

SYSTEMES SUPRA ET MACROMOLECULAIRES : PROPRIETES, FONCTIONS, INGENIERIE

Président

Jean-François GERARD

Membres de la section

Thomas BICKEL
 Christophe BLANC
 Redouane BORSALI
 Elodie BOURGEAT-LAMI
 Isabelle CANTAT
 Christophe CHASSENIEUX
 Henri CRAMAIL
 Renaud DEMADRILLE
 François EHRENFELD
 Christine GOURIER
 Laurent HELIOT
 Anne JONQUIERES
 Jean-François LEGRAND
 Zohair MISHAL
 Michel RAWISO
 Philippe RICHETTI
 Jean-Jacques ROBIN
 André SCHRODER
 Cécile SYKES
 François TOURNILHAC

AVANT-PROPOS

Les membres de la Section 11 auraient aimé consacrer plus de temps à la réflexion et rédaction de ce rapport de conjoncture et de perspective. Les délais de production de ce document ne leur ont pas permis de pouvoir travailler complètement les éléments de bilan et de recommandations qui leur semblent essentiels. La Section suggère qu'à l'avenir, ce rapport soit demandé dans la dernière année de mandature des sections du Comité National afin de leur permettre, à travers le travail d'évaluation d'une plus grande partie des chercheurs et d'analyse des activités des unités auxquelles ils appartiennent, de mieux connaître la communauté scientifique de leur Section.

1 - INTRODUCTION

Il faut tout d'abord rappeler les origines de la Section 11, section souhaitée d'interface lors de sa création et qui rassemble des chimistes des polymères, des physico-chimistes et physiciens de la matière molle mais aussi des chercheurs affichés 'matériaux'. Son intitulé reprend parfaitement cette culture commune quelle que soit la communauté à laquelle les acteurs appartiennent, chimistes ou physiciens, qui est celle du développement d'approches pluridisciplinaires pour la conception d'architectures et de morphologies depuis l'échelle moléculaire de matériaux ou systèmes supramoléculaires ou macromoléculaires en vue de conférer des comportements physiques spécifiques. La Section 11 réunit des compétences de cœur comme la chimie macromoléculaire, la physico-chimie, la physique de la matière molle et la science des matériaux polymères mais a la particularité de pouvoir porter des projets de recherche aux interfaces avec d'autres disciplines comme la chimie organique, la chimie du solide, la catalyse ou la biochimie, la biologie, le génie des procédés, la mécanique, etc. Cette culture interdisciplinaire de la Section 11 est désormais bien ancrée et nombre sont les projets liant chimie d'objets moléculaires ou macromoléculaires à l'étude des comportements physiques des systèmes y compris de systèmes biologiques. Cette spécificité dans le paysage national s'appuie bien entendu sur des compétences disciplinaires scientifiques fortes et reconnues internationalement et conduisent ainsi les 310 chercheurs CNRS lui sont rattachés à être présents dans des laboratoires des Instituts de Chimie, de Physique, des Sciences Biologiques et des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes. Compte tenu des activités liées à la Section 11, de nombreux laboratoires ont une appartenance principale ou secondaire à celle-ci mais les regroupements nombreux d'unités mixtes lors des derniers contrats quadriennaux rendent difficiles leur décompte puisque les unités de grande taille créées sont très pluridisciplinaires. Le nombre d'enseignants-chercheurs travaillant dans le

champ en Section 11 est donc très important.

Les principales évolutions des approches développées en Section 11 sont, comme pour beaucoup d'autres communautés, liées aux nouveaux enjeux sociétaux. En effet, on retrouvera dans la suite plus en détail des thématiques qui ont comme directe motivation ces nouvelles exigences dans le domaine de l'énergie, de l'environnement et en particulier de la préservation des ressources naturelles, ou de la santé. Si le risque pouvait être de nuire à l'émergence de projets de recherche de rupture en limitant les questions scientifiques posées, les chercheurs se sont approprié ces nouvelles demandes en développant des travaux originaux et en revisitant des concepts et des approches qui pouvaient sembler plus traditionnels. C'est notamment le cas pour la chimie macromoléculaire qui a vu dans l'utilisation de synthons biosourcés ou dans la nécessité de développer des chimies de polymérisation avec des systèmes de catalyse ou des milieux de polymérisation plus respectueux de l'environnement, l'opportunité de repenser les outils de polymérisation et de travailler de manière accrue à l'interface avec la chimie de catalyse et la biochimie. Pour ce qui est de l'interface avec la biologie et la santé, l'évolution déjà remarquée en 2004 d'une grande partie de la communauté vers des préoccupations relevant des sciences du vivant, du diagnostic et de la thérapeutique se voit confirmée avec nombre de chercheurs et d'unités affichant ces thématiques. La tradition d'interdisciplinarité de la Section 11 sert ainsi parfaitement les projets qui, par essence, requièrent des approches associant chimie, physico-chimie, physique et biologie.

Les travaux des chercheurs de la Section 11 sont en forte interaction avec les milieux socio-économiques. Cette réalité se traduit par l'implication des laboratoires dans des contrats avec des entreprises de manière bilatérale ou soutenus par les nombreux outils de collaboration désormais proposés : projets ANR collaboratifs, pôles de compétitivité, projets européens, etc. mais aussi à travers des unités mixtes de recherche associant CNRS et entreprises ou le CEA. Un autre indicateur de son implication avec le monde socio-économique est le nombre important d'actions de valorisation (brevets ou création de start-ups). Ce constat justifie la pertinence des projets menés mais aussi la capacité, dans le champ de recherches de la Section 11, de développer une recherche fondamentale répondant aux critères d'excellence mais aussi à des applications économiquement viables.

Le présent rapport présentera tout d'abord les thématiques dites de cœur de la Section 11 (Partie 2) :

- Science de la Matière Molle
- Chimies et Architectures Macromoléculaires
- Matériaux Moléculaires et Supramoléculaires-Systèmes Fonctionnels

Les thématiques transverses, faisant appel à des expertises scientifiques diverses, dans lesquelles on retrouvera plus encore l'interdisciplinarité développée en Section 11 seront alors abordées en essayant d'identifier les objets d'études et les concepts et méthodologies adoptées (Partie 3) :

- Surfaces et Interfaces
- Théorie et Simulation
- Interface avec la Biologie

Enfin, pour chacune de ces parties, nous dégagerons les forces et faiblesses des activités et identifierons les opportunités et actions devant se mettre en place pour répondre aux enjeux de demain.

2 – THEMATIQUES DE RECHERCHE DU cœur DE LA SECTION 11

1.1 Science de la matière molle

1.1.1 Introduction

On qualifie de molle toute matière donnant une réponse forte à une sollicitation ou un signal de commande faible. C'est aussi tout additif qui, en faible quantité, change fortement les propriétés d'usage d'un matériau. Cette matière molle s'étend des cristaux liquides aux molécules biologiques, en passant par les polymères, les gels, les cellules vivantes, les colloïdes, les tensio-actifs, les émulsions, les mousses et les grains en suspension. Elle se retrouve dans les matériaux de tous les jours, ce qui la relie à des problèmes industriels. Toutefois, si des progrès découlent de la compréhension et de la maîtrise des lois de comportement de ces matériaux, la matière molle est aussi l'objet d'une recherche fondamentale. Il existe en effet un échange permanent entre applications et problèmes fondamentaux dans ces domaines.

La science de la matière molle concerne en France une communauté scientifique nombreuse qui va bien au-delà de celle que regroupe la Section 11 du CoNRS. Elle est toutefois au cœur des activités de cette section. Elle a atteint un niveau certain de maturité mais les scientifiques s'intéressant à des systèmes de plus en plus complexes, souvent liés à des enjeux sociétaux, des défis importants continuent à se poser. La science de la matière molle exige des connaissances et une approche interdisciplinaires, associant chimie, physico-chimie, physique et biologie.

Nous définirons dans ce qui suit les contours du domaine en considérant les objets d'étude ainsi que les concepts et méthodes associés. Nous essaierons également de préciser les avancées et les forces en présence avant de conclure en proposant quelques recommandations.

1.1.2. Objets d'étude - Concepts et méthodes associés

1.1.2.a Objets d'étude

a.1 Tensioactifs et cristaux liquides

Les problématiques d'auto-organisation des petites molécules (cristaux liquides thermotropes, lyotropes, tensioactifs) sont à l'origine d'une bonne partie des activités historiques de la Section 11, tant pour la

synthèse dirigée de petites molécules que dans les études structurales et physiques de mésophases. Aujourd'hui, ce domaine de recherche a atteint une certaine maturité ce qui se traduit à la fois par un ralentissement de la recherche directement sur les thématiques centrales mais aussi un essaimage important de cette culture « cristaux liquides » vers d'autres thèmes de recherches (nano-objets, nanocomposites, systèmes vivants, cytosquelette), voire d'autres communautés (chimie du solide, électronique moléculaire par exemple) Si les activités « mésophases » et « auto-organisation » sont moins centrales, on les retrouve donc dans de multiples thématiques de recherche relevant de la section.

La synthèse dirigée était traditionnellement consacrée à la formation de mésophases originales pouvant être très complexes (phases ferroélectriques, phases cubiques, etc.). Cette démarche, moins présente après le départ de plusieurs spécialistes dans la dernière décade, se retrouve cependant dans la synthèse contrôlée de molécules discotiques et dans la maîtrise de leurs propriétés électroniques. Des approches nouvelles ont également émergé ces dernières années. On notera ainsi l'apparition d'une nouvelle classe de thermotropes : les cristaux liquides ioniques. De nouvelles synthèses dans des milieux autres que l'eau et les milieux carbonés, comme l'assemblage de tensioactifs fluorés, sont également abordés. On peut ainsi noter l'utilisation de briques de synthèse originales comme des nanoparticules dans des mésogènes, conduisant à une organisation spontanée de ces nanoparticules. Cette dernière approche est vraisemblablement amenée à se développer en raison de l'originalité de la démarche et des propriétés optiques des matériaux ainsi générés. Des progrès sensibles ont également été observés dans la synthèse et la préparation de nanoparticules anisotropes pour créer des cristaux liquides colloïdaux (à base de cellulose, d'argiles, d'oxydes métalliques ou même de virus) et l'utilisation de ces derniers comme systèmes modèles en matière condensée.

On doit enfin noter que de nombreuses équipes, y compris en chimie du solide, utilisent de plus en plus les mécanismes d'auto-organisation dans des approches « bottom-up » pour développer des matériaux nanostructurés ou encore des nanoparticules et nano-objets à partir d'empreintes ou templates mésomorphes, de réactions en phases micellaires, voire de cristaux liquides colloïdaux, etc...

On retrouve une évolution semblable dans les approches physico-chimiques et structurales. Les études en volume de phases simples (corps purs thermotropes, phases aqueuses de tensioactifs) laissent souvent place à la formulation et à l'étude de systèmes plus complexes que nous qualifierions de « composites basés sur des cristaux liquides ». La démarche n'est pas entièrement nouvelle, mais elle a tendance à se généraliser à de nombreux systèmes thermotropes et lyotropes permettant soit de contrôler l'orientation de particules dopantes (nanoparticules anisotropes ou nanotubes de carbone dans des mésophases par exemple), soit de modifier les propriétés des mésophases dopées (par exemple abaissement du seuil de Fredericksz d'un nématique à l'aide de particules ferromagnétiques). La Section note également un regain d'intérêt pour la maîtrise de

l'alignement des cristaux liquides, non plus pour des aspects traditionnels liés à l'affichage, mais en direction de l'électronique moléculaire ou organique avec en particulier l'orientation au sein de films minces de phases colonnaires pour le photovoltaïque. Il est vraisemblable que l'étude de l'alignement de mésophases soit relancée dans ce cadre.

Enfin, on doit noter que même pour les phases simples, certaines propriétés physiques et mécanismes associés ne font toujours pas l'objet d'explications satisfaisantes. Ils ont, en effet, résisté depuis longtemps à l'analyse, mais des études renouvelées à l'aide de méthodes ou d'outils innovants ont permis une meilleure compréhension. On peut ainsi noter les transitions vitreuses des phases thermotropes confinées, l'effet Lehman dans les phases chirales, le comportement rhéologique de lyotropes et leurs transitions sous cisaillement et la dynamique de l'ancrage des nématiques.

Enfin, si les recherches liées aux aspects technologiques d'affichage LCD sont maintenant très réduites en France, il reste encore de nombreuses petites niches technologiques continuant à faire l'objet de recherches appliquées, que ce soit dans le domaine des télécommunications, des matériaux pour l'optique, des vitrages intelligents, etc... Dans le cas des tensioactifs, de nombreuses applications dans le domaine de la cosmétique, de l'encapsulation et de la vectorisation, sont présentes.

a.2 Gels et systèmes auto-assemblés

Le domaine des gels connaît un renouveau notamment en raison de la mise en œuvre des méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées qui permettent d'obtenir des microgels, voire des nanogels, avec des propriétés différentes de leurs homologues macroscopiques en raison des échelles de longueur mises en jeu. Le but est souvent d'induire des changements conformationnels de ces objets via des stimuli extérieurs (pH, force ionique, température, rayonnement) de manière à disposer de matériaux stimulables ou activables. Un effort important est mené pour substituer les monomères classiques par des molécules d'origine naturelle principalement les polysaccharides ou par des homologues biodégradables. Ces micro-nanogels sont souvent utilisés comme matrices hôte de charges inorganiques (ferrofluide, QD) ou de molécules hydrophobes, le polymère jouant alors le rôle de véhicule ce qui conduit à des systèmes intéressants en galénique.

La structure chimique des gels ne cesse de se complexifier. On peut par exemple associer au sein d'un même réseau un monomère organique et des nœuds de réticulation inorganiques (oxydes colloïdaux, argile, clusters métal-oxo POSS,...). Les gels hybrides ainsi élaborés présentent des propriétés mécaniques spectaculaires (résistance à la compression, déchirure, adhésion...). On peut également associer deux partenaires incompatibles et tirer profit de la microséparation de phase pour texturer les gels (cas des gels à base de protéines et de polysaccharides ou de type IPN). Généralement, le solvant considéré est l'eau, mais les liquides ioniques font leur apparition depuis peu et sans nul doute, dans les années à venir, se présentera la nécessité de recourir aux polymères pour contrôler les

propriétés rhéologiques de ces fluides complexes.

Dans le domaine des systèmes auto-assemblés, les copolymères à blocs continuent d'être présents. De la même manière que pour les gels, la prise en considération lors de la synthèse de blocs biosourcés ou biocompatibles et/ou biodégradables a été largement amorcée. D'un point de vue fondamental, les copolymères à blocs continuent à poser des questions fondamentales notamment en ce qui concerne leurs propriétés d'auto-assemblage en solvant sélectif puisqu'elles semblent être contrôlées plus cinétiquement que thermodynamiquement. Néanmoins, les phases organisées de copolymères à blocs à l'état fondu ou en solution constituent des matrices de choix pour organiser à leur tour des nanoparticules inorganiques ou plus simplement permettre leur manipulation dans des milieux d'intérêt. Dans ce dernier cas, les formulations peuvent devenir complexes et faire intervenir un nombre important de composants (copolymères à blocs, tensioactifs, polyélectrolytes). Elles nécessitent de faire appel aux techniques de diffusion de rayonnement et donc aux grands instruments pour être caractérisées. De nouveaux outils d'analyse et de simulation des spectres de diffusion (Monte-Carlo inverse) ainsi obtenus ont dû être élaborés pour décrire au mieux ces assemblages hybrides complexes aussi bien à l'état fondu qu'en solution. Les systèmes auto-assemblés sont souvent valorisés comme agents de contrôle des propriétés rhéologiques des fluides complexes. À ce titre, la rhéophysique s'intéresse de plus en plus aux couplages structure-cisaillement en élaborant des outils de mesure des champs locaux de vitesse ou en utilisant la milli- et microfluidique.

En dernier lieu, il faut mentionner les gels du cytosquelette ou gels d'actine qui ont des propriétés viscoélastiques, c'est-à-dire présentent un comportement élastique aux temps courts (< min) et visqueux aux temps longs. Ils ont de plus la capacité de s'assembler et se désassembler en fonction du temps. Leurs propriétés mécaniques peuvent être ainsi mesurées sur des cellules ou dans des systèmes *in vitro*. Dans la cellule, ces gels répondent à une signalisation mécanique et se renforcent dès qu'une perturbation a lieu. Aussi, la compréhension des gels du cytosquelette nécessite le développement de modèles génériques de contractilité hors-équilibre. À la fois théorie et expériences dévoileront les mécanismes génériques de tels systèmes hors-équilibre.

Les auto-assemblages dynamiques de petites molécules ou de macromolécules constituent des objets d'étude pour lesquels de plus en plus d'intérêt est porté de par leurs applications potentielles dans de nombreux domaines, des matériaux stimulables et adaptatifs aux biomatériaux, en passant par des matériaux à propriétés rhéologiques contrôlées. Ceux-ci utilisent les interactions spécifiques de la chimie supramoléculaire et se fondent à la fois sur la monodirectionnalité de ces liaisons pour obtenir des assemblages de dimension contrôlée mais aussi sur leur réversibilité pour mettre en place un processus d'auto-réparation. Suivant l'intensité des interactions, ou de la constante d'association, on distingue les systèmes auto-assemblés à l'équilibre thermodynamique, et réellement auto-réparant, des systèmes auto-organisés hors-équilibre, traversés par des flux et capables d'augmenter

leur complexité de manière autonome. Les dynamères développés par J-M. Lehn sont des exemples de ce type de systèmes. Les organogélateurs ou hydrogélateurs, qui sont des gels de petites molécules, en sont d'autres. Des études structurales sont alors essentielles mais il est très rare que l'on comprenne parfaitement l'assemblage à la résolution moléculaire, leur caractérisation étant faite plutôt à l'échelle macromoléculaire (rubans, hélices, nanotubes). La dynamique de ces systèmes est aussi un sujet d'étude. Les mécanismes gouvernant leur formation restent en effet relativement mal compris (contribution thermodynamique vs. contribution cinétique) et très souvent dépendent de l'histoire de l'échantillon. Les gélateurs sont très utilisés comme agents rhéo-modifiants dans les industries des revêtements et des lubrifiants. Au plan académique, une évolution vers l'étude des systèmes stimulables par des facteurs physico-chimiques ou biologiques (par exemple, des gels capables de se former en présence d'une enzyme) est observée. Le nombre de gélateurs gélifiant l'eau augmente, ce qui permet d'adresser des applications biologiques et en particulier dans la galénique. Les organogélateurs peuvent également être considérés comme gabarits ou supports par exemple pour la catalyse ou pour orienter des nanoparticules. Finalement, ils peuvent servir de gabarit pour la fabrication de systèmes mésoporeux, si l'on parvient à leur procurer une orientation. Les auto-assemblages de lipides et peptides (assemblages biomimétiques) conduisent aussi à des rubans torsadés ou des nanotubes, soit des morphologies semblables à celles qui sont observées avec les organogels et relèvent de la même problématique. Les copolymères à blocs reliés par des connections réversibles ou « dynablocks » constituent par ailleurs un nouveau type d'auto-assemblages dynamiques. Ces systèmes s'étudient à l'intérieur de collections (chimie combinatoire dynamique appliquée à des systèmes méso-structurés) et sous l'influence de différents stimuli. Ils sont susceptibles d'exprimer séquentiellement un grand nombre de mésophases à partir d'un petit nombre de constituants de base, et de présenter des propriétés d'auto-réplication au sein d'assemblages dynamiques. Ces mésophases peuvent aussi être utilisées pour de nombreuses applications.

Dans le domaine des polymères, il reste une activité de recherche qui concerne la structure des polymères et copolymères cycliques, ramifiés en forme d'étoile ou de peigne et dendronisés. Il en est de même avec les polyélectrolytes, qu'ils soient modèles comme l'ADN, naturels ou de synthèse. Les polymères ou copolymères conjugués, semi-conducteurs ou conducteurs, sont des constituants essentiels pour certaines applications notamment en électronique organique. Cela justifie une caractérisation précise des propriétés intrinsèques des molécules et de leurs assemblages mais dans ce domaine, des progrès sont encore à faire. Les polymères et copolymères dans les liquides ioniques quant à eux constituent des sujets émergents. Ces sont aussi les problèmes de confinement de macromolécules et en particulier leur conséquence sur leur dynamique (transition vitreuse) ou de transitions de phase induites par le confinement qui sont abordés en considérant différents systèmes modèles (diffusion d'une chaîne sur une surface, confinement d'ADN dans des mésophases, films suspendus et minces...). Il existe de très belles expériences permettant de suivre le

processus de dépliement d'une protéine. Les problèmes de cristallisation de polymères (processus de germination dans les polymères semi-cristallins, cristallisation 2D) continuent d'être étudiés. Le phénomène de cristallisation sous contrainte mécanique a des conséquences considérables dans la tenue mécanique des élastomères. Mais, ce sont les systèmes mixtes ou multichargés polymères-tensioactifs, polyélectrolytes-particules de charge opposée, ou polymères -colloïdes, polyplexes, qui font l'objet d'une recherche fondamentale plus importante aujourd'hui. Les applications sont en effet nombreuses car ces systèmes interviennent dans la formulation des fluides de grande diffusion (cosmétiques, peintures, boues de forage) et des vecteurs pharmaceutiques. De surcroît, ils ne sont pas aussi bien caractérisés par des équations d'états ou des lois de comportement que les systèmes binaires comportant des particules dans un solvant. Finalement, ils peuvent conduire aux nanocomposites polymères-particules qui ont des propriétés d'usage essentielles. Les nanocomposites modèles du type silice-polymère permettent ainsi de contrôler la structure à l'échelle du nanomètre et la topologie afin de modifier et de comprendre leurs propriétés mécaniques. D'autre part, les associations colloïdes donneurs d'électrons et polymères ou copolymères accepteurs pourraient aussi fournir une solution pour le photovoltaïque.

a.3 Milieux divisés, surfaces, interfaces et films

Les milieux divisés, ou dispersés, recouvrent les colloïdes, les composites ou les poreux, les émulsions, les mousses, les granulaires, les pâtes, etc. Ce sont des systèmes formés d'au moins deux phases et qui ont les propriétés des interfaces qui les composent. On peut distinguer les systèmes divisés en volume et les systèmes divisés aux interfaces. En volume, la plupart des travaux s'intéressent à la rhéologie et au vieillissement de ces systèmes. Pour les émulsions, les mousses et les granulaires, les points importants sont les écoulements et la transition de blocage ou « jamming ». Des progrès ont été réalisés grâce à l'utilisation de la vélocimétrie par imagerie par RMN (vélocimétrie IRM) et la vélocimétrie ultrasonore Doppler (VDU) pour la détermination des champs de vitesse. Dans le domaine des granulaires, la recherche porte aussi sur les effets précurseurs des écoulements de type avalanches. On peut remarquer que tous les problèmes théoriques concernant les écoulements ne sont pas résolus. Par exemple, dans le cas des mousses, la dissipation reste un phénomène non élucidé. Par contre, les effets de vieillissement commencent à être assez bien compris. En ce qui concerne les colloïdes et les systèmes mixtes colloïdes-polymères, la rhéologie est évidemment cardinale. Celle des fluides complexes en régime concentré l'est aussi, avec en particulier les phénomènes de fracturation et de cicatrisation des gels.

Avec les systèmes divisés, il est nécessaire de prendre en compte le volet formulation qui comporte la stabilisation par addition de nanoparticules. Ces dernières modifient les propriétés interfaciales et ont la propriété d'être stimulables sous l'effet de la lumière, d'un champ électrique ou magnétique ou d'un changement de température. La

microfluidique s'est bien développée ces dernières années et évolue vers une microfluidique digitale (gouttes ou petits réacteurs permettant une analyse statistique). Elle soulève aussi la question du comportement rhéophysique des fluides complexes en situation de confinement. Cette problématique est liée à l'étude des phénomènes de glissement au voisinage de surfaces, et donc à la tribologie. Finalement, la microfluidique constitue désormais un outil essentiel pour la caractérisation à haut débit, tout en permettant de traiter des problèmes d'hydrodynamique spécifiques comme l'étude de la physique associée à la dynamique d'encombrement (phénomène de colmatage), en simulant un milieu poreux modèle à deux dimensions.

Dans le domaine des surfaces, interfaces et films, les contributions sont majeures et reconnues internationalement, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Elles bénéficient de compétences et d'une solide culture sur le mouillage, le confinement, les mésophases, les émulsions et les membranes. Les recherches consacrées aux surfaces et interfaces sont toutefois reliées principalement aux besoins d'innovation technologiques et aujourd'hui aux nanotechnologies. Les applications nécessitent des surfaces ou interfaces bien structurées, périodiques ou aperiodiques, avec une ou plusieurs fonctionnalités. Pour cet ensemble de caractéristiques, il faut évidemment développer une approche pluridisciplinaire. Dans l'ingénierie des surfaces, l'utilisation des auto-assemblages de copolymères à blocs semble ainsi émerger comme voie de mise en œuvre innovante mais, ce sont probablement des combinaisons des méthodes lithographiques (« top-down ») et des auto-assemblages (« bottom-up ») qui seront utilisées dans l'avenir afin de contrôler des propriétés telles que le mouillage, l'adhésion, la friction, l'indice de réfraction, etc. Pour la fonctionnalisation de surfaces solides, mais aussi de nanocapsules, c'est le dépôt de multicouches de polyélectrolytes couche par couche (LBL) par trempage ou pulvérisation qui devient la technique la plus utilisée. Sa simplicité et la possibilité de disposer de multicouches multifonctionnalisées la rend très attractive pour l'élaboration de biomatériaux. Elle permet aussi de préparer des films stimulables. De nouveaux procédés de traitement de surface, qui semblent plus simples, comme la croissance de couches hybrides, sont toutefois proposés. Ils seront sans nul doute explorés dans l'avenir.

Sur le plan fondamental, des études sur la friction et l'adhésion de surfaces nanostructurées et de films moléculaires confinés ont été réalisées. L'utilisation d'une technique de mesure de force spécifique, le SFA-nanotribomètre, a permis d'étudier les propriétés tribologiques de films moléculaires en relation avec leur structure. Des résultats originaux ont ainsi été obtenus dans l'évolution dynamique de films mixtes de copolymères associatifs et de tensioactifs ainsi que dans l'étude de l'influence de la rugosité sur les forces de frottement entre surfaces décorées. En ce qui concerne les matériaux polymères en couches minces, des études sur le mécanisme de séchage des films sont à remarquer.

Les membranes correspondent à des matériaux perméables et sélectifs alors que les matériaux barrières font, au contraire, barrière à la migration d'un constituant

spécifique. Le domaine des membranes est évidemment riche en applications : perméation gazeuse, notamment capture du CO₂, piles à combustibles à membrane Nafion® , rejets aqueux et dessalement de l'eau de mer, etc. L'élaboration et l'étude de membranes et films barrières apparaissent en émergence (barrière au CO₂, aux hydrocarbures, ignifugation...) et retiennent une grande attention actuellement. La physique de la matière molle a par ailleurs trouvé à partir des années 1970 un intérêt particulier dans l'étude des membranes de phospholipides. Ces systèmes, simples à mettre en œuvre, se sont en effet avérés être de parfaits modèles de liquides à deux dimensions. Les théoriciens ont ainsi développé des modèles du comportement thermodynamique de ces membranes que les expérimentateurs ont validés. Aujourd'hui, l'intérêt pour les membranes de phospholipides concerne principalement leur comportement hors équilibre (sous cisaillement, saut de chaleur ou de tension...) Un petit nombre d'équipes, reconnues dans le domaine, travaillent sur ces sujets, qui restent des niches. Cependant, la dernière décennie a vu naître un engouement pour ces systèmes en tant qu'objets biomimétiques d'une part (la membrane se voit attribuer un rôle similaire à une membrane biologique dans un environnement complexe comportant des protéines par exemple) et bio-inspirés d'autre part (la membrane est utilisée comme brique de base pour la construction d'édifices complexes à visée biocompatible).

I.1.2. b Concepts et méthodes associées

b.1 Concepts

Les concepts sur lesquels s'appuient l'étude et la compréhension de la matière molle restent centrés sur l'auto-assemblage de briques élémentaires dont on cherche à contrôler les interactions afin de structurer la matière à différentes échelles de longueur et de temps. Ils ne sont pas systématiquement spécifiques et empruntent à d'autres domaines, comme la physique statistique, les transitions de phase, la rhéophysique ou la physique non linéaire. La multiplicité des échelles spatiales et de temps est la caractéristique essentielle de la matière molle. Les grandes avancées de ces dernières années ont été principalement réalisées aux échelles mésoscopiques ou nanoscopiques. Devant l'intérêt grandissant pour les systèmes mixtes, les systèmes sous champ, les propriétés mécaniques et certains processus biologiques, l'échelle de la molécule et l'échelle macroscopique devraient toutefois jouer un rôle plus important.

De nouvelles considérations se font jour, notamment le biomimétisme et la bioinspiration, les couplages structure-écoulement, la vectorisation et le vieillissement. Les systèmes bio-inspirés correspondent à des assemblages de macromolécules dont on étudie la structure, à l'équilibre ou hors-équilibre, afin de tester des modèles théoriques et de comprendre les modèles biologiques, ces systèmes n'étant pas actifs. On peut ainsi citer les multicouches de polyélectrolytes et les whiskers de cellulose. Par contre, les systèmes biomimétiques sont des systèmes reconstruits, avec un nombre réduit de constituants, qui

visent une fonction particulière. Les moteurs moléculaires et les membranes (pour les propriétés mécaniques) sont ainsi des exemples de tels systèmes biomimétiques.

Les couplages structure-écoulement sont essentiels pour les formulations. Ils se situent à la frontière entre la physique fondamentale et la physique appliquée. Les écoulements conduisent les systèmes loin de l'équilibre et peuvent entraîner des changements structuraux importants, voire irréversibles. À l'échelle macroscopique, ils peuvent conduire à des ségrégations, des instabilités et des fractures. Le couplage structure-force, ou conformation-force, à l'échelle de la molécule unique, est fondamental en biophysique.

L'importance de la vectorisation résulte de ses nombreuses applications, en pharmacologie, agroalimentaire et cosmétologie. Il s'agit d'encapsuler ou de fabriquer des complexes, si possible réversibles et non toxiques, qui permettent de transporter et libérer à des endroits précis des molécules actives, des protéines ou des oligonucléotides. La thérapie génique vise ainsi à introduire une protéine ou un fragment d'ADN dans le noyau de la cellule. Dans ce domaine, la matière molle joue un rôle important (utilisation de tensioactifs, polyélec-trolytes, liposomes, polymersomes, multicouches de polyélectrolytes). Un premier enjeu est la maîtrise de la physico-chimie de la formation des complexes. Un second est la fabrication de vecteurs non toxiques, pouvant être utilisés *in vivo*.

Les propriétés de certains matériaux évoluent dans le temps. Ces matériaux ont une histoire et l'on parle de vieillissement. Cette évolution peut être arrêtée et l'on peut même rajeunir certains matériaux via un traitement thermique ou mécanique. Ces effets de vieillissement ont été principalement étudiés sur des milieux divisés, comme les pâtes. Ils peuvent toutefois être observés sur d'autres systèmes, comme les auto-assemblages de petites molécules et de macromolécules ou les complexes.

b.2 Méthodes

Sur le plan théorique, les méthodes sont celles de la physique statistique et stochastique des milieux hétérogènes, les modélisations moléculaires et les simulations numériques.

Sur le plan expérimental, il s'agit d'obtenir des informations sur les systèmes dans une large gamme d'échelles spatiales et temporelles. Les méthodes continuent donc à faire appel aux techniques de diffusion de rayonnement et de réflectivité (lumière, rayons X et neutrons), aux microscopies (optique, confocale de fluorescence, électronique après cryofracture et cryodécapage, en champ proche, optique en champ proche, à deux photons) et à la rhéophysique, qui a connu des développements importants relatifs à la mesure de champs de vitesse locaux et à la microfluidique. Les mesures thermodynamiques (microcalorimétrie, mesures de tension superficielle, de force avec la technique SFA et de pression de disjonction) sont évidemment utiles dans de nombreux cas. La technique SFA-nanotribomètre, ou SFA-friction, est plus spécifique aux recherches dans le domaine de la nanotribologie. Finalement, la tomographie de matériaux composites peut être réalisée par utilisation

des rayons X, des ultrasons ou de la RMN. La tomographie par absorption de rayons X mous (dans la fenêtre d'énergie où l'eau est transparente) devrait se développer dans l'avenir et serait une technique d'imagerie beaucoup plus fiable que la microscopie électronique après cryofracture et cryodécapage.

Enfin, il faut souligner la microscopie STED (« Stimulated Emission Depletion » ou déplétion par émission stimulée) ou de fluorescence à balayage permettant d'atteindre des résolutions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les techniques de lithographie (microélectronique à plus petite échelle), les microfabrications, qui constituent une évolution de la microfluidique, et les microgravures, la photolithographie, les techniques permettant de réaliser des surfaces structurées sous champ et la nanofabrication utilisant des faisceaux d'ions.

1.1.3. Conclusion & recommandations

L'école française de la matière molle s'est imposée par une très forte activité et des recherches reconnues internationalement. La matière molle est un domaine pour lequel les applications font émerger des questions fondamentales. Inversement, les recherches fondamentales peuvent conduire à des innovations importantes. C'est aussi un domaine qui cultive l'interdisciplinarité entre chimie, physico-chimie, physique et biologie. Les thèmes de recherche sont nombreux et les succès de ces dernières années impressionnants. La science de la matière molle a ainsi atteint un niveau de maturité. Il reste toutefois de nombreux défis car les scientifiques s'intéressent à des systèmes de plus en plus complexes. Ils cherchent en particulier à formuler, élaborer et mettre en forme de nouveaux matériaux activables ou stimulables, nanostructurés et multifonctionnels, etc. Pour atteindre ces objectifs, une très bonne connaissance des concepts et des savoirs-faires, de la science de la matière molle, sont nécessaires. Il faut en particulier maîtriser les mécanismes physiques d'auto-organisation et d'auto-assemblage. De surcroît, il faut disposer d'une collaboration étroite entre les diverses communautés. L'expertise en science de la matière molle trouve également une application dans les matériaux d'origine biologique.

Les recommandations pourraient donc être les suivantes :

- Les physiciens n'ont plus de réticences à aborder les systèmes mixtes ou hybrides. La difficulté est toutefois la synthèse des briques de base de tels systèmes. Il y a clairement un manque en chimie des matériaux (approche « top-down »).

- Dans le domaine de la vectorisation et de l'encapsulation, il y a un besoin de structuration de la communauté scientifique. Celle-ci est actuellement trop dispersée et il n'y a pas de laboratoire dédié, ni de coordination dans ce domaine. La Section 11 pourrait donc se rapprocher de la Section 16 afin de proposer une fédération ou un groupement de recherche. On peut remarquer que le domaine de l'imagerie médicale relève de la même approche. Il s'agit en effet de considérer les bons atomes ou les bonnes molécules, et de les amener aux bons

endroits.

- Les études sur la molécule unique « protéine » ne sont pas suffisamment développées. Cette molécule est très différente d'une macromolécule comme l'ADN car elle n'a pas de site cryptique. Il serait intéressant de faire une spectroscopie de force avec une telle molécule, voire de coupler force et structure.

- Finalement, on peut noter qu'il y a toujours une frontière entre chimie et physico-chimie d'une part et fonction ou propriété d'usage d'autre part. C'est la formulation, ou encore le génie des procédés, qui se trouve à cette frontière. Il serait utile que ce domaine se renforce afin d'avoir la capacité d'aller d'un bout de la chaîne (chimie) à l'autre bout (les propriétés d'usage). Il faut donc maintenir et favoriser les approches transverses et interdisciplinaires de recherche développées par la Section 11.

1.2 Chimie et architectures macromoléculaires

1.2.1.- Introduction - Vers un renouveau de la chimie des polymères ?

La synthèse d'objets macromoléculaires les mieux contrôlés possibles en termes de topologie et de fonctionnalité reste un domaine toujours très prolifique, qui se nourrit des avancées réalisées dans la maîtrise des mécanismes et des procédés de polymérisation. L'objectif est de concevoir des polymères qui, après formulation ou auto-assemblage, donneront accès à des matériaux fonctionnels aux propriétés très diverses. Les méthodes de polymérisation ioniques vivantes et radicalaires contrôlées sont les principales voies d'accès à ces systèmes fonctionnels complexes, la voie radicalaire « contrôlée » étant maintenant couramment employée dans la plupart des laboratoires, même par les non-spécialistes du domaine qui l'utilisent comme outil.

Pour les années à venir, la chimie macromoléculaire devra pourtant évoluer en tenant compte des 'contraintes environne-mentales' que la législation nous impose (REACH). En ce sens, l'utilisation d'une catalyse plus respectueuse de l'environnement et de ressources renouvelables - qui ne concurrencent pas la chaîne alimentaire - sont certainement deux approches complémentaires qui doivent inspirer les chimistes polyméristes pour revisiter la chimie des polymères synthétiques et ainsi développer des matériaux plus éco-compatibles. Le réflexe est maintenant pris de réfléchir en termes de cycle de vie du matériau dès lors que l'on envisage de proposer des solutions alternatives dans tous les secteurs utilisant des polymères.

La chimie macromoléculaire a sûrement beaucoup à bénéficier des nouvelles catalyses (organique, enzymatique et même métallique via l'utilisation de supports pour un recyclage aisé du catalyseur), qui connaissent actuellement un engouement en chimie moléculaire. L'apport de cette discipline à la chimie des polymères doit

aujourd'hui permettre de 'repenser' les grandes méthodes de polymérisation incluant les polymérisations en chaîne, les polymérisations par étapes et la modification chimique des polymères. Elle doit également permettre de répondre aux défis imposés par les nouvelles législations qui prévoient à terme l'interdiction de certains catalyseurs métalliques aujourd'hui largement employés dans la production industrielle de polymères de premier plan (PU, PET, etc.).

Quelques laboratoires sont déjà impliqués dans l'étude et l'optimisation des mécanismes de polymérisation et sont reconnus à l'échelle internationale. Les appels à projets de l'ANR en particulier et le soutien du CNRS par le biais des programmes CPDD sont des vecteurs importants qui permettent de soutenir la recherche en chimie durable des polymères. Les pôles de compétitivité AXELERA ou IAR sont également des vecteurs essentiels au développement de la thématique.

1.2.2 Objets concernés / Concepts & méthodes associées

1.2.2.a Objets d'étude

a.1 Architectures macromoléculaires

Parmi les architectures macromoléculaires les plus étudiées et développées, les copolymères à blocs (multi-blocs) tiennent une grande part en regard de l'intérêt grandissant de ces systèmes pour de très nombreuses applications (agents de compatibilisation, catalyse en milieu confiné, nanovectorisation, nanolithographie,...). Un pan entier des recherches dans ce domaine concerne la conception de systèmes capables de répondre sélectivement à l'action d'un stimulus externe (pH, force ionique, température, champ magnétique, etc.). Le contrôle des réactions de polymérisation combinées à des réactions dites 'de ramification' (polymérisations ramifiantes contrôlées) permet également l'accès à d'autres architectures macromoléculaires plus complexes (copolymères greffés, dendrigrafts, macrocyles, nanogels, etc.) ; ces derniers systèmes présentant le plus souvent des propriétés physico-chimiques et rhéologiques très originales liées à leur topologie et leur fonctionnalité. Un apport substantiel récent à la synthèse macromoléculaire est liée à la '(re)naissance' de la chimie click qui permet assez souvent une synthèse plus rapide d'objets macromoléculaires complexes par le couplage entre fonctions alcyne et azoture ou entre fonctions thiol et alcène. Nombre de travaux font aujourd'hui appel à cette méthode de couplage. L'avenir nous dira si cela est un simple effet de mode ou un véritable tournant en chimie macromoléculaire.

Les concepts de chimie supramoléculaire, initialement développée au niveau moléculaire par J. M. Lehn, ont également été récemment transposés avec succès dans le domaine des polymères à architecture contrôlée et ouvrent actuellement des perspectives nouvelles dans le domaine des matériaux : polymères auto-réparants, matériaux membranaires etc.

a.2 Polymères bio-sourcés (synthons issus de la biomasse, etc)

La biomasse, ressource renouvelable, constitue une source inépuisable de synthons potentiellement intéressants pour l'élaboration de matériaux polymères dès lors qu'elle ne déplace pas les marchés destinés à l'alimentation humaine (lipides, polysaccharides, polyphénols,...). L'utilisation de ces bio-ressources, encore appelée 'chimie du végétal', passe inévitablement par des processus d'extraction, de captage (CO₂), de purification, de cracking qui font déjà et feront encore l'objet de collaborations fortes à l'interface avec d'autres Sections du CoNRS (12, 14...). Là encore, les milieux de polymérisation, mais également la catalyse sont au cœur des recherches. Au-delà des polymères traditionnels issus de la biomasse qui sont déjà au stade de la production industrielle (e.g. poly(acide lactique), PLA), l'enjeu réside maintenant dans le développement de nouveaux monomères polymérisables par les voies connues mises au point dans le cas des composés pétrochimiques. Cette chimie reste encore embryonnaire en France et seules quelques équipes ont franchi le pas en misant sur des projets à risques.

a.3 Hybrides organiques – inorganiques

La conception de matériaux hybrides nanostructurés alliant les propriétés des matériaux inorganiques et des polymères, continue à susciter un fort intérêt de la part de notre communauté. Il s'agit par essence d'un domaine de recherche pluridisciplinaire au carrefour de la chimie, de la physique et de la biologie avec des retombées technologiques et des applications qui dépassent largement le cadre de notre section. La modification de surface de nanoparticules inorganiques par des petites molécules organiques, des dendrimères ou des polymères constitue un axe fort de recherche qui sera amené à se développer encore d'avantage dans les années à venir. Cette fonctionnalisation permet non seulement une meilleure stabilisation et protection des nano-objets, mais elle leur confère également des propriétés nouvelles par greffage par exemple de composés fluorescents, de complexes organométalliques ou encore de molécules d'intérêt biologique. Des applications dans le domaine de l'optique (traceurs luminescents), de la catalyse ou de la biologie (sondes biologiques, vectorisation) peuvent être alors envisagées. Les méthodes mises en œuvre ici tirent largement partie des récents progrès accomplis en chimie macromoléculaire et en chimie organique (notamment la chimie « click »), mais utilisent également de plus en plus des outils et des concepts empruntés à la chimie supramoléculaire et à la chimie organométallique. Les nano-objets composites composés d'agrégats mixtes de particules organiques et inorganiques de morphologies contrôlées, obtenus soit par auto-assemblage, soit par synthèse, suscitent également un grand intérêt. Ces clusters colloïdaux dont la forme rappelle celle de molécules simples (d'où l'appellation de « molécules colloïdales »), constituent des objets d'étude particulièrement attrayants

qui présentent un fort potentiel pour la physique et soulèvent des questions fondamentales qui sont la source de réflexions à la fois pour les chimistes et les physico-chimistes. Il est possible notamment par ces approches d'élaborer des suspensions colloïdales stables de particules anisotropes qui peuvent être assemblées à leur tour en objets de dimensions supérieures. Un nouveau concept est en train de naître : celui de la chimie supra-colloïdale.

Parallèlement aux recherches menées sur les nanoparticules individuelles ou sur les agrégats de nanoparticules, un intérêt croissant est porté à l'élaboration de films minces, de multicouches ou de matériaux massifs nanostructurés obtenus par auto-organisation de nano-objets en super réseaux bidimensionnels ou tridimensionnels. Le comportement (notamment optique) de ces systèmes organisés est régi par des effets collectifs liés à l'ordre. Ainsi, les nanoparticules inorganiques sont de plus en plus combinées avec des systèmes organisés (films de savons, mésophases de cristaux liquides ou mésoporeux), qui permettent de « contrôler » cette organisation ou tiennent lieu de gabarit.

Initialement obtenues sous la forme de suspensions colloïdales, les nanoparticules peuvent également servir de base à l'élaboration de matériaux structurés par incorporation dans des matrices polymères ou dans des verres. On prendra deux exemples récents : l'élaboration de matériaux hybrides pour l'électronique organique à base de polymères π -conjugués et de cristaux de semi-conducteurs et la conception de membranes hybrides pour piles à combustible à base de zéolithes ou de nanoparticules de silice. A l'instar des matériaux nanocomposites à matrice polymère renforcés par des nanoparticules, des fibres, des plaquettes ou des nanotubes de carbone, qui sont toujours au cœur des préoccupations de notre section, ces nouveaux matériaux soulèvent des questions fondamentales telles que le rôle des interfaces sur les propriétés macroscopiques en particulier dans des conditions de sollicitations extrêmes. En outre, des efforts importants continuent à être déployés pour comprendre les mécanismes associés à la déformation de ces milieux hétérogènes et au renforcement mécanique.

Les procédés de polycondensation inorganique qui sont traditionnellement du savoir-faire de la Section 15, sont de plus en plus utilisés par les chercheurs de la Section 11. En effet, la chimie douce mise en jeu dans les procédés sol-gel de précurseurs organofonctionnels d'oxydes métalliques, est compatible avec les réactions de chimie organique et notamment de polymérisation et constitue une voie privilégiée pour la conception de matériaux hybrides à matrice polymère et nanoparticules inorganiques, de nanostructures co-continues ou de verres organo-minéraux par inclusion de petites molécules organiques. Ces matériaux peuvent être également combinés avec des nanoparticules pour l'élaboration de revêtements fonctionnels à haute valeur ajoutée (guides d'onde, films hybrides anti-réfléchissants, revêtements super-hydrophobes, anti-UV, etc). En dépit des avancées spectaculaires réalisées dans ce domaine, des verrous demeurent quand il s'agit d'extrapoler ces approches aux milieux aqueux.

a.4 Chimie macromoléculaire/ catalyse/ contrôle

Mise à part l'application de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) via les nitroxydes et le transfert dégénérateur à l'iode en milieux dispersés, ces dernières années n'ont pas vu de véritables ruptures, en France et à l'étranger, liées aux grandes méthodes de polymérisations en chaîne et à leur contrôle. Des défis restent pourtant à relever, par exemple combiner les polymérisations ioniques ou radicalaires avec les polymérisations par coordination pour l'obtention de nouveaux copolymères ou encore contrôler à l'échelle moléculaire le séquençage des unités (co)monomères dans une chaîne comme sait le faire la Nature. Quelques Laboratoires s'attaquent à ces sujets difficiles qui demandent des compétences à la frontière du périmètre de notre section (chimie organo-métallique, etc.). Dans le cas des polymérisations par étapes, leur contrôle des polymérisations a pu être récemment réalisé dans le cas de monomères aromatiques mais beaucoup reste encore à faire avec de nombreuses retombées possibles dans les matériaux polymères de fonction (membranes, électronique, etc.)

Le développement très important de la catalyse organique en chimie moléculaire pourrait sûrement apporter un nouveau souffle à la chimie macromoléculaire. Dans ce cas, l'objectif est non seulement le contrôle des polymérisations mais également la mise au point de systèmes catalytiques plus efficaces en termes d'activité, de régio- et stéréosélectivité et aussi plus respectueux de l'environnement. Les normes de plus en plus strictes (REACH) imposent de mener une véritable réflexion plus globale. En ce sens, l'utilisation des catalyseurs organiques et des systèmes enzymatiques est une voie actuellement étudiée qui devrait permettre un renouveau très intéressant de la discipline.

a.5 Procédés

Intensification des procédés

L'optimisation et l'intensification des procédés de production est actuellement une préoccupation majeure en génie des procédés. Par intensification, on entend le développement de méthodes et de dispositifs innovants permettant une amélioration significative de la qualité de production, une diminution de la consommation d'énergie, une diminution de la production de déchets et présentant un haut degré de fiabilité et de sécurité. Cette évolution dans la manière de produire correspond à une véritable mutation de notre société et constitue un défi auquel le génie des procédés aura à faire face dans les années à venir.

Procédés et développement durable

En matière d'éco-conception, on s'oriente de plus en plus vers des procédés « propres » respectueux de l'environnement, mettant en jeu un nombre limité de réactifs (dans un souci d'économie d'atomes) et un minimum d'étapes. Cela nécessite d'adapter les méthodes

existantes ou de développer de nouveaux procédés et méthodes d'analyse permettant de répondre à ces enjeux économiques et sociétaux (nouveaux catalyseurs plus actifs et plus sélectifs, procédés continus, analyses en ligne permettant de s'affranchir des étapes de prélèvement, procédés sans COV, polymérisations UV, etc.).

Procédés et miniaturisation

L'intensification des procédés passe également par une diminution de la taille des réacteurs via le développement de techniques et d'appareils adaptés. Les microsystèmes sous toutes leurs formes : microréacteurs mais aussi micromélangeurs et microéchangeurs sont au cœur de ces nouveaux dispositifs et bénéficient largement des récentes avancées technologiques des procédés de microfabrication.

Procédés et criblage haut débit

Les techniques de criblage et de synthèse haut débit qui étaient jusqu'ici l'apanage des secteurs de l'industrie pharmaceutique et des biotechnologies, sont de plus en plus appliquées aux matériaux et aux procédés. Elles permettent notamment de synthétiser et de tester en un temps record de nouveaux catalyseurs, de mettre au point des formulations complexes (peintures, encres, nanodispersions, etc), d'optimiser des procédés de synthèse ou encore d'analyser et d'évaluer les performances d'une multitude de matériaux. L'expérimentation haut-débit repose notamment sur l'utilisation de microsystèmes et de dispositifs microfluidiques qui ont connu un véritable essor ces dernières années. Si les initiatives se multiplient dans le domaine de la catalyse par exemple, elles se font encore rares au sein de notre communauté et seront vraisemblablement amenées à se développer dans le futur.

a.6 Milieux (fluides supercritiques, milieux fondus, liquides ioniques, etc)

Les méthodes de polymérisation ou de modification des polymères ont connu récemment des développements par la nature des milieux mis en œuvre. La substitution des solvants organiques par des milieux non conventionnels tels que le CO₂ supercritique, les liquides ioniques ou encore l'eau, demeure un des axes forts de recherche. Au-delà des effets de mode, l'obtention de polymères dont la récupération et la purification, peuvent être réalisées de manière simple sans générer de sous-produits, reste l'objectif à atteindre. Ceci nécessite parfois de repenser totalement la chimie mise en œuvre, la catalyse et, par voie de conséquence, les cinétiques réactionnelles. Dans ce contexte, la chimie sous micro-ondes permet par exemple de s'affranchir des solvants conventionnels en permettant l'obtention de polymères à hautes performances dans l'eau sous pression. La chimie en l'absence de solvant (milieu fondu, photopolymérisation en masse) est également une voie poursuivie par quelques équipes nationales renommées dans ce domaine et fortement soutenues par le milieu industriel. L'activité scientifique de cette communauté de faible effectif s'inscrit dans une démarche tout à fait d'actualité de développement de systèmes à faible émission de C.O.V. Enfin, les modifications de polymères réalisées par plasma

(activation, greffage...) sont du domaine de compétences de quelques laboratoires spécialisés et parfaitement reconnus par cette communauté scientifique.

I.2.4 Conclusions et recommandations

Comme on vient de le voir, la communauté des chimistes des polymères a des compétences reconnues internationalement pour des voies de polymérisation désormais bien établies comme les polymérisations radicalaires contrôlées permettant un contrôle précis des architectures et fonctionnalités. Cette communauté se voit particulièrement sollicitée sur la base des nouvelles exigences environnementales et de développement durable lui permettant de revisiter les différents outils de polymérisation, y compris considérés encore récemment comme conventionnels, avec de nouveaux monomères et synthons issus de la biomasse. Ces nouvelles démarches ne devront pas se limiter à de simples transpositions de la chimie des polymères pétro-sourcés mais l'occasion de développer des approches novatrices. Il s'agira, par exemple, de repenser la démarche de conception en intégrant une analyse du cycle vie, de prendre en compte la distribution d'architectures moléculaires et de fonctionnalités inhérente à des composés issus de la biomasse ou de prendre en compte les différents paramètres de procédé y compris des volets de catalyse. De telles orientations nécessiteront de se rapprocher d'autres communautés de chimistes comme ceux de la chimie moléculaire, organo-métallique ou de catalyse, de biochimistes mais aussi du génie des procédés.

La même nécessité de rapprochement apparaît pour le design d'architectures macromoléculaires ou hybrides organiques-inorganiques mais aussi de nanoparticules destinées à la conception de nanostructures et systèmes fonctionnels où la précision dans la topologie et fonctionnalité est essentielle. Ici encore, la maîtrise et le développement de nouveaux procédés permettront des approches novatrices qui contribueront au renouveau des thématiques en chimie macromoléculaire.

La mise en place de réelles interfaces avec les autres sections (11, 12, 13, 15, ...) devra être soutenue par le CNRS et renforcée dans les appels à projets d'agences de moyens qui confortent souvent dans ce domaine des travaux disciplinaires.

1.3 Matériaux macromoléculaires et supramoléculaires - Systèmes fonctionnels

I.3.1.- Introduction

Aujourd'hui, des peintures aux composants de téléphones portables, en passant par les textiles, les cosmétiques, les DVD ou les élastomères, les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne et c'est essentiellement leur légèreté, leur faible coût, leur relative inertie chimique et l'adaptabilité de leurs propriétés thermomécaniques, qui ont fait leur succès. En termes de

matériaux d'usage, ils sont conçus et largement utilisés pour recouvrir, envelopper, vêtir, coller, écrire, amortir et résister à de grandes déformations. Pour les décennies à venir, on conçoit maintenant des matériaux macromoléculaires et supramoléculaires aux fonctionnalités plus complexes pour les biotechnologies, la médecine ou les technologies de l'information et de la communication.

Il s'agit, en premier lieu, de propriétés de transduction (opto-électronique, électro-chimique, piézo-électrique ou électroluminescence) utilisées dans des dispositifs comme les capteurs ou les afficheurs et plus généralement dans des fonctions de saisie de l'information ou de sa communication. Dans ces directions de recherche, la demande industrielle d'architectures moléculaires à propriétés innovantes est forte. Au-delà des polymères elle concerne divers types d'assemblages moléculaires pour lesquels les potentiels de la chimie supramoléculaire et macromoléculaire sont importants. Les objectifs de stabilité et de durée de vie des composants sont relativement bien définis. Par contre, les propriétés thermodynamiques ou structurales et les processus d'assemblage de ces matériaux complexes sont encore relativement inexplorées. Cette relative méconnaissance motive ainsi des investissements en recherche fondamentale.

L'utilisation des polymères dans les biotechnologies et tout d'abord dans des applications médicales du domaine des prothèses, de la vectorisation de principes actifs ou des organes artificiels requiert, en plus de propriétés mono- ou multi-fonctionnelles, des caractéristiques spécifiques de biocompatibilité, de non-toxicité et/ou de biodégradation. Dans le domaine du diagnostic médical et de la traçabilité agro-alimentaire, les puces à ADN et bientôt les puces à sucres, à protéines ou à cellules souches nécessitent de concevoir et de réaliser de nouvelles architectures moléculaires à base de polymères de synthèse ou de biopolymères. Ajoutons que, dans ce contexte scientifique, la compréhension des processus physico-chimiques naturels permettra aussi de développer des approches biomimétiques susceptibles d'enrichir les méthodes de synthèse, d'assemblage moléculaire ou d'élaboration de matériaux.

Les dernières décennies nous ont aussi fait prendre une conscience plus aiguë de la nécessité de préserver les ressources naturelles de la planète en développant des technologies « propres » et de nouvelles sources d'énergie. Dans le domaine des polymères et des matériaux moléculaires cela implique, à notre niveau, un effort de recherche fondamentale sur la prise en considération dans le processus de conception matériaux aux synthèses aux processus de dégradation conditionnant la durée de vie des matériaux, plus respectueux de l'environnement (analyse du cycle de vie). Dans le champ des nouvelles sources d'énergie, de nombreux verrous scientifiques et techniques doivent aussi être levés si l'on veut, qu'un jour la conversion photovoltaïque à base de polymères puisse s'imposer comme solution crédible.

I.3.2. Objets d'étude

Une première catégorie de matériaux dits mésomorphes, ou cristaux liquides, font toujours l'objet de

recherches actives du fait de la diversité des structures qu'ils sont susceptibles de présenter et qui peuvent être contrôlées par des méthodes chimiques, physiques ou biologiques. Dans le domaine de l'électronique organique, on cherche par exemple à utiliser les propriétés mésogènes de certains groupements moléculaires pour nanostructurer ou orienter les phases lamellaires ou colonnaires de façon à augmenter la mobilité des porteurs de charge dans des architectures π -conjuguées. Il faut remarquer l'utilisation de nouveaux objets mésogènes d'origine synthétique comme des dendrimères et des foldamères, ou biologique comme des oligonuléotides, des microtubules ou des virus en forme de bâtonnets ou de disques. Soulignons que l'importance ultime des défauts de structure dans les dispositifs à base de cristaux liquides mérite que soit correctement transmis l'important héritage des équipes françaises en études structurales et en modélisation (un GDR pourrait y être consacré).

De nouvelles propriétés ou fonctionnalités peuvent être obtenues en associant une phase inorganique au matériau macromoléculaire ou supramoléculaire. C'est l'orientation choisie pour de nombreuses études sur le photovoltaïque organique où des polymères conjugués donneurs d'électrons sont associés à des fullerènes, des nanotubes ou d'autres nanoparticules acceptrices d'électrons. On retrouve ces matériaux hybrides dans des études concernant la minéralisation à partir d'un support organique ou encore dans la fonctionnalisation de nanoparticules métalliques voire magnétiques destinées à être insérées dans une matrice organique. Les forces de la communauté française sont à la fois dans l'ingénierie, la chimie de fonctionnalisation et les études structurales de la matière molle par rayons X, neutrons et cryo-TEM, mais il reste d'importants efforts à fournir dans les domaines de la durabilité, de la dégradation et plus généralement du cycle de vie, voire de la toxicité de ces (nano)matériaux.

Les matériaux polymères hétérophasés de type mélanges ou nanocomposites restent un champ très actif de recherches appliquées visant les propriétés de renfort mécanique, de résistance au choc, de conductivité électronique ou ionique, de barrière à la diffusion de gaz ou d'eau ou encore de reconnaissance moléculaire. Les principaux efforts de recherche concernent à la fois le contrôle de la dispersion des phases et les propriétés d'adhésion et/ou de dissipation d'énergie aux interfaces du polymère et des nanoparticules, qu'il s'agisse d'argiles, de silice, de fibres ou de nanotubes de carbone. Les compétences en chimie des surfaces, études structurales, mécanique des milieux continus, phénomènes de vieillissement et modélisation multi-échelles existent bien dans la communauté mais souffrent d'un certain cloisonnement disciplinaire qui nuit à leurs possibilités de synergie pour qu'au-delà de l'analyse des défaillances, on puisse parvenir à une conception assistée des matériaux à partir des propriétés visées.

Les multi-couches obtenues en empilant, couche par couche, des polyélectrolytes de charges opposées sur une surface plane ou sur une nanoparticule présentent à la fois une grande simplicité d'élaboration et une variabilité d'utilisation. Leur structure peut être par exemple modulée en alternant des multicouches perméables et des multicouches barrières; ce qui permet de réaliser des

compartiments capables de séquestrer des principes actifs, des enzymes ou encore des nutriments puis de les libérer, sous l'effet d'un stimulus, physique, chimique ou biologique. Les applications à l'étude dans le domaine des sciences de la vie et de la santé vont de la bio-compatibilisation de prothèses à la vectorisation d'anticancéreux, en passant par des substrats de culture cellulaire et de nouvelles méthodes d'ingénierie tissulaire.

Les études sur les matériaux polymères à perméabilité contrôlée ont permis des avancées significatives dans le domaine des membranes pour des applications variées en séparation (osmose inverse, microfiltration, nanofiltration, perméation gazeuse et per vaporation, etc...). Dans ce domaine, on note que les enjeux mondiaux liés à l'eau conduisent à un fort regain d'intérêt pour les matériaux membranaires utilisés dans les différents procédés de purification de l'eau. La communauté apparaît également bien structurée autour d'un GDR pour le développement de matériaux polymères conducteurs ioniques pour les batteries et les piles à combustibles. Les approches souvent complexes développées dans la période ont conduit à une variété de nouveaux matériaux membranaires, avec parfois la réalisation de véritables avancées à l'échelle internationale (dynamères, copolymères à hautes performances, réseaux nanostructurés etc...). Les progrès réalisés ces dernières années en termes de matériaux devraient permettre à terme de mieux comprendre l'influence de la nanostructuration sur les propriétés de perméabilité, sujet qui reste encore très peu exploré à l'échelle internationale. Enfin, ces dernières années, les études sur les matériaux polymères à perméabilité contrôlée ont largement dépassé leur cadre initial en s'attaquant au problème difficile des matériaux polymères barrières pour l'emballage, le conditionnement ou les réservoirs pour nouveaux carburants. La très faible perméabilité attendue pour ces matériaux a conduit la communauté à relever de véritables défis sur les plans de la métrologie et de la modélisation, souvent en collaboration avec des partenaires industriels.

I.3.3 Concepts et méthodes associées

Les concepts développés pour le design de nouveaux matériaux et systèmes s'appuient sur la prise en compte des fonction(s) visée(s) par l'assemblage de briques élémentaires porteuses des fonctionnalités, le plus souvent à l'échelle nanométrique. Ils associent alors des travaux de synthèse moléculaire, supramoléculaire et macromoléculaire voire à l'interface avec la chimie du solide et la biochimie et des études relatives aux procédés d'assemblage de ces briques élémentaires (souvent dénommés NanoBuilding Blocks). On peut citer l'exemple de l'auto-organisation de copolymères diblocs et triblocs permettant de générer des structures lamellaires, tubulaires, hexagonales ou cubiques. De plus, des structures fonctionnelles peuvent être définies par des cinétiques et des procédés hors d'équilibre permettant de piéger des états métastables.

La conception de matériaux fonctionnels moléculaires, supramoléculaires ou macromoléculaires pouvant être intégrés dans des systèmes fonctionnels requiert une mise en commun de concepts et d'outils complémentaires

relatifs à plusieurs disciplines issus de la chimie, de la physico-chimie, des procédés et de la physique. Cette combinaison fait toute la richesse et l'originalité des méthodologies proposées dans le cœur de la Section 11.

I.3.4 Conclusions et recommandations

L'analyse des travaux menés à l'échelle nationale et internationale, dans le domaine des matériaux (multi) fonctionnels conduit aux recommandations suivantes afin de répondre aux défis scientifiques très importants du futur. Ces défis devront être relevés dans un contexte extrêmement compétitif lié aux enjeux applicatifs qui leurs sont associés et aux des requis essentiels liés au respect de l'environnement et à des secteurs stratégiques comme ceux de l'énergie.

- Des travaux devront être impérativement orientés vers le développement d'études théoriques et de simulations numériques pour établir les règles et valider les méthodes de conception de matériaux fonctionnels dans le but de mieux comprendre notamment les phénomènes de transfert multicomposant et de transport électronique, ionique et énergétique dans les polymères. De telles approches permettront de formuler des critères d'élaboration efficaces de structures complexes. En outre, ces approches théoriques et de simulation devront permettre de dégager clairement les phénomènes physiques spécifiques associés aux nanostructures et le lien entre les différentes échelles de dimension.

- Une approche collaborative et synergique entre théoriciens et expérimentateurs devra être soutenue pour la conception et l'élaboration de systèmes (multi) fonctionnels afin de définir les paramètres pertinents cinétiques et dimensionnels permettant d'atteindre les fonctionnalités visées et l'intégration des matériaux dans des systèmes.

- L'intégration d'approches de génie des procédés, voire de conception de nouveaux procédés innovants d'élaboration et de mise en forme à toutes échelles (depuis l'échelle nanométrique) devra être facilitée par de meilleures interactions entre communautés pour permettre le design de matériaux à fonctionnalité(s) nouvelles. Notamment, les processus de nanostructuration, c'est-à-dire de maîtrise de l'organisation de la matière dans les procédés, devront être intégrés pour que de réelles avancées puissent voir le jour en termes d'applications.

- La communauté devra s'interroger également sur des sous-disciplines très bien reconnues au niveau international dans le passé comme la mécanique des polymères portée par les parallèles avec la physique des matériaux métalliques notamment, ou la rhéologie en lien avec la dynamique moléculaire. Celles-ci n'attirent-elles plus autant de chercheurs et travaux parce qu'elles n'ont pas renouvelé leurs objets d'études ou parce qu'elles se reconnaissent plus difficilement dans les appels à projets actuels ? Cette question est importante puisque ces sous-disciplines constituent les fondements des connaissances souvent nécessaires aux travaux de recherche pluridisciplinaires que développent les chercheurs de la Section 11 et que le problème de la pérennisation de ces

expertises est crucial.

2 Approches transverses de recherche développées par la section 11

2.1 Surfaces & interfaces

2.1.1 Introduction

La thématique *Surfaces et Interfaces* est traditionnellement étudiée par la communauté de la Section 11. Celle-ci s'intéresse aux aspects qui relèvent pour l'essentiel des sciences de la matière molle et des matériaux polymères. Bien que les recherches soient principalement de nature fondamentale, elles sont cependant fortement influencées par de nombreuses applications. Sans être exhaustif, celles-ci couvrent des domaines aussi variés que les biotechnologies, l'agro-alimentaire, l'environnement, l'énergie, les produits courants de commodité et d'usage comme les cosmétiques, les vitrages, les adhésifs, les peintures ou encore les pneumatiques. Les partenariats avec les industriels sont donc très courants. En complément, les grands groupes ont également en interne des activités de recherche et développement. En Section 11, la thématique Surfaces et Interfaces est très répandue et réellement multidisciplinaire, puisqu'elle est plus ou moins traitée dans l'ensemble des laboratoires, qu'ils soient de chimie, de physico-chimie, d'ingénierie ou de physique, ainsi que ceux positionnés à une interface avec la biologie.

2.1.2 Sous-thématiques

Sans être exhaustif sur l'ensemble des travaux menés par la communauté, on peut tenter d'établir une liste de sous-thématiques résumant son activité.

2.1.2.a Surfaces, revêtements et films fonctionnels.

Pour de nombreuses applications, les propriétés très variées et spécifiques des surfaces et interfaces leur confèrent un rôle primordial. Maîtriser et optimiser ces différentes propriétés est une activité toujours très dynamique de la recherche. Les voies de synthèse, de formulation ou d'élaboration sont très diversifiées et de nouveaux procédés sont couramment développés à la fois pour varier la nature des matériaux, leur chimie et leur structure, mais également pour rendre plus « intelligentes » les interfaces, soit en les rendant actives, soit en multipliant leur fonctionnalité. Rendre des surfaces ou des interfaces adaptatives, activables ou stimulables à un champ extérieur, à la lumière, à un environnement, pH, solvant, ou température, demande des efforts de synthèse auxquels la communauté des polyméristes français travaille avec succès. L'élaboration de surfaces multifonctionnelles requiert des stratégies d'élaboration et/ou de formulation avec plusieurs constituants dont il faut maîtriser les

associations. Les polymères, les nanoparticules ou les colloïdes sont des briques de construction assez versatiles pour réaliser des organisations très intéressantes.

a.1 Matériaux de surface.

De nombreux chimistes de notre communauté sont impliqués dans la synthèse de matériaux à grand rapport surface/volume que sont les nanoparticules ou les poreux. Les fonctionnalités recherchées sont la réactivité ou la sélectivité chimique ou encore des propriétés photoniques remarquables. Les systèmes auto-assemblés de la matière molle, micelles, vésicules, mésophases et autres, offrent une très grande variété de structures qui servent de réacteurs ou de moules pour synthétiser à façon des matériaux de géométrie, de complexité et de chimie toujours plus élaborés.

a.2 Films et revêtements.

De nombreux systèmes de la matière molle, tensioactifs, copolymères ont la propriété de s'auto-assembler en solution mais aussi sur une surface ou à une interface. De plus, en voie solvant, il existe de multiples possibilités d'associer par des interactions très variées des petites molécules, des macromolécules, des nanoparticules et des colloïdes. Ainsi les possibilités d'échafaudage sont extrêmement nombreuses, d'autant plus nombreuses que les briques de construction sont elles-mêmes très variées dans leur chimie, leur architecture et leurs propriétés. Les procédés de construction des films et des revêtements élargissent également le champ des réalisations. Il est possible de faire des films mono ou multi moléculaires ou particuliers, de les réaliser en une étape, ou successivement couche par couche. Les propriétés recherchées couvrent de vastes champs d'application. Parmi ces propriétés on peut citer celles de mouillage, d'adhésion, de lubrification, de sélectivité ou de barrière chimique, de biocompatibilité, de séquestrage, de relargage, de furtivité, d'anti-fooling, de transmission et d'absorption optique, de conduction électrique et thermique. Cette ingénierie supramoléculaire ou colloïdale ne s'applique pas seulement à la fonctionnalisation de surfaces solides, elle s'intéresse également aux interfaces liquide/liquide ou liquide/gaz des émulsions et des mousses pour lesquelles les nouvelles formulations cherchent à obtenir des systèmes avec des structures et des propriétés rhéologiques originales.

a.3 Surfaces structurées.

Depuis quelques années des efforts importants sont faits afin d'élaborer des surfaces nano ou micro structurées, présentant une topologie chimique ou physique bien contrôlée. La mise en œuvre des différents procédés utilisés est plus ou moins délicate selon les tailles d'organisation ciblées. Les plus simples se font par auto-assemblage de copolymère en film. D'autres, élaborés en plusieurs étapes, tiennent de la lithographie ou bien de l'impression par tamponnage ou jet. D'autres encore exploitent des instabilités générées sous champ électrique ou par des contraintes mécaniques. Les applications visées de surfaces ainsi structurées sont par exemple les puces ADN, les biocapteurs ou encore les dispositifs

photoniques. Il existe également de nombreuses motivations fondamentales à développer ces surfaces nano ou micro structurées. Elles sont des surfaces modèles de rugosité ou d'hétérogénéité bien définies, physique ou chimique, qui permettent de comprendre et de caractériser des effets de taille sur différents phénomènes et comportements, tels que l'adhésion ou la friction, le mouillage, les interactions moléculaires entre surfaces ou celles avec des cellules vivantes.

2.1.2.b Mouillage

Ces dernières années, le développement des surfaces en PDMS à micro-plots obtenus par lithographie est à la base des avancées importantes sur la compréhension de la superhydrophobicité. Les chercheurs français ont largement contribué à ces travaux. Ces surfaces texturées ont permis de caractériser les comportements statiques de ce phénomène. L'intérêt actuel est plutôt concentré sur des aspects dynamiques. En réalité les questions qui sont traitées recouvrent d'une façon plus générale le mouillage sur des surfaces texturées, ordonnées ou désordonnées, en fonction des échelles de taille. Sur ces surfaces, les physiciens de notre communauté s'intéressent particulièrement à l'étalement d'un film liquide, à la dynamique de sa ligne de contact entre les rugosités, aux écoulements de fluides diphasiques ou complexes, à la condensation et l'imprégnation, au ruissellement d'une goutte ou d'un jet, à l'impact d'une goutte tombant sur la surface, son rebond, son étalement ou sa rétraction. La situation symétrique de l'impact d'un solide tombant sur une surface liquide et le sillage gazeux qu'elle entraîne en fonction du caractère mouillant de la surface solide est également étudiée. Dans ces différentes situations les surfaces superhydrophobes microtexturées sont des systèmes privilégiés comme limite extrême du non-mouillage qui conduit à des comportements plus spectaculaires, plus facilement observables et quantifiables. Ce fut notamment le cas en hydrodynamique avec la quantification du glissement d'un liquide s'écoulant le long d'une surface. Dans le cas de surfaces non-mouillantes, les longueurs de glissement de quelques nanomètres sur des surfaces modèles lisses, deviennent de quelques micromètres le long d'une surface superhydrophobe. Ces résultats qui remettent en question l'hypothèse classique de non-glissement à une surface doivent beaucoup aux physiciens français.

D'autres aspects dynamiques du mouillage/démouillage sont également étudiés notamment sur des substrats liquides ou encore dans le cas où l'évaporation du liquide est non négligeable et induit des phénomènes complexes au voisinage de la ligne de contact.

Il faut également souligner l'intérêt croissant pour le nano-mouillage. L'échelle de validité des lois connues du mouillage et la façon dont elles varient à de telles échelles sont des questions ouvertes. Des techniques de nano-manipulation dédiées à cette problématique permettent déjà d'obtenir de premiers résultats.

2.1.2.c Mécanique du contact

Essentiellement deux types d'études sont abordés par notre communauté. Le premier cas s'intéresse aux propriétés lubrifiantes de systèmes relevant de la matière molle en milieu liquide, des systèmes formulés avec des molécules amphiphiles, des macromolécules voire des protéines. Il s'agit généralement d'études de nanotribologie de films lubrifiants ayant des épaisseurs moléculaires visant à identifier les mécanismes élémentaires de dissipation dans un contact glissant en relation avec la structure du film et de ses composants. Le second type d'études s'intéresse à la mécanique de contact de matériaux polymères, dans différents modes de sollicitation, traction, pelage ou cisaillement. Comme dans les problèmes de contacts adhésifs statiques, le frottement couple les propriétés mécaniques des matériaux, leur rugosité et la physico-chimie des interfaces. La finalité des études est d'essayer de découpler ces contributions afin d'identifier les différents phénomènes fondamentaux selon la nature et les caractéristiques du matériau polymère. Aujourd'hui, la possibilité de façonner des surfaces nano ou micro-structurées explique le fort intérêt porté aux effets de rugosité.

2.1.2.d Interfaces et films ultra-minces

Divers types d'études s'intéressent aux possibilités d'auto-organisation de molécules ou de particules confinées bidimensionnellement. Un intérêt particulier est porté aux membranes artificielles à plusieurs constituants, mélanges de lipides ou de lipides et de polymères, ces systèmes étant capables de reproduire par simple association ou ségrégation moléculaires des hétérogénéités des membranes cellulaires (radeaux protéiques, canaux transmembranaires). Les physiciens s'intéressent également à la structuration de particules colloïdales piégées à une interface ou par un film ultra-mince suspendu. Les interactions capillaires entre les particules peuvent être modulées et surtout orientées selon l'anisométrie des particules et la nature du milieu suspendant (comme des cristaux liquides).

Le confinement de polymères en film ultra-mince, à des tailles nanométriques bien inférieures à une taille macromoléculaire, intéresse fortement les physiciens. Ils s'intéressent à l'évolution des propriétés dynamiques et rhéologiques du polymère induite par l'ultra-confinement. De même, il a été constaté des déviations significatives de la température de transition vitreuse dans des conditions extrêmes de confinement qui seraient liées à des hétérogénéités dynamiques spatiales. Ces travaux trouvent actuellement un prolongement en l'étude mécanique de composites dont les charges de renfort confinent localement la matrice polymère à leur interface.

La dynamique des fluctuations capillaires d'une interface suscite toujours de l'intérêt mais dans des situations assez particulières. Notamment les physiciens s'attachent à caractériser cette dynamique dans le cas de tensions superficielles extrêmement faibles, rencontrées par exemple dans des suspensions colloïdales démixées.

Les fluctuations des interfaces sont alors micrométriques. Les interfaces de systèmes hors-équilibre en cours de vieillissement, comme dans un gel colloïdal, ont également des dynamiques assez particulières avec des événements intermittents liés à des réarrangements en cours dans leur voisinage. Comprendre et caractériser ces dynamiques intermittentes est un sujet d'actualité.

2.1.3 Conclusions & recommandations

Comme on l'a vu au travers de la présentation précédente, la communauté scientifique nationale présente indéniablement des forces puisque

i/ il s'agit d'une communauté multi-disciplinaire développant des collaborations entre chimistes, physico-chimistes et physiciens et forte de compétences solides en chimie de synthèse, notamment en chimie macromoléculaire ;

ii/ une culture nationale forte en science de la matière molle existe depuis de nombreuses années et a été préservée (école de Gennes) avec une très bonne reconnaissance internationale ;

iii/ la communauté développe un partenariat étroit avec les industriels entre autres français

Néanmoins, des faiblesses liées à la grande dispersion sur le territoire des chercheurs et des équipes sont à relever. L'avenir peut devenir incertain car la communauté des physiciens s'effrite. Aussi, son renouvellement et sa cohésion devront être assurés.

2.2 Theorie & simulation

2.2.1 Introduction

Les propriétés des matériaux mous font intervenir pour la plupart toute une gamme d'échelles pertinentes : l'échelle moléculaire, l'échelle d'une organisation mésoscopique et l'échelle de l'échantillon macroscopique. Les études théoriques et numériques balayent toute cette gamme, de façon complémentaire, avec des techniques très différentes. La complexité des systèmes étudiés nécessite des simplifications importantes des équations de base permettant de les décrire. Ainsi, l'identification des paramètres physiques pertinents est un des rôles majeurs du théoricien de la matière molle, qui ne peut, la plupart du temps, partir d'équations «exactes». L'interaction avec l'expérience est donc cruciale pour permettre la validation des approximations faites, et le travail théorique et expérimental est souvent fait par les mêmes personnes, ou au sein du même groupe.

L'apport du numérique dans le domaine est de plus en plus présent. L'augmentation des capacités de calculs et des codes libres ou commerciaux à disposition des chercheurs autorise des simulations de plus en plus réalistes (simulations 3D, élargissement des échelles spatiales accessibles pour un niveau de détail donné). Les résultats obtenus viennent en appui des approches

analytiques simplifiées et des expériences.

2.2.2 Approches 'moléculaires' : l'étude des systèmes discrets

Les systèmes les plus petits de la matière molle commencent à être abordés avec une description à l'échelle moléculaire ou atomique (ARN, ADN, canaux ioniques, moteurs des flagelles, interaction liquide/paroi, etc). Les simulations numériques jouent un rôle essentiel dans ce domaine. Les techniques de dynamiques moléculaires utilisées à cette échelle, bien adaptées à la parallélisation, sont également utilisées pour reproduire le comportement des systèmes discrets macroscopiques (granulaires...).

2.2.3 Structures mésoscopiques

L'étude des systèmes à l'échelle mésoscopiques est au cœur de la matière molle, avec l'élaboration de modèles mécaniques et statistiques dans lesquels un bruit (thermique ou non thermique) et des interactions (souvent hydrodynamiques) agissent sur des structures déformables. Une activité importante porte sur les polymères, les membranes, les gels (poro-élasticité), les agrégats de cellules, les fibres biologiques (filaments d'actine, microtubules ...). L'étude des fluctuations hors équilibre et des bruits non thermiques est un champ d'activité théorique important (théorème fluctuation dissipation hors équilibre, physique statistique des systèmes vitreux, précurseurs de fractures ou d'avalanches).

2.2.4 Milieux continus

De nombreux systèmes peuvent finalement être décrits comme des milieux continus (fluides complexes, tissus, ...). Une question phare du domaine est la prédiction des équations constitutives de ces systèmes à partir des propriétés de la structure mésoscopique sous jacente. Des développements marquants sont effectués actuellement dans l'établissement de modèles continus stochastiques ou déterministes rendant compte d'effets non locaux, de vieillissement, de processus actifs, d'intermittence et de localisation de la plasticité et d'aspects spécifiquement tensoriels.

Les échelles spatiales de la matière molle, souvent de l'ordre du micron, génèrent des questions nouvelles dans le champ classique de l'hydrodynamique : interfaces libres à petit nombre de Reynolds, comportements collectifs induits par les interactions hydrodynamiques, rhéologie interfaciale.

Ces questions peuvent être abordées avec de très nombreuses méthodes numériques, qui tendent à se développer et à se démocratiser (éléments finis, fonction de Green, champ de phase, smooth particle hydrodynamics, Monte Carlo). On note l'apparition de simulations «multiéchelles», prenant en compte différents niveaux de description en différents points du système, mais il existe encore peu de gros calculs, massivement parallèles, dans le domaine.

2.3 Interface avec la biologie

2.3.1 Introduction

Cette partie thématique qui relève de la Section 11 s'est considérablement développée dans les 5 dernières années. L'interface avec la Biologie constitue maintenant un des principaux thèmes de la Section 11, avec chaque année des postes qui y sont attribués, allant de l'optique pour la biologie jusqu'à des aspects de reconstitution des systèmes biologiques, ou des études physiques in vivo s'appuyant sur des concepts développés en matière molle.

2.3.2 Thématiques développées

Les thématiques développées dans le contexte de la Section 11 sont diverses et très ouvertes, et nous donnerons ci-dessous une liste non exhaustive

2.3.2.a Optique pour la biologie et autres techniques d'imagerie

Les nouvelles techniques de l'optique permettent surtout une imagerie plus précise (20 à 80 nm de résolution, moins de signal/bruit) d'un plus petit nombre de molécules, ou une imagerie de plus en plus performante pour l'étude des systèmes dans des conditions in vivo, avec ou sans marquage fluorescent. Certaines techniques optiques comme la corrélation de fluorescence (FCS) permettent de suivre en temps réel la mobilité de molécules, in vitro et in vivo, avec une résolution spatiale de l'ordre du pixel de l'image (qui peut atteindre quelques nanomètres avec une caméra sensible et un objectif X100) alors que les techniques maintenant classiques (microscopie confocale, spinning disk) ne peuvent aller au dessous d'une fraction de micron, la résolution optique. La microscopie de force atomique (AFM) permet maintenant de visualiser des molécules uniques et leurs changements de configuration à une échelle spatiale de l'ordre d'une dizaine de microns, et une échelle temporelle bien inférieure à la seconde. Un couplage entre les différentes microscopies devrait permettre dans les années à venir de bien compléter les techniques de caractérisation du vivant. Notons également une large part de la microscopie électronique, et plus récemment la cryomicroscopie qui permet une visualisation du vivant dans des conditions de congélation in situ et évitant les artefacts dus au traitement des échantillons par des fixateurs. Par contre, la microscopie électronique ne permet pas d'aborder la dynamique des systèmes.

L'imagerie in vivo de l'animal est également un développement important dans les dernières années. La microscopie multiphotonique permet une visualisation plus profonde des tissus (jusqu'à 700 microns en 2 photons. heure) par un éclairage plus localisé. Plusieurs projets tirent partie de cette propriété, et sont ainsi capables de faire de l'imagerie sur animal vivant, recevant une stimulation extérieure. Ainsi l'imagerie du cerveau ou des neurones peut être conduite dans des conditions réelles.

L'imagerie biologique a connu au cours de la décennie

passée des développements majeurs en lien avec une conception de plus en plus intégrative et fonctionnelle de la biologie. L'étude des dynamiques et interactions moléculaires passe par leurs suivis cinétiques au cours de processus physiologiques naturels ou induits. Les lasers et l'optique non-linéaire, l'apparition des sondes fluorescentes de type protéines fluorescentes in vivo (la GFP, green fluorescent protein), ont permis des progrès spectaculaires pour l'imagerie en molécule unique, mais aussi en cohorte de cellules. L'enjeu actuel est de réussir à corréler l'information obtenue par les différentes microscopies de fluorescence (FRET : transfert d'énergie entre molécules fluorescentes, FCS : spectroscopie de corrélation de fluorescence, anisotropie, FRAP : redistribution de fluorescence après photoblanchiment, TIRF : total internal reflection fluorescence microscopy) en développant des dispositifs multimodaux. L'ambition sera ensuite de réaliser ces études au sein d'organismes vivants. Ces techniques doivent être également couplées à l'AFM et la microscopie électronique.

L'utilisation de protéines photoactivables (soit fluorescentes, soit dont l'activité biologique est activée) couplée aux dispositifs très sensibles d'imagerie (PALM : photo-activated localization microscopy, STORM : stochastic optical reconstruction microscopy, STED : stimulated emission depletion microscopy) permettra d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 5 à 20 nm et temporelle de l'ordre de 30 ms. Les années à venir devraient voir l'émergence de techniques basées sur le contraste intrinsèque d'objets biologiques non fluorescents, comme l'holographie, l'OCT : optical coherence tomography, la microscopie plasmonique. Ces approches entre physique et matière molle « vivante » rentrent pleinement dans les spécificités de la Section 11.

2.3.2.b Systèmes reconstitués inspirés de la biologie cellulaire

Les physiciens se sont attachés à concevoir des systèmes expérimentaux épurés afin d'étudier les mécanismes physiques des grandes fonctions biologiques comme la division et le mouvement cellulaires. En effet, la cellule est un objet complexe qui, même si sa mécanique peut être caractérisée (c'est un objet viscoélastique, comme une solution concentrée de polymère), reste difficile à décomposer en modules engagés dans tel ou tel comportement. Grâce aux progrès spectaculaires ces dix dernières années en biologie moléculaire et biochimie, il est maintenant possible d'isoler les différentes molécules responsables de la dynamique cellulaire, et de les purifier. Des systèmes biomimétiques sont donc maintenant construits qui miment la dynamique du cytosquelette, celle de la membrane plasmique, à partir de protéines purifiées et de lipides synthétiques ou purifiés. La dynamique cellulaire peut ainsi être étudiée dans des conditions parfaitement contrôlées dans lesquelles la concentration en protéines et leur activité sont connues. Les forces et les pressions exercées par de tels systèmes peuvent être ainsi mesurées et comparées à des situations in vivo. Ces systèmes expérimentaux permettent une modélisation théorique analytique ou en simulation et le développement de concepts théoriques généraux qui s'appliquent

également à la cellule vivante.

Une autre approche des systèmes biomimétique est de concevoir des systèmes purement artificiels, non pas à base de protéines, mais à base de macromolécules et éventuellement de lipides synthétiques. Cette fois-ci, cette approche peut aider à comprendre des systèmes cellulaires simples comme des globules rouges, et comment ils se comportent dans un flux ou encore leurs propriétés d'adhésion sur des parois.

2.3.2. c Membranes

L'étude physique des membranes artificielles et biologiques constitue une grande part des thèmes de recherche de la section 11, des propriétés purement mécaniques de membranes jusqu'aux propriétés réactionnelles en tant qu'objets à deux dimensions sièges de la plupart des réactions cellulaires. L'hétérogénéité des membranes cellulaires en fait un sujet riche et porteur de questions fondamentales sur le rôle de l'organisation membranaire dans les fonctions cellulaires dynamiques.

2.3.2.d Application des membranes à la pharmacologie

Les systèmes membranaires, et plus généralement les systèmes basés sur l'autoassemblage de polymères à deux dimensions constituent des outils de choix pour l'encapsulation de matériel pour des visées thérapeutiques. De tels sujets mettent en jeu des compétences qui sortent de la section (tests thérapeutiques, toxicologie, stabilité dans des conditions réelles) mais s'appuient sur des notions de physicochimie (stabilité des membranes sous conditions différentes de pH, solidité mécanique, perméabilité, fusion membranaire, etc).

2.3.2.e Spectroscopie de force

Les techniques de mesure de force sur molécule unique (spectroscopie de force) se sont considérablement développées ces dernières années avec des appareils basés sur des pinces optique ou magnétique capables d'exercer des forces du piconewton à quelques nanonewtons. Alors qu'il y a dix ans l'ADN était traité dans la communauté de la matière molle comme un polymère modèle qu'on pouvait micromanipuler, ce qu'on ne pouvait pas faire avec un polymère synthétique, la spectroscopie de force a permis récemment des avancées spectaculaires dans la compréhension des mécanismes d'interaction des acteurs agissant sur l'ADN, pour sa transcription, et aussi sa topologie. Depuis quelques années maintenant ces techniques sont adaptées aux protéines et permettent de comprendre comment leurs changements de conformations sont possibles sous l'effet de l'application d'une force. L'application de la spectroscopie de force sur des protéines est la mécanosensibilité, i.e. comment des molécules transmettent au reste de la cellule les informations mécaniques. Souvent, il s'agit de sites cryptiques qui sont « révélés » sous l'action d'une force, et qui déclenchent ensuite une signalisation cellulaire.

Les forces d'assemblage moléculaires peuvent aussi être mesurées par des systèmes microfluidiques dans lesquels une protéine d'intérêt est immobilisée sur une surface, et ses interacteurs injectés dans un flux permettant, par exemple par des marquages fluorescents l'observation de molécules uniques par des techniques optiques comme la réflexion totale de fluorescence (TIRF), et de caractériser la dynamique d'interaction.

2.3.2.f Mesure de forces et d'interactions sur des systèmes vivants

La spectroscopie de force sur molécule unique peut aussi être étendue à de petits objets vivants (bactéries, virus, spermatozoïdes, cellules de mammifères) et il est ainsi possible d'estimer de manière directe les forces d'adhésion ou d'interaction entre ces différents objets, et de comprendre leurs mécanismes d'interaction. Un exemple est celui de virus macrophages qui sont capable d'injecter leur ADN dans leur proie (par exemple des bactéries).

Les études des interactions de la cellule avec son environnement, ainsi que les interactions intermoléculaires se sont développées grâce en partie aux outils microfluidiques. Ainsi, le rôle de l'adhésion cellulaire peut être étudié de manière contrôlée, en connaissant la force par le flux appliqué. En microfluidique également, l'interaction molécule-molécule et leur réaction sont étudiées en mettant en contact deux gouttelettes jouant le rôle de bioréacteurs. On peut ainsi suivre un grand nombre de ces réacteurs, permettant une étude statistique satisfaisante, à l'aide éventuellement de marqueurs de réaction.

2.3.2.g Tissus et assemblées cellulaires

Dans des tissus cellulaires ou des assemblées de bactéries, des signaux extracellulaires sont émis et permettent la cohésion de l'ensemble. Là encore, des systèmes expérimentaux épurés permettent l'étude contrôlée de la mécanique de l'ensemble. Des systèmes d'aspiration dans des micropipettes permettent de caractériser la mécanique de ces ensembles. Des modèles théoriques génériques peuvent être ainsi développés avec un aller-retour constant avec l'expérience.

2.3.2.h Bio-capteurs

Une bonne connaissance de la physico-chimie de surface, qui fait partie des thèmes historiques de la matière molle, a permis il y a quelques années de démarrer une activité de biocapteurs, soit au travers d'interaction avec les récepteurs de cellules, soit comme détecteurs d'un petit nombre de molécules dans un extrait de cellules, ou dans une assemblée d'ADN pour une application génétique. De telles techniques s'appuient sur les compétences en détection de petites quantités de molécules sur des surfaces (plasmons de surface par exemple), et nécessitent le développement d'une fine chimie de surface.

2.3.3 Conclusions & recommandations

Aussi, il est possible de dégager les principales forces de la communauté scientifique de ce domaine. Cette communauté interdisciplinaire est forte et structurée en réseau au niveau national (GDR) avec des « points chauds » de développements. En amont, des compétences d'amont fortes en physique, mathématique et matière molle sont présentes et contribuent à la bonne reconnaissance internationale en général. D'excellentes collaborations entre biochimie, chimie et physique dans le cadre d'un système intégré sont à noter puisque de plus en plus de projets présentent une implication de chaque communauté (notamment entre biologie et physico-chimie).

Il faut toutefois relever des faiblesses comme la trop faible accessibilité des appareils d'optique pour l'ensemble des laboratoires qui rendent difficiles des travaux plus originaux et à risques. De plus, il est nécessaire que plus d'intérêt chez les biologistes soit suscité sur les développements d'équipements dans ce domaine. En effet, actuellement, les biologistes attendent trop que les équipements soient commercialisés pour les utiliser. Dans un autre domaine, il est parfois difficile d'évaluer l'application biologique visée, en particulier pour la mise au point de capsules microniques pour médicaments (domaine de la vectorisation). Enfin, l'implication des biotechnologies en France reste extrêmement faible rendant difficile un véritable transfert des approches fondamentales vers des applications.

3 CONCLUSIONS

Comme on a pu le voir, la Section 11 recouvre des volets disciplinaires très variés et qui, même si des précautions et des évolutions sont nécessaires, ont pour la plupart une réelle reconnaissance internationale. De plus, elle puise son originalité dans une forte interdisciplinarité qui prend tout son sens avec des projets comme ceux liés au développement durable et à la santé. Si la communauté s'est complètement approprié ces motivations sociétales qui supportent les nombreux guichets d'appels à projets auprès desquels les chercheurs de la Section réussissent à trouver des moyens pour leurs recherches, il convient de veiller à ce que les travaux gardent une pertinence dans leurs objets d'étude et ne soient pas uniquement motivés par la réussite à ces appels. On pense par exemple aux nombreuses équipes qui revendiquent de travailler dans le domaine de la vectorisation où une proximité avec des biologistes et des thérapeutes est indispensable ou celui des bioressources pour la synthèse et l'élaboration de nouveaux polymères qui ne peut présenter de pertinence que si une analyse complète de cycle de vie est faite.

Il faut ici rapporter les craintes qui peuvent être celles des chercheurs de la Section 11 et qui sont celles du monde de la recherche scientifique publique devant la nouvelle organisation du paysage et de ses évolutions constantes au cours de ces dernières années. En premier lieu, la communauté de la Section 11 et sa capacité à développer des approches inter et multidisciplinaires, ne sont possibles qu'au sein d'un organisme national

comme le Centre National de la Recherche Scientifique qui a pu et doit avoir en mains les moyens d'une politique scientifique nationale de coordination de la Recherche et de préservation des expertises scientifiques françaises reconnues internationalement. Les outils de structuration et d'évaluation de la recherche peuvent en effet mettre à mal des disciplines scientifiques qui ne peuvent être reconnues dans des appels à projets qui favorisent les sujets à la mode du moment, ne conduisant pas aux performances bibliométriques requises pour répondre aux critères dits d'excellence et/ou comportant trop de risques et d'investissement de temps. Il est en effet à craindre que les chercheurs plus jeunes ne repoussent des domaines scientifiques qui ne garantissent pas de bons indicateurs à échéance courte pour se consacrer à des projets peu novateurs et sans rupture. Enfin, les outils proposés par leur caractère individuel dans les moyens proposés au chercheur, pourraient nuire à une approche collective de la recherche qui est essentielle à l'inter/ pluridisciplinaire revendiquée par la Section 11. La plus-value du collectif et de l'intégration dans la structure laboratoire doit être défendue. Il en va de même pour les structurations des laboratoires, trop souvent construits sur des politiques des établissements en regroupant de manière artificielle scienti-fiquement les unités abritées, structures qui mettent à mal la visibilité des chercheurs capables de développer une recherche d'une très grande qualité mais en position numérique sous-critique.

On notera également la nécessité pour les chercheurs de la Section 11 de pouvoir disposer de temps d'accès aux grands instruments et plateformes (diffusion de rayonnement, microscopies électroniques et à champ proche, techniques de fluorescence) indispensables à leurs travaux de caractérisation aux échelles spatiales et temporelles caractéristiques des objets qu'ils étudient. L'implication des organismes doit impérativement être préservée dans ces grandes structures afin de disposer des meilleurs outils mais aussi pour contribuer à travers leurs questions scientifiques à leur développement avec l'aide de chercheurs local-contacts.

Enfin, même si ce sujet n'a pas été traité en tant que tel, il est essentiel, pour la préservation et le développement des disciplines scientifiques de base indispensables aux travaux de recherche de la Section 11, de préserver le soutien et de renforcer les moyens humains d'accompagnement de la recherche, les personnels ingénieurs, techniciens et administratifs. En effet, de nombreux travaux développés en Section 11 font appel à des moyens expérimentaux lourds souvent sous forme de plateformes permettant une mutualisation qui ne peuvent fonctionner et être développés qu'entourés de personnels hautement qualifiés. Cette présence concerne non seulement les personnels dits 'techniques' mais aussi les personnels administratifs et en particulier de gestion et management de projets. Le nouveau paysage de la recherche fait de guichets très nombreux et d'appels à projets en temps pour les chercheurs déposants a créé de nouveaux métiers, ceux liés à l'ingénierie de projets qui doivent venir alléger les chercheurs des tâches purement administratives. L'organisme CNRS et les établissements abritant les unités doivent veiller à préserver ce potentiel humain qui garantit une qualité de la recherche effectuée.

ANNEXE 1

ADN : Acide DésoxyriboNucléique
AFM : Atomic Force Microscopy
ARN : Acide RiboNucléique
ANR : Agence Nationale de la Recherche
AXELERA : Pôle de Compétitivité
Chimie & Environnement
COV : Composé Organique Volatil
CPDD : Programme ANR Chimie & Procédés pour le
Développement Durable
FCS : Fluorescence Correlation Scattering
FRAP : Fluorescence Redistribution After Photobleaching
FRET : Fluorescence Resonance Energy Transfer
GFP : Green Fluorescence Protein
IAR : Pôle de Compétitivité Industrial AgroRessources
IPN : Interpenetrated Network
IRM : Imagerie Résonance Magnétique
LBL : Layer-By-Layer
LCD : Liquid Crystal Display
OCT : Optical Coherence Tomography
PALM : Photo-Activated Localization Microscopy
PDMS : Poly(DiMéthyl Siloxane)
POSS : PolyOligomericSilSesquioxane®
PET : Poly(Ethylène Téréphtalate)
PRC : Polymérisation Radicalaire Contrôlée
PU : Polyuréthane
QD : Quantum Dot
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
SFA : Surface Force Analysis
STED : Stimulated Emission Depletion Microscopy
TIRF : Total Internal Reflection Fluorescence
VDU : Vélométrie Doppler Ultrasonore