des températures ne dépassant pas 150 °C afin de polymériser AF, puis carbonisées à 700 °C. Le matériau carbonisé conserve l'aspect fibreux de la structure du précurseur (figure 4c). Après la carbonisation, une partie importante des particules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est réduite par le carbone en Fe et FeO. La réaction implique la carbo-réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la formation de particules réduites d'oxyde de fer et de gaz d'oxydes de carbone.

Les fibres ainsi obtenues sont thermiquement et mécaniquement stables et insensibles aux milieux solvants aqueux ou organiques. Cela en fait un matériau intéressant pour la conception de filtres catalytiques et d'autres applications. Cette proposition a été illustrée par décomposition catalytique

![](_page_4_Picture_0.jpeg)

Figure 4 - **Fibres à base de P4VP encapsulant les micro-/nanoparticules d'hématite**. (a) Briquettes fibreuses cylindriques, obtenues par lyophilisation de suspensions de fibres. (b) Décomposition de  $H_2O_2$  par une fibre catalytique. (c) Matériau microfibre carbonisé (image MEB). (d) Nanoparticules à base de fer intégrées dans la matrice carbone (image MET) (reproduit avec permission de [16]).

du peroxyde d'hydrogène en présence des fibres catalytiques carbonisées. Des filtres ont été formés dans des capillaires en verre de 2 mm de large. Une solution de  $H_2O_2$  dans de l'eau distillée a été poussée à travers le filtre par une micropompe péristaltique. Les bulles de gaz  $O_2$  se forment après des intervalles de temps réguliers à la sortie du filtre. Ainsi, le matériau fibreux peut être utilisé pour le filtrage catalytique, bien que sa performance soit encore à améliorer.

#### Libération programmée de médicaments macromoléculaires

La possibilité d'ingénierie de la structure intérieure des microtubes et microfibres polymères enroulés ouvre également une autre application avancée : la libération programmée de molécules thérapeutiques, synchronisées avec les biorythmes d'un corps humain. Étant donné que la physiologie et la biochimie humaine varient pendant une période de 24 heures selon le soi-disant « cycle circadien », certains traitements pharmacologiques sont plus efficaces et/ou moins toxiques à certaines périodes de la journée. Par exemple, le pic du cortisol sérique, de l'aldostérone, de la testostérone, de l'adhésivité plaquettaire ou de la viscosité du sang sont observés pendant les premières heures de la journée. En revanche, la concentration d'insuline, de cholestérol, des triglycérides, le nombre de plaquettes et le taux d'acide urique sont au plus haut tard dans la journée. Par conséquent, de multiples séquences pour l'administration d'un médicament ou une combinaison de deux médicaments différents à des moments distincts peuvent être bénéfiques dans les situations pour lesquelles non seulement la quantité mais aussi le moment de la prise du médicament sont importants. L'administration contrôlée des drogues macromoléculaires (DM), telles que les protéines [23], est associée à des problèmes spécifiques liés à leur masse moléculaire élevée. La libération de ces médicaments à partir de matrices polymères, explorées avec succès pour les substances à faible masse moléculaire, n'est pas optimale dans le cas des DM en raison des très faibles taux de diffusion des macromolécules dans le matériau. En outre, la libération complète de macromolécules est limitée en raison de leur enchevêtrement dans la matrice polymère. Afin d'optimiser la libération des DM, les réservoirs de médicaments sont organisés souvent sous forme de matériaux poreux hiérarchisés, dans lesquels le transport des molécules de médicament à l'extérieur de la matrice se poursuit par diffusion le long des macropores avec des diamètres de 50 nm et plus.

Une nouvelle stratégie a été proposée pour l'administration programmée des drogues macromoléculaires [14]. Dans cette approche, les macromolécules solubles dans l'eau sont initialement encapsulées dans les microfibres, qui sont produites parauto-enroulement de films AC dans des solutions aqueuses, comme décrit ci-dessus. Des répartitions complexes de la concentration de macromolécules le long de l'axe de la fibre peuvent être réalisées par un motif 2D des films avant l'enroulement. La fibre est intégrée dans une matrice PDMS imperméable à l'eau de telle sorte qu'une seule extrémité de la fibre est accessible à l'environnement externe. Lorsque ce système est placé dans un milieu aqueux, la fibre commence à gonfler, ce qui entraine l'ouverture de la cavité au centre de la fibre,

![](_page_5_Figure_0.jpeg)

Figure 5 - Libération programmée du médicament à partir des fibres d'acétate de chitosane incorporées dans la matrice PDMS. (a) Schéma de l'expérience ; la libération de médicament commence lorsque le front de gonflement arrive à l'emplacement de drogue. (b) Sortie pulsatile du médicament modèle (reproduit avec permission de [14]).

à partir de laquelle les macromolécules peuvent s'échapper dans l'environnement. Les DM ne peuvent pas diffuser à l'extérieur de la fibre jusqu'à l'arrivée du front de gonflement vers le placement du spot de la drogue (figure 5a). Par conséquent, la cinétique de la libération peut être contrôlée par : (i) la vitesse de propagation de gonflement de la fibre à partir de l'extrémité ; (ii) la distribution des macromolécules le long de l'axe de la fibre ; et (iii) le transport diffusionnel des macromolécules le long de la cavité au centre de la fibre vers l'extrémité de la fibre. Une large gamme de cinétique de libération peut être programmée en tenant compte de ces trois facteurs. Par exemple, l'isothiocyanate dextrane de fluorescéine (« fluorescein isothiocyanate dextran », FID), un médicament macromoléculaire modèle populaire, a été libéré de manière pulsatile (figure 5b). Cette cinétique de libération a été obtenue à partir des fibres AC fonctionnalisées par deux taches de FID, positionnées à 1 mm et 4 mm de l'extrémité de la fibre. La cinétique de libération peut être contrôlée sur des intervalles de temps de plusieurs heures ou des dizaines d'heures, ce qui correspond aux exigences des thérapies chronomodulées.

а

### Fabrication d'objets 3D à partir de modèles 2D : kirigami des couches élastomères

La relaxation des contraintes mécaniques d'un film avec une courbure spontanée peut être explorée pour la formation d'une multitude de formes 3D [15]. Le processus ressemble à l'art ancien japonais de la découpe et du pliage du papier, le kirigami. Cependant, dans ce cas, le motif sur une surface avec une courbure intégrée prend son aspect volumétrique grâce à la flexion plutôt qu'au pliage. Deux exemples de motifs 2D et leurs formes 3D correspondantes sont présentés à la figure 6. Une forme similaire à une cage (ou une couronne) provient d'un motif en forme d'étoile (*fiqure 6a*). Un autre exemple est le repliement automatique d'un motif 2D spécifique dans une sphère (figure 6b). De telles sphères peuvent avoir un certain intérêt lorsqu'elles sont réduites et exploitées comme conteneurs pour les cellules vivantes ou pour les applications de délivrance de médicaments. Ainsi, des capsules autopliables à base de bicouches en polycaprolactone-poly(N-isopropylacrylamide) à motif étoile, capables de capturer et libérer des cellules de levure en réponse à un signal de température, ont été proposées [18]. L'ouverture et la fermeture des microsphères sont obtenues en raison du rétrécissement réversible et du gonflement du poly(N-isopropylacrylamide) autour de 32 °C. De tels systèmes peuvent être utiles pour les traitements basés sur les cellules souches [24]. De toute évidence, les microparticules et les macromolécules de nature différente peuvent être encapsulées dans les capsules autopliées et libérées par elles aussi. Les régions convexes des plaques peuvent être combinées avec celles concaves par l'alternance de la position (face-face ou côté arrière) de la couche de rétrécissement. Cela peut considérablement élargir la multitude des formes qui peuvent être réalisées au sein de l'approche. La simulation par ordinateur pourrait être importante pour la conception de formes 3D à partir de figures 2D via la relaxation du stress.

#### **Dispositifs microfluidiques**

Comme indiqué précédemment, la possibilité de contrôler la structure intérieure des micro-objets constitue l'un des principaux avantages de la microfabrication par auto-enroulement de couches minces. Cette possibilité est particulièrement utile pour la conception de dispositifs microfluidiques, car elle permet une structuration complexe des parois internes des microcanaux. Aucune autre approche ne semble pouvoir fournir une polyvalence et une résolution spatiales similaires des motifs intratubulaires. Cela pourrait offrir de nouvelles possibilités à des domaines tels que la microfluidique, y compris la microfluidique protéomique [25]. La possibilité d'enrouler une bicouche avec un motif conducteur métallique permet une

![](_page_5_Picture_7.jpeg)

Figure 6 - Autopliage de figures 2D en objets 3D : couronne (a) et sphère (b) (reproduit avec permission de [15]).

![](_page_6_Figure_0.jpeg)

Figure 7 - Dispositifs microfluidiques à la base de microtubes PDMS auto-enroulés. (a) Intégration de circuits électriques et microfluidiques (schéma). Un motif conductif en forme de « V » a été formé sur le film PDMS avant l'enroulement. (b) Réaction chimioluminescente dans le microtube PDMS avec et sans chauffage du tube par l'électrode. Lorsque le courant est « activé », la réaction est accélérée et l'incandescence de la solution chimioluminescente devient visible (reproduit avec permission de [4]).

intégration facile des circuits électriques et microfluidiques pour les dispositifs de « laboratoires sur puce », caractérisés par un contrôle précis des champs thermiques et électromagnétiques dans les microtubes. Ceci a été démontré par un contrôle de la température de la réaction chimioluminescente à l'intérieur du microcapillaire PDMS [4]. À cette fin, des électrodes en forme de « V » ont été formées au-dessus des films PDMS par de l'encre argentée et enroulées (fiqure 7a). Une solution, prise à partir d'un bâtonnet chimique chimioluminescent commercial (mélange de solutions d'ester d'oxalate de phényle, de peroxyde d'hydrogène et d'un colorant fluorescent), a été injectée dans le tube. Une source de courant électrique a été connectée à l'électrode via les plaquettes de contact. L'intensité de la réaction, qui peut être visualisée par l'intensité de l'émission de lumière, a été contrôlée par le chauffage via un courant électrique traversant la résistance (figure 7b). En raison du rapport surface/volume élevé des tubes, la chaleur est rapidement dissipée dans l'environnement, ce qui conduit à une forte localisation de la température élevée et des émissions lumineuses intenses dans les parties encastrées des électrodes. L'intensité de la réaction peut varier en fonction de la tension appliquée.

#### **Conclusion et perspectives**

L'auto-enroulement spontané est un phénomène micromécanique intéressant qui peut être obtenu relativement facilement dans des films polymères de nature différente. L'effet peut être réalisé par différents moyens. Dans les films bicouches, tels que P4VP/PS, il est dû à un gonflement différent des couches chimiquement distinctes dans les solvants sélectifs, tels que l'eau acide. Le résultat similaire peut être obtenu dans des films d'un homopolymère avec un gradient de réticulation. Les films à base d'élastomère, dans lesquels la déformation gradient et le moment de flexion qui en résulte sont dus aux contraintes mécaniques intégrées dans les films au cours de leur préparation, constituent un cas spécial.

Le phénomène ouvre des opportunités sans précédent pour l'ingénierie des structures et des matériaux microtubulaires et fibreux, en permettant l'accès direct aux couches intérieures des structures. Avant l'enroulement, les films peuvent être fonctionnalisés par une multitude de techniques de traitement de surface. Nous avons utilisé cette particularité de l'approche pour différents applications, telles que l'encapsulation de microparticules de catalyseur et de macromolécules fluorescentes, la création de filtres catalytiques, et les supports de libération programmée de médicaments macromoléculaires. La méthode est également une très grande perspective pour la conception de nouveaux dispositifs microfluidiques, intégrés aux circuits électroniques. Il est également intéressant que l'approche qui explore l'autoassemblage permet de réaliser des objets 3D à partir de modèles 2D correctement conçus. Les applications des systèmes auto-enroulés sont les plus susceptibles dans les domaines où le taux de production relativement faible est compensé par une valeur ajoutée élevée grâce à une fonctionnalisation complexe des fibres enroulées. Cela concerne avant tout les applications biomédicales, telles que les systèmes de délivrance de médicaments. Le développement futur dans cette direction sera probablement axé sur l'utilisation de polymères biosourcés et biocompatibles, tels que le chitosane, l'alginate, la gélatine et d'autres. Il est possible que la recherche fondamentale en microfluidique puisse largement bénéficier du contrôle précis des parois cachées des microcapillaires.

<sup>a</sup> Une *ride* est un pli dans la surface d'un objet solide, généralement constitué d'une mince couche plus rigide à la surface d'un substrat plus mou (http://dictionnaire.education/fr/ride). Le flambage, ou flambement, exprime une déformation transversale d'un poteau longiligne étroit soumis à une compression (www.formules-physique.com/categorie/313).

<sup>b</sup> Les *paramètres cristallins*, ou *paramètres de maille*, sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal (http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/Param%C3%A8tre%20 cristallin/fr-fr).

[1] Vorob'ev A.B., Prinz V.Y., Directional rolling of strained heterofilms, Semicond. Sci. Technol., 2002, 17, p. 614.

[2] Prinz A.V., Prinz V.Y., Applications of semiconductor micro- and nanotubes in biology, Surf. Sci., 2003, 532-535, p. 911.

[3] Thurmer D.J., Deneke C., Mei Y., Schmidt O.G., Process integration of microtubes for fluidic applications, Appl. Phys. Lett., 2006, 89, p. 223507.

[4] Gómez L.P.C., Bollgruen P., Egunov A.I., Mager D., Malloggi F., Korvink J.G., Luchnikov V.A., Vapour processed self-rolled poly(dimethylsiloxane) microcapillaries form microfluidic devices with engineered inner surface, Lab Chip, 2013, 13, p. 3827.

[5] Deneke C., Schmidt O.G., Structural characterization and potential X-ray waveguiding of a small rolled-up nanotube with a large number of windings, Appl. Phys. Lett., 2006, 89, p. 123121.

[6] Luchnikov V., Sydorenko O., Stamm M., Self-rolled polymer and composite polymer/metal micro- and nanotubes with patterned inner walls, Adv. Mater., 2005, 17, p. 1177.

[7] Luchnikov V., Stamm M., Akhmadaliev C., Bischoff L., Schmidt B., Focused-ion-beamassisted fabrication of polymer rolled-up microtubes, J. Micromech. Microeng., 2006, 16, p. 1602.

[8] Luchnikov V., Stamm M., Self-rolled polymer microtubes with engineered hidden walls, Physica E, 2007, 37, p. 236.

[9] Luchnikov V., Kumar K., Stamm M., Toroidal hollow-core microcavities produced by selfrolling of strained polymer bilayer films, J. Micromech. Microeng., 2008, 18, p. 035041.

[10] Luchnikov V., Balan L., Photochemistry for advanced nanoengineering: polymer microtubes with inner walls coated with silver nanoparticles, Nanomater. Nanotechnol., 2014, 4, p. 1.

[11] Brossard R., Luchnikov V., Guenoun P., Malloggi F., Patterning of spontaneously rolling thin polymer films for versatile microcapillaries, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2017**, *55*, p. 721.

[12] Luchnikov V.A., Saito Y., Tzanis L., Novel fibrous material created by self-rolling of a ratterned polymer thin film, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, p. 1404.

[13] Saito Y., Luchnikov V., Inaba A., Tamura K., Self-scrolling ability of differentially acetylated chitosan film, *Carbohydr. Polym.*, **2014**, *109*, p. 44.

[14] Egunov A., Inaba A., Gree S., Malval J.P., Tamura K., Saito Y., Luchnikov V., Timeprogrammed release of fluoroscein isocyanate dextran from micro-pattern-designed polymer scrolls, *J. Control. Release*, **2016**, *233*, p. 39.

[15] Egunov A.I., Korvink J.G., Luchnikov V.A., Polydimethylsiloxane bilayer films with an embedded spontaneous curvature, *Soft Matter*, **2016**, *12*, p. 45.

[16] Ghimbeu C.M., Egunov A.I., Ryzhikov A.S., Luchnikov V.A., Carbon-iron microfibrous material produced by thermal treatment of self-rolled poly(4-vinyl pyridine) films loaded by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2015**, *31*, p. 881.

[17] Luchnikov V., Ionov L., Stamm M., Self-rolled polymer tubes: novel tools for microfluidics, microbiology and drug-delivery systems, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, p. 1943.

[18] Stoychev G., Pyretskiy N., Ionov L., Self-folding all-polymer thermoresponsive microcapsules, *Soft Matter*, **2011**, *7*, p. 3277.

[19] Motornov M., Royter H., Lupitskyy R., Roiter Y., Minko S., Stimuli-responsive hydrogel capsules by material efficient and robust cross-linking-precipitation synthesis revisited, *Langmuir*, **2011**, *27*, p. 15305.

[20] Harnish B., Robinson J.T., Pei Z., Ramström O., Yan M., UV-cross-linked poly(vinyl pyridine) thin films as reversibly responsive surfaces, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 4092.

[21] Turmanova S.C., Complexes of heavy metals with nitrogen containing copolymers: electrochemical and physicomechanical properties, *Express Polym. Lett.*, **2007**, *1*, p. 585. [22] *Smart Textiles and Their Applications*, V. Koncar (ed.), Woodhead Publishina, **2016**.

[22] Jinar Founds and Their Apprendicity, Choncar (ed.), Frontier (ed.), Fr

[24] Trounson A., McDonald C., Stem cell therapies in clinical trials: progress and challenges, *Cell Stem Cell*, **2015**, *17*, p. 11.

[25] Gomez F.A., Microfluidics in protein chromatography, *Methods Mol. Biol.*, **2010**, *681*, p. 137.

#### Valeriy A. LUCHNIKOV,

chargé de recherche CNRS à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse.

\* valeriy.luchnikov@uha.fr

![](_page_7_Picture_17.jpeg)

### Formation Recherche Transfert & valorisation

L'Institut polytechnique de Grenoble - Grenoble INP est un établissement public d'enseignement supérieur et de recherche fédérant 6 écoles d'ingénieurs :

Ense3, Ensimag, Esisar, Génie industriel, Pagora et Phelma

37 laboratoires autour de 5 défis scientifiques : l'énergie, l'environnement, la société du numérique, les micro et nanotechnologies et la mondialisation (industrie et innovation).

Grenoble INP est le plus grand centre de formation d'ingénieurs de France avec 5200 élèves et un des plus grand centre de formation doctorale avec plus de 200 thèses soutenues par an.

Institut polytechnique de Grenoble (Grenoble INP) 46 avenue Félix Viallet - 38031 Grenoble Cedex 1 - France Tél +33 (0)4 76 57 45 00 Fax +33 (0)4 76 57 45 01 contact@grenoble-inp.fr

![](_page_7_Picture_24.jpeg)

![](_page_7_Picture_25.jpeg)

www.grenoble-inp.fr f 🎔 🎯 🖨 🕲 🖸 🖉 🕲