

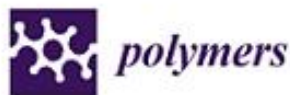
LIVRE DES RÉSUMÉS



4^{ème} COLLOQUE NATIONAL SUR
LES COPOLYMÈRES AMPHIPHILES



Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire





Bienvenue à CoPamphi 2021

Depuis sa première édition, le colloque COPAMPHI réunit la communauté scientifique autour de l'étude et des applications des amphiphiles. Le colloque COPAMPHI se veut avant tout un lieu de discussion entre les chercheurs, les ingénieurs et les étudiants afin d'échanger sur les résultats et les idées innovantes issus des recherches récentes dans cette discipline.

Après trois précédentes éditions (Toulouse en 2012, Le Mans en 2014 et Bordeaux en 2016), c'est à Nancy d'avoir l'honneur d'accueillir la quatrième édition de COPAMPHI, du 16 au 18 juin 2021. Cependant, le contexte sanitaire ne nous permettant pas d'organiser cet événement en présentiel, il se tient donc en distanciel.

COPAMPHI 2021 met l'accent sur les techniques de caractérisation des assemblages formés par les molécules et macromolécules amphiphiles en solution, en organisant deux ateliers sur la diffusion de rayonnements (diffusions de la lumière et des neutrons) animés par des spécialistes de chaque technique.

La forte participation lors de cette édition reflète le dynamisme des recherches et la place importante qu'occupe les amphiphiles dans le contexte national. Le comité d'organisation est donc heureux de vous proposer un programme riche, de par les sujets abordés et de par la provenance des conférenciers comme détaillé dans le programme ci-dessous.

*Le Comité d'organisation de COPAMPHI 2021
Khalid Ferji (coordinateur), Alain Durand, Carole Arnal-Herault, Jean-Luc Six*

Experts en caractérisation de particules depuis plus de 40 ans

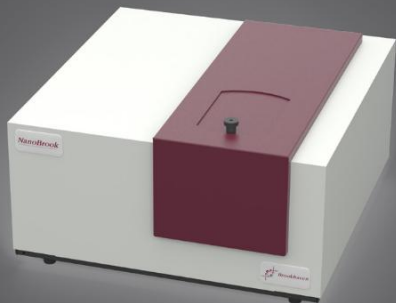
Brookhaven Instruments a été fondé en 1981 par les docteurs Bruce Weiner et Walther Tscharnuter, qui se sont rencontrés lors de leur post-doctorat avec le Dr Ben Chu à l'Université Stony Brook. Ici, ils ont étudié le domaine en pleine croissance de la diffusion quasi-élastique de la lumière, que nous connaissons maintenant sous le nom de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Ils ont utilisé leurs connaissances et leurs recherches continues pour repousser les limites et créer des percées dans l'instrumentation telles que le développement des centrifugeuses à disque de dimensionnement des particules à haute résolution, les premiers instruments de diffusion de la lumière à analyse de phase (PALS) disponibles dans le commerce, des améliorations de la taille et de la fonction des corrélateurs, et plus.

Brookhaven Instruments continue de fournir une variété d'équipements et de services de caractérisation de particules de haute qualité.

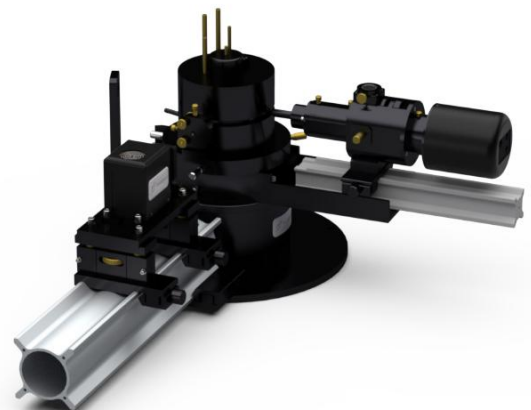


Caractérisation des particules Instruments



Les analyseurs de taille et de potentiel zêta NanoBrookSeries intègrent tout ce dont vous avez besoin pour des mesures rapides, routinières et submicroniques de taille et de potentiel zêta. Basées sur les principes de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour le dimensionnement et la distribution des particules, et sur la base de la vélocimétrie doppler (diffusion électrophorétique de la lumière ou ELS) pour la mesure du potentiel zêta, la plupart des mesures ne prennent qu'une minute ou deux. L'instrument comprend également des mesures de diffusion de la lumière par analyse de phase (PALS) pour les échantillons à faible mobilité.

Le goniomètre de recherche BI-200SM est un moteur de la caractérisation des particules depuis le début des années 1980. Il est capable de divers types de mesures utilisant la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la diffusion statique de la lumière (SLS), y compris la caractérisation des nanoparticules, les distributions granulométriques, la caractérisation des protéines et des polymères, le poids moléculaire et la caractérisation complexe des fluides.





Sommaire

Introduction	p 2
Présentation du comité d'organisation	p 4
Présentation des conférenciers invités	p 7
Présentation des partenaires	p 11
Programme synthétique	p 14
Programme détaillé	p 15
<i>Résumés classés par thèmes :</i>	
Les amphiphiles et leurs synthèses	p 18
Les amphiphiles et leurs organisations (PISA)	p 25
Les amphiphiles et les systèmes biosourcés	p 33
Atelier : Diffusion de la lumière statique et dynamique	p 38
Les amphiphiles et leurs applications	p 41
Les amphiphiles et leurs organisations	p 50
Atelier : Diffusion des neutrons	p 55

Index des auteurs :

Avec la fonction « rechercher » (Ctrl+f), entrer le nom de l'auteur recherché, cliquer sur « entrée », et tous les résultats trouvés dans le livre apparaîtront. Il suffira de cliquer sur « prochain » pour passer en revue les résultats.



Comité d'organisation



Dr. Khalid FERJI
(chairman du colloque)

In 2013, Khalid Ferji received his PhD degree in polymer chemistry from the Lorraine University. In 2014, he joined the PCI (now IMMM, University of Maine) as postdoctoral fellow working on colloids science and light scattering. Then, he moved to the LCPO (University of Bordeaux) as postdoctoral fellow where he worked on the self-assembly of copolymers/lipids to produce biomimetic hybrid vesicles for drug delivery.

Currently, Khalid Ferji is an associate professor at the ENSIC (the Lorraine University) and vice-president of the GFP grand-Est section. His research interests include the design of amphiphilic copolymers colloidal assemblies using PISA for biomedical applications and the development of novel eco-friendly photocatalysts for RAFT polymerization under visible light.

In 2006, Carole Arnal-Herault received her PhD. degree from the IEM (Montpellier University) in Material Chemistry under the supervision of Dr. M. Barboiu. His main research topics in PhD were focused on the synthesis of new adaptative materials for the selective transport of ionic species. In 2007, she joined the Pr. R. Auzely-Velty's group at the CERMAV (Grenoble) as a postdoctoral fellow, where she worked on the design of new polyrotaxanes by click chemistry. In 2008, she moved to the LMOPS (Solaize) to work with Dr. R. Mercier as a postdoctoral researcher on the synthesis of well-defined copolymers by chain growth polycondensation.



Dr. Carole Arnal-Herault

Since 2009, she is associate professor. Her current research interests are focused in synthesis of functional polymer materials for sustainable development (biofuels recovery, CO₂ capture...) with an application to membrane separation processes.

Alain Durand is full professor at Université de Lorraine. He received his PhD degree in polymer physical chemistry in 1998 at Université Paris 6 Pierre et Marie Curie. He is the current director of LCPM.

In 1999, he joined LCPM and started working on the use of hydrophobically modified polysaccharides as emulsion stabilizers. Later, he extended his work to the preparation of nano- and microparticles using various processes for encapsulation and release of active hydrophobic molecules.

More recently he investigated the use of spectroscopic techniques like Raman in combination with other techniques like rheology and tensiometry for multiscale characterization of gels and disperse systems. More recently he investigated supramolecular and hybrid supra/macromolecular physical gels. His research interests are currently focused on macromolecular and supramolecular physical gels and colloidal systems based on biopolymers.



Pr. Alain Durand



Comité d'organisation

Jean-Luc Six is Professor at Université de Lorraine. He completed his PhD degree in polymer chemistry in 1996 at the University of Bordeaux (LCPO). Then, he moved CERM (University of Liege, Belgium) as Post-Doctoral fellow. Subsequently, in 1997, he joined the LCPM (University of Lorraine) as Associate Professor to teach at ENSIC (1997-2001), then at EEIGM (since 2001).

His current research interests include the controlled synthesis of biodegradable/biocompatible amphiphilic glycopolymers (combining hydrophilic natural polysaccharide and hydrophobic polymeric moieties) and the formulation of glycopolymers-based submicronic biomaterials (nanoparticles, nanocapsules, polymersomes).



Pr. Jean-Luc Six



Secrétariat d'organisation

Copamphi2020@progepi.fr
<https://copamphi2020.sciencesconf.org/>

Coralie Desgranges
PROGEPI - 1, rue Grandville / 54000 Nancy
03 72 74 38 88 / events@progepi.fr / www.progepi.fr



UNE INTERFACE ENTRE LES LABORATOIRES DE RECHERCHE & LES ENTREPRISES EN QUÊTE DE SOLUTIONS TECHNOLOGIQUES

Vous souhaitez développer un nouveau produit, innover, améliorer des procédés déjà existants ?
Vous n'avez pas suffisamment de temps, vous manquez d'expertise et de moyens matériels ?

PROGEPI VOUS ACCOMPAGNE À CHAQUE ÉTAPE DE VOTRE PROJET

ANALYSE DU CYCLE DE VIE - SIMULATION HYDRODYNAMIQUE - TESTS DE FAISABILITÉ - MODÉLISATION
ET DIMENSIONNEMENT DE PROCÉDÉS - ESSAIS SUR SITE - ESSAIS PILOTE - BIBLIOGRAPHIE & EXPERTISE

DES EXPERTS UNIVERSITAIRES : CHERCHEURS & ENSEIGNANTS CHERCHEURS
UNE ÉQUIPE D'INGÉNIEURS : PROCÉDÉS & SITES ET SOLS POLLUÉS



PROCESS
lab
ACTIVITÉS DE
PRESTATIONS
SCIENTIFIQUES &
TECHNOLOGIQUES :
GÉNIE DES PROCÉDÉS



GISFI
tech
ACTIVITÉS DE
PRESTATIONS
SCIENTIFIQUES &
TECHNOLOGIQUES :
SITES ET SOLS POLLUÉS



PROGEPI
events
CONSEIL
ASSISTANCE &
ORGANISATION
DE JOURNÉES ET
CONGRÈS SCIENTIFIQUES



La section Est du Groupe Français des Polymères (GFP)

Une mission

La mission de la section est de promouvoir, **au sein de la Région Grand-Est élargie**, le **développement des polymères** dans les organismes d'enseignement supérieur et de recherche, mais également au sein du tissu industriel français.

6 domaines d'expertises reconnues

- Synthèse macromoléculaire
- Polymères fonctionnels / surfaces et interfaces polymères
- Polymères bio-sourcés et bio-dégradables
- Polymérisation sous rayonnement
- Procédés de polymérisation et mise en forme
- Caractérisation des polymères et modélisation

Présentation de la section

La section couvre, aujourd'hui, **6 universités** : les universités de Reims Champagne-Ardenne, de Haute-Alsace, de Lorraine, de Strasbourg, de Franche-Comté et du Luxembourg et regroupe **12 structures de recherche**.

Contacts

Vincent Roucoules (président)
vincent.roucoules@uha.fr

Khalid Ferji (Vice Président)
khalid.ferji@univ-lorraine.fr

<https://www.gfp-grand-est.cnrs.fr/>



SPECIFIC POLYMERS

Concepteur de
Monomères & Polymères
& Matériaux Innovants

A la recherche d'un laboratoire R&D afin de concevoir des polymères innovants ?

Nous sommes à votre service pour vous accompagner dans vos projets !

Domaines d'expertise

- ⚡ Energie : Batterie lithium | Pile à combustible
- ♻️ Environnement : Recyclabilité & (bio)dégradabilité & fin de vie des polymères
- 🔥 Matériaux haute performance
- 💊 Santé & Cosmétique

www.specificpolymers.com



Conférenciers invités

Didier GIGMES, *Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, Marseille, France*

Alkoxyamines as valuable precursors for macromolecular engineering

Mercredi 16 juin, 9h20



Didier Gigmes completed his PhD in organic chemistry in 1998 under the supervision of Prof. Paul Tordo at the University Paul Cézanne in Marseille (France). Then he moved to Elf Atochem North America in Pennsylvania (USA) as a post-doctoral fellow to work in the field of the controlled radical polymerization.

In 2001, he was recruited as CNRS researcher to develop the nitroxide-mediated polymerization technique. In October 2010, he was appointed Research Director from the CNRS working at Aix-Marseille University (France).

Currently, his main concerns with his group are focused on the development and use of new methodologies for the synthesis of advanced polymer materials finding applications in the fields of energy and health.

Recently he was also involved in the development of original methodologies for Nitroxide Mediated Photopolymerization and the synthesis of versatile photoinitiators. So far DG is (co)author of 350 peer review articles in international journals, 20 patents, 13 book chapters and editor of one book on NMP. Since 2012, he is heading the Institute of radical chemistry that is located in Marseille (France).

Jutta RIEGER, *Sorbonne Université & CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Equipe Chimie des Polymères, Paris*

Promoting the formation of nanofibers in PISA

Mercredi 16 juin, 13h30



Jutta Rieger received her PhD from the University of Liège (Belgium) and the University of Grenoble (France). After a postdoctoral fellowship at ICMMO (Orsay, France) in collaboration with Macopharma, she joined the LCP at UPMC (now Sorbonne University) and started working on RAFT polymerization in heterogeneous media. Since 2009 she is an independent CNRS researcher at IPCM in the same institution.

Her current research focuses on the synthesis of functional polymeric materials using homogeneous or heterogeneous controlled radical polymerization processes, and in particular on polymerization-induced self-assembly (PISA). She is the (co-)author of more than 65 articles and 5 book chapters.

Didier Le Cerf, *Laboratoire PBS, Université de Rouen Normandie, Mont-Saint-Aignan*

Les amphiphiles et les systèmes biosourcés - Polysaccharides, protéines, peptides, lipides

Jeudi 17 juin, 8h40



Didier Le Cerf est Professeur de Chimie à l'Université de Rouen Normandie, où il enseigne la thermochimie, les réactions chimiques et la physico-chimie des polymères. Coté recherche, il est directeur-adjoint du laboratoire "Polymères Biopolymères Surfaces" UMR 6270 CNRS, Université de Rouen Normandie et INSA de Rouen Normandie et responsable de l'équipe "Systèmes Colloïdaux Complexes".

Ses activités de recherche portent principalement sur la conception et la caractérisation de systèmes complexes adaptatifs et stimuli sensibles (température, pH, lumière) à base de polysaccharides (modifiés ou non) obtenus par auto-assemblage en solution ou par réticulation.

Elise Deniau, *Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM UMR5254, Pau*

Atelier Diffusion de la lumière statique et dynamique : Principe et applications à la caractérisation des auto-assemblages de copolymères amphiphiles en solution aqueuse.

Jeudi 17 juin, 11h00



Elise DENIAU received her PhD in chemistry and physical-chemistry of polymers from the University of Le Mans (France) at the laboratory of Polymers, Colloids and Interface (now IMMM, UMR6283) in 2010.

Subsequently, she joined the Macroarc Group of Pr. Barner-Kowollik at Karlsruhe Institute of Technology (KIT, Germany) as a post-doctoral fellow.

In 2012, she became an assistant professor at the University of Pau (UPPA, France) in the Institute of Analytical Sciences and Physico-chemistry for Environment of Materials (IPREM, UMR5254). She currently focuses on the controlled synthesis and self-assembly of amphiphilic polymers with tuneable properties.

Sébastien Lecommandoux, *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux*

Biomimetic and biofunctional polymersomes

Jeudi 17 juin, 13h30



Sébastien Lecommandoux is Full Professor at the University of Bordeaux (Bordeaux-INP). He is Director of the Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO-CNRS) and is leading the group “Polymers Self-Assembly and Life Sciences”.

His research interests include polypeptide and polysaccharide based block copolymers self-assembly, the design of polymersomes for drug-delivery and theranostic, as well as biomimetic approaches toward design of synthetic viruses and artificial cells.

He published more than 180 publications in international journal, 6 book chapters and 9 patents (2 being licenced), with over 12000 citations (h-factor 56, Google Scholar).

Sébastien Lecommandoux is recipient of the CNRS bronze medal (2004), Institut Universitaire de France Junior Chair (IUF 2007), Fellow of the Royal Society of Chemistry RSC (2017), Segens Award of the French Academy of Science (2019).

He is Associate Editor of Biomacromolecules (ACS) since 2013 and in the Editorial Advisory Board of several international journals, including Bioconjugate Chemistry (ACS), Polymer Chemistry and Biomaterials Science (RSC).

More information: <http://www.lcpo.fr/3-polymer-self-assembly-life-sciences/>

Catherine Ladavière, *Laboratoire « Systèmes Macromoléculaires et Physiopathologie Humaine » et Laboratoire « Ingénierie de Matériaux Polymères », Lyon*

Assemblages nano-organisés lipides/particules de polymère contexte, élaboration, promesses biomédicales

Vendredi 18 juin, 8h40



Dr Catherine Ladavière is CNRS research director. She received her PhD in *Polymer chemistry* from Lyon 1 University in 1998. She performed her research at the *Life Science* interface in the joint research team CNRS/bioMérieux (ENS Lyon) during 7 years. She works now at IMP (UMR CNRS 5223, La Doua, Villeurbanne) where she obtained her HDR in 2010.

Dr Ladavière has been involved in academic (*e.g.*, as coordinator of ANTIDOTE project ANR-2016) and industrial collaborations as with

bioMérieux, Sanofi Pasteur, or Bayer CropScience. Her research scope is focused on the design and the physicochemical behavior of lipid layer/polymer nanoparticle assemblies, as well as liposome/polymer hydrogel devices, the both valorized as delayed-release biosystems.

She has also a strong expertise in physicochemical characterization of polymers in solution, colloids in suspension, and structural analyses of macromolecules by MALDI-TOF mass spectrometry.

Annie Brulet, Laboratoire Léon Brillouin UMR12 CEA CNRS, Université Paris Saclay

Atelier Diffusion des neutrons :
Diffusion aux petits angles, neutrons et rayons X: concepts, complémentarité,
applications aux études de matière molle
Vendredi 18 juin, 11h00



Après une thèse de Thèse Docteur Ingénieur au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg, sur la « Déformation d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène : étude de la conformation des chaînes de polymères par diffusion de neutrons aux petits angles », A. Brûlet a intégré le LLB afin de travailler sur la structure de matériaux notamment des gels de polymères par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

Elle s'est ensuite intéressée à la structure de polymères cristaux liquide (PCL), linéaires tout d'abord en montrant l'existence de repliement en épingles à cheveux prédite par Pierre Gilles de Gennes puis à des polymères en peigne qui ont montré des propriétés élastiques significatives bien que non enchevêtrés reliées à la spécificité de la structure peigne.

Elle s'est ensuite spécialisée dans la technique d'échos de spin de neutrons qui permet de mesurer les propriétés dynamiques à des échelles de temps de 1 à quelques centaines de nanosecondes, qui sont les temps caractéristiques de fluctuations de membranes lipidiques ou de polymères en solutions ou à l'état fondu (Rouse Zimm, reptation).

Elle est spécialisée dans la conformation de polymères à l'état fondu (déformation, confinement dans des films ultra-minces, PCL) d'hydrogels, de matériaux composites et ou complexes.

Annie Brûlet étudie maintenant des block copolymères auto-assemblés, principalement des polymeromes, avec les équipes du LCPO à Bordeaux, de l'ENSCP à Paris, du LCPM à Nancy... Récemment elle s'est tournée vers des problématiques de digestion de gels de protéines végétales.

Elle est spécialiste internationale en diffusion aux petits angles (Neutrons et Rayons-X). En 2018, elle a reçu avec une équipe « Petits Angles » du LLB le Cristal collectif du CNRS.



Partenaires et soutiens

LCPM : Laboratoire de Chimie-Physique et Macromoléculaire



Le LCPM est une unité mixte de recherche associée au CNRS et à l'Université de Lorraine à travers l'UMR 7375. Il développe des travaux de recherche selon une démarche scientifique transdisciplinaire dans laquelle des (macro)molécules de structure et d'architecture originales sont conçues, synthétisées et caractérisées afin d'obtenir des propriétés fonctionnelles et d'auto-organisation conduisant à des propriétés d'usage intéressants trois domaines : la santé, les matériaux de spécialité et les procédés

TRACE ANALYSIS

TRACE Analysis, Distributeur Officiel Brookhaven Instruments, experts en caractérisation des particules depuis plus de 40 ans Brookhaven Instruments a été fondée en 1981 par les médecins Bruce Weiner et Walther Tscharnuter, qui se sont rencontrés lors de leur travail postdoctoral avec le Dr. Ben Chu à l'Université Stony Brook, NY, USA. Ils y ont étudié le domaine en pleine croissance de la diffusion quasi-élastique de la lumière, que nous connaissons maintenant sous le nom de diffusion dynamique de la lumière (DLS).



TRACE Analysis, Distributeur Officiel Brookhaven Instruments, experts en caractérisation des particules depuis plus de 40 ans Brookhaven Instruments a été fondée en 1981 par les médecins Bruce Weiner et Walther Tscharnuter, qui se sont rencontrés lors de leur travail postdoctoral avec le Dr. Ben Chu à l'Université Stony Brook, NY, USA. Ils y ont étudié le domaine en pleine croissance de la diffusion quasi-élastique de la lumière, que nous connaissons maintenant sous le nom de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Ils ont utilisé leurs connaissances et leurs recherches continues pour repousser les limites et créer de grandes innovations dans l'instrumentation telles que le développement de centrifugeuses à disque de dimensionnement de particules haute résolution, les premiers instruments de diffusion de la lumière (PALS) d'analyse de phase disponibles pour la commercialisation, des améliorations du facteur de forme et de la fonction du corrélateur, et ben plus encore comme le goniomètre de recherche BI-200SM, un moteur de la caractérisation des particules depuis le début des années 1980. Il est capable de divers types de mesures utilisant la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la diffusion statique de la lumière (SLS), y compris la caractérisation des nanoparticules, les distributions granulométriques, la caractérisation des protéines et des polymères, le poids moléculaire et la caractérisation complexe des fluides.

POLYMERS



polymers

Polymers (ISSN 2073-4360, current IF 3.164, JCR Q1, <http://mdpi.com/journal/polymers>) is a peer-reviewed, open access journal of polymer science published semimonthly online by MDPI. The journal is lead by Prof. Dr. Alexander Böker, and indexed within Scopus, SCIE (Web of Science), Ei Compendex, PubMed, and many other databases. A first decision provided to authors approximately 11.5 days after submission and acceptance to publication is undertaken in 2.7 days (median values for papers published in this journal in the second half of 2020).

Groupement Français des Polymères - Section Grand Est

La mission de la section est de promouvoir, au sein de la Région Grand-Est, le développement des polymères dans les organismes d'enseignement supérieur et de recherche, mais également au sein du tissu industriel français (la région Grand-Est est la 2ème région industrielle de France). Cette section est aussi au cœur de la structuration de la recherche dans le domaine des matériaux dans le Grand-Est en soutenant l'action de recherche et de développement sur les matériaux polymères en étroite concertation avec la Fédération des Matériaux et Nanosciences du Grand-Est, les Instituts Carnots MICA et ICEEL et les différents Pôles de compétitivité tels que le Pôle Fibres Grand-Est, Bio-Valley, Industries et Agro-Ressources et Véhicules du Futur.



Groupement Français des Polymères



Plus connu sous son sigle GFP, le Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères est une association à but non lucratif. Elle fut créée le 27 novembre 1970 sur l'initiative du Dr A.J. Kovacs et du Prof. G. Champetier (1905-1980), ce dernier devenant son premier président. Le Dr A.J. Kovacs en devint le premier secrétaire général, et le siège fut fixé au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg (actuel ICS). Sa mission, reconnue d'utilité publique en 1990, est de promouvoir le développement des polymères dans les organismes d'enseignement supérieur et de recherche, mais également au sein du tissu industriel français.

Pôle Energies, Matériaux, Procédés, Produits

Il comprend 6 laboratoires et s'organise autour de la Fédération Jacques Villermaux pour la Mécanique, l'Énergie, les Procédés, en association forte avec le CNRS. Ses 290 chercheurs et enseignants-chercheurs participent à des recherches relevant des Sciences pour l'Ingénieur, dans cinq domaines : énergie, mécanique, génie des procédés, chimie et physico chimie des produits, et électrotechnique. Les travaux du pôle intègrent le développement de connaissances fondamentales, de la synthèse moléculaire aux milieux à structure complexe (multiphasiques, réactifs) et les applications pour l'énergie, les procédés, l'environnement et l'innovation en entreprise. L'une des caractéristiques communes est le développement de techniques métrologique. Le pôle dispose de plates-formes mutualisées (pile à combustible, bois,...) et d'un grand équipement (RMN 600MHz W.B).



EMPP
Énergie Mécanique
Procédés Produits

Specific Polymers



Créé en 2003, SPECIFIC POLYMERS est une PME (25 salariés - 1.8M€ - 500 clients - 50 pays - 50% du CA à l'export) qui propose son expertise dans le secteur de la recherche et de la production de monomères, polymères, matériaux et revêtements fonctionnels de hautes performances. La société se positionne à mi-parcours entre la recherche académique et industrielle. De l'identification de leurs besoins à l'industrialisation des concepts les plus prometteurs, nous avons à cœur d'accompagner nos clients et partenaires à chaque étape de leur processus de recherche et développement

Métropole Grand Nancy

Avec 49 000 étudiants sur son territoire, soit un habitant sur 6, et une communauté universitaire de 6 000 personnes, la Métropole figure parmi les premiers pôles d'enseignement supérieur et de recherche en France et se classe 4e sur le plan national (hors Paris) pour ses écoles d'ingénieurs. Le Grand Nancy se place parmi les 12 plus grandes universités françaises grâce au label "Initiative d'excellence Science-Innovation-Territoire-Économie", obtenu en 2016 à la suite de l'appel d'offres sélectif du Programme des Investissements en France. Alliance novatrice entre l'art, la technologie et le management, Artem est le plus important projet universitaire de France, réunissant actuellement sur le même campus l'École nationale des Mines et l'École nationale supérieure d'art et de design et l'ICN Business School. De nombreux étudiants internationaux sont accueillis chaque année dans les écoles d'ingénieurs du territoire.

**métropole
GrandNancy**

Université de Lorraine



Université de tous les savoirs, l'Université de Lorraine promeut la mutualisation des savoirs. Des sciences fondamentales aux sciences humaines, elle crée des éco-systèmes trans-disciplinaires au service de l'innovation, qui accélèrent le passage de la connaissance aux applications.

Au cœur de l'Europe, l'Université de Lorraine s'appuie sur un réseau d'universités partenaires dans la Grande Région et dans le monde. Elle fonde son rayonnement international sur la mobilité des chercheurs, enseignants chercheurs et étudiants et l'internationalisation de ses formations.

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

Le Centre national de la recherche scientifique est une institution de recherche parmi les plus importantes au monde. Pour relever les grands défis présents et à venir, ses scientifiques explorent le vivant, la matière, l'Univers et le fonctionnement des sociétés humaines. Internationalement reconnu pour l'excellence de ses travaux scientifiques, le CNRS est une référence aussi bien dans l'univers de la recherche et développement que pour le grand public





Programme scientifique synthétique

	Mercredi 16 juin		Jeudi 17 juin		Vendredi 18 juin
9h00	Accueil des participants Ouverture du colloque	8h30	Accueil des participants	8h30	Accueil des participants
9h20	Conférence invitée D. Gimes	8h40	Conférence invitée D. Le Cerf	8h40	Conférence invitée C. Ladavière
10h00	CO 1- V. Bennevault	9h20	CO 12 - A. Guennec	9h20	CO 22 - C. Nadal
10h20	CO 2 - V. Ladmiral	9h40	CO 13 - Wan Nurhidayah	9h40	CO 23 - M. Fauquignon
10h40	Pause	10h00	CO 14- S. Yao	10h00	CO 24 - C. Brossard
11h00	CO 3 - B. Hana	10h20	Pause	10h20	Pause
11h20	CO 4 - J. Rosselgong	10h40	Conférence invitée E. Deniau	10h40	Conférence invitée A. Brûlet
11h40	CO 5 - W. Zhang	11h40	CO 15 - F. Dutertre	11h40	Trace Analysis
12h00	Déjeuner	12h00	Déjeuner	11h45	CO 25 - C. Schatz
13h25	Accueil des participants	13h25	Accueil des participants	12h05	Remise des prix et clôture du colloque
13h30	Conférence invitée J. Rieger	13h30	Conférence invitée S. Lecommandoux		
14h10	CO 6- N. Audureau	14h10	CO 16- A. Brastel		
14h30	CO 7 - P. Galanopoulo	14h30	CO 17 - A. Martin		
14h50	CO 8 - C. Bonduelle	14h50	CO 18 - F. Azemar		
15h10	Pause	15h10	Pause		
15h30	CO 9- M. Lages	15h30	CO 19 - C. Nouvel		
15h50	CO 10- D. Ikkene	15h50	CO 20- M. Cabrini		
16h10	CO 11- M. Semsarilar	16h10	CO 21 - C. Lefay		
16h30	Fin des sessions	16h30	Poster - L. Sixdenier		
		16h35	Fin des sessions		

Thématiques des sessions et des ateliers



A-Les amphiphiles et leurs synthèses



B-Les amphiphiles et leurs organisations (PISA)



C-Les amphiphiles et les systèmes biosourcés



E-Les amphiphiles et leurs applications



F-Les amphiphiles et leurs organisations



D-Atelier DLS/SLS



G-Atelier SANS/SAXS

Rappel des temps de présentation



Conférence invitée : 40 minutes (35+5)



Communication orale (CO) : 20 minutes (15+5)



Programme scientifique détaillé

Mercredi 16 juin 2021

	Conférence	Horaire	Durée	Titre et auteur
Les amphiphiles et leurs synthèses Modérateurs : D. Gigmes, J.-L. Six		9h00	20'	Ouverture du colloque
	Invitée	9h20	40'	Alkoxyamines as valuable precursors for macromolecular engineering Didier Gigmes Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, Marseille, France
	CO 01	10h00	20'	Synthèse de Copolymères à Blocs Doubles Hydrophiles Poly(2-oxazoline-b-éthylènimine) en 2 étapes Véronique Bennevault, Université d'Evry-Val-d'Essonne & Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Paris
	CO 02	10h20	20'	Fluoropolymer-based amphiphilic block copolymer Vincent Ladmiraal Institut Charles Gerhardt, Montpellier
		10h40	20'	Pause
	CO 03	11h00	20'	Synthesis and self-assembly of amphiphilic double stimuli-responsive polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)-block-poly(N-isopropylacrylamide) triblock terpolymers Hana Bouzit Institut Européen des membranes, Montpellier
	CO 04	11h20	20'	Synthesis and self-assembly of stimuli responsive bottle brush amphiphilic block copolymers Julien Rosselgong Institut des molécules et matériaux, Le Mans
	CO 05	11h40	20'	Elaboration of dual optical and electrochemical polymers based on pyridine-tetrathiafulvalene for the removal of Pb²⁺ ions Zhang Wenhao Institut des molécules et matériaux, Le Mans
	12h00	1h30	Déjeuner	
Les amphiphiles et leurs organisations (PISA) Modérateurs : K. Ferij, J. Rieger	Conférence	Horaire	Durée	Titre et auteur
	Invitée	13h30	40'	Promoting the formation of nanofibers in PISA Jutta Rieger Sorbonne Université & CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Equipe Chimie des Polymères, Paris
	CO 06	14h10	20'	Copolymères diblocs à UCST synthétisés (par PISA) dans l'eau Nicolas Audureau Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Paris
	CO 07	14h30	20'	Nanoparticules de PVAc de différentes morphologies via RAFT PISA en émulsion aqueuse Paul Galanopoulo Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux, Lyon
	CO 08	14h50	20'	Aqueous ring-opening polymerization-induced self-assembly (ROPISA) Colin Bonduelle Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux
		15h10	20'	Pause
	CO 09	15h30	20'	Synthesis of Degradable Vinyl Polymer Nanoparticles by Polymerization in Aqueous Dispersed Media Maëlle Lages Institut Galien Paris-Sud, Paris
	CO 10	15h50	20'	Pourquoi le procédé photo-PISA est le mieux adapté pour l'auto-assemblage des copolymères amphiphiles dérivés de polysaccharides ? Djallal Ikkene Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Nancy
	CO 11	16h10	20'	Peptide-Polymer Conjugates via PISA Mona Semsarilar Institut Européen des membranes, Montpellier
	16h30		Fin des sessions	

	Conférence	Horaire	Durée	Titre et auteur
Les amphiphiles et les systèmes biosourcés Modérateurs : A. Durand, D. Le Cerf	Invitée	8h40	40'	Les amphiphiles et les systèmes biosourcés - Polysaccharides, protéines, peptides, lipides Didier Le Cerf <i>Laboratoire PBS, Université de Rouen Normandie, Mont-Saint-Aignan</i>
	CO 12	9h20	20'	Biopolymère amphiphile pour surface anti-biofilm Alexandra Guennec <i>Laboratoire de Biotechnologies et Chimie Marines, Lorient</i>
	CO 13	9h40	20'	Synthesis of pH-sensitive nanostructures of dextran-based amphiphilic copolymers via photo-mediated RAFT polymerization induced self-assembly Binti Wan Hanaffi Wan Nurhidayah <i>Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Nancy</i>
	CO 14	10h00	20'	Synthesis and Self-assembly of Carbohydrate-based Amphiphiles as Hydrogelators Shun Yao <i>Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Grenoble</i>
		10h20	20'	Pause
Atelier DLS/SLS Modérateurs : C. Arnal-Herault, D. Deniau	Invitée	10h40	60'	Atelier Diffusion de la lumière statique et dynamique : Principe et applications à la caractérisation des auto-assemblages de copolymères amphiphiles en solution aqueuse. Elise Deniau <i>Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM UMR5254, Pau</i>
	CO 15	11h40	20'	Structure and Persistence of High Generation Dendronized Polymers Fabien Dutertre <i>Ingénierie des Matériaux Polymères, Saint-Etienne</i>
		12h00	1h30	Déjeuner
Les amphiphiles et leurs applications Modérateurs : K. Ferji, S. Le Commandoux	Conférence	Horaire	Durée	Titre et auteur
	Invitée	13h30	40'	Biomimetic and biofunctional polymersomes Sébastien Lecommandoux <i>Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux</i>
	CO 16	14h10	20'	Réseaux amphiphiles à liens covalents dynamiques Alexis Brastel <i>Chimie Moléculaire, Macromoléculaire et Matériaux(C3M), Paris</i>
	CO 17	14h30	20'	Microfluidic-assisted self-assembly of PEG-b-PTMC polymersomes: Size control and drug loading Anouk Martin <i>Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux</i>
	CO 18	14h50	20'	Intérêt de la polyoxazoline dans les revêtements amphiphiles silicones Fabrice Azemar <i>Laboratoire de Biotechnologies et Chimie Marines, Lorient</i>
		15h10	20'	Pause
	CO 19	15h30	20'	Copolymères amphiphiles thermosensibles pour l'émulsification submicronique par inversion de phase par la température Cécile Nouvel <i>Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy</i>
	CO 20	15h50	20'	Surface-Induced Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers: A Scalable Process Towards Functional Bilayer Thin Films Flavia Mesquita Cabrini <i>Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux</i>
	CO 21	16h10	20'	Utilisation de copolymères cationiques amphiphiles comme additifs antibactériens de matériaux organiques Catherine Lefay <i>Aix-Marseille Université, Marseille</i>
Flash poster	16h30	5'	Emulsion-Templated Poly(N-isopropylacrylamide) Shells Formed by Thermo-Enhanced Interfacial Complexation Lucas Sixdenier <i>PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, Paris</i>	
		16h35		Fin des sessions

Vendredi 18 juin 2021

	Conférence	Horaire	Durée	Titre et auteur
Les amphiphiles et les organisations Modérateurs : A. Durand, C. Ladavière	Invitée	8h40	40'	Assemblages nano-organisés lipides/particules de polymère contexte, élaboration, promesses biomédicales Catherine Ladavière Laboratoire « Systèmes Macromoléculaires et Physiopathologie Humaine » et Laboratoire « Ingénierie de Matériaux Polymères », Lyon
	CO 22	9h20	20'	Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs double-hydrophiles cationiques thermorépondants Clémence Nadal Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux, Toulouse
	CO 23	9h40	20'	Deciphering the structuration and membrane properties of Polymer/Lipid Hybrid Vesicles Martin Fauquignon Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux
	CO 24	10h00	20'	Design of biocompatible nanoparticles based on poly(malic acid) derivatives end-functionalized with peptides to target hepatoma cells Clarisse Brossard Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Rennes
		10h20	20'	Pause
Atelier SANS / SAXS Modérateurs : C. Arnal-Herault, A. Brulet	Invitée	10h40	60'	Diffusion aux petits angles, neutrons et rayons X: concepts, complémentarité, applications aux études de matière molle Annie Brulet Laboratoire Léon Brillouin UMR12 CEA CNRS, Université Paris Saclay
	Partenaire	11h40	5'	Trace Analysis
	CO 25	11h45	20'	Suivi par diffusion de rayonnement et microscopie électronique de l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles en solution par dialyse Christophe Schatz Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux
		12h05		Remise du prix de la meilleur communication orale, en partenariat avec Polymers, et clôture du congrès



polymers

an Open Access Journal by MDPI



Polymerization - Induced Self - Assembly (PISA)

Guest Editors

Dr. Khalid Ferji, Prof. Dr. Jean-Luc Six

Deadline

31 October 2021

Special Issue

mdpi.com/si/82645

Invitation to submit



LES AMPHIPHILES ET LEURS SYNTHÈSES

Alkoxyamines as valuable precursors for macromolecular engineering

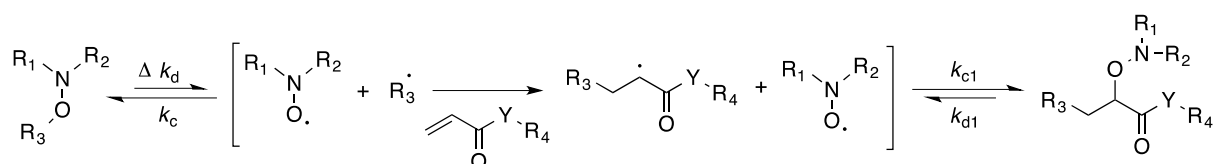
Gigmes Didier

Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, Marseille, France

didier.gigmes@univ-amu.fr

Alkoxyamines are labile molecules that can undergo homolysis of the C–ON bond under, heating or irradiation, to release the corresponding nitroxide and alkyl radical (Scheme 1). Due to this property, alkoxyamines are widely used in Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) as initiator/controller agents,¹ but find also valuable applications in radical organic chemistry as a source of alkyl radicals² and even as possible therasnotic agents.³ Moreover, we recently reported that according to their low cleavage temperature, highly labile alkoxyamines can participate in clean intermolecular radical 1,2-addition (IRA) onto various activated olefins in mild condition reactions.⁴

In this lecture we will focus on the potential of this strategy as a key reaction in the preparation of various advanced block copolymers finding applications as solid polymer electrolytes for lithium metal battery technology⁵ and as bioimplants for the central nervous system repair.⁶



Scheme 1. Principle of intermolecular radical 1,2-addition of alkoxyamines onto olefins.

1. Nicolas J.; Guillauneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. *Progr. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63.

2. Tebben, L.; Studer, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034.

3. Audran, G.; Bremond, P.; Franconi, J.-M.; Marque, S.R.A.; Massot, P.; Mellet, P.; Parzy, E.; Thiaudière, E. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 719.

4. a) Gigmes, D.; Dufils, P.-E.; Glé, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillauneuf, Y. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1624. b) Autissier, L.; Mabrouk, K.; Chendo, C.; Guillauneuf, Y.; Rollet, M.; Charles, L.; Gigmes, D.; Trimaille, T. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3699.

5. a) Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T.N.T.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Devaux, D.; Denoyel, R.; Armand, M. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 452. b) Phan, T. N. T.; Ferrand, A.; Ho, H. T.; Lienafa, L.; Rollet, M.; Maria, S.; Bouchet, R.; Gigmes, D. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6901.

6. Trimaille, T.; Autissier, L.; Rakotonirina, M.D.; Guillauneuf, Y.; Villard, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Mabrouk, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2744. Pertici, V.; Pin-Barre, C.; Rivera, C.; Pellegrino, C.; Laurin, J.; Gigmes, D.; Trimaille, T. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 149

EQ/230 Synthèse de Copolymères à Blocs Doubles Hydrophiles Poly(2-oxazoline-*b*-éthylènimine) en 2 étapes

Bennevault, Véronique^(a,b); Delecourt, Gwendoline^(b); Plet, Laetitia^(b); Guégan, Philippe^(b)

(a) Université d'Evry, Evry, France

(b) Institut Parisien de Chimie moléculaire, Sorbonne Université, Paris, France

veronique.bennevault@univ-evry.fr

Les copolymères à blocs doubles hydrophiles (CBDHs) sont très largement étudiés dans la littérature pour leurs nombreux domaines d'application allant de la stabilisation de nanoparticules inorganiques ou leur utilisation en tant que nano réacteurs à leur capacité à véhiculer des principes actifs dans le domaine biomédical^{1,2}. Ces polymères sont constitués, d'une part, d'un bloc permettant la liaison avec des molécules d'intérêt, et d'autre part, d'un bloc permettant la solvatisation des objets formés.

Le copolymère à blocs poly(éthylèneglycol-*b*-éthylènimine) (PEG-*b*-PEI) est le plus étudié dans le domaine biomédical³. Cependant il est aujourd'hui controversé. En effet, de récents résultats montrent que le PEG peut induire une activation du complément (réaction immunogène) lors de son utilisation⁴. Ainsi, de nouvelles études s'orientent vers d'autres polymères neutres et hydrophiles en vue de le substituer. Parmi eux, les poly(2-oxazoline)s (POx) sont très étudiées. Leur polymérisation contrôlée, la large variété de monomères disponibles ainsi que leur fonctionnalisation aisée et les architectures macromoléculaires accessibles variées en font de bons candidats^{5,6}. L'hydrolyse des POx est la principale méthode pour synthétiser des PEI linéaires (IPEI).

Aujourd'hui, la synthèse de CBDHs de type POx-*b*-I-PEI reste un défi⁷. Dans cette étude, deux types de copolymères à blocs POx ont été synthétisés par polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) : des poly(2-méthyl-2-oxazoline-*b*-2-éthyl-2-oxazoline)s (PMeOx-*b*-PEtOx) et des poly(2-isopropyl-2-oxazoline-*b*-2-méthyl-2-oxazoline)s (PiPrOx-*b*-PMeOx). La sélectivité de l'hydrolyse a ensuite été étudiée dans le but d'obtenir des POx-*b*-IPEI. Après une fonctionnalisation d'intérêt, ces copolymères pourront être utilisés avec de l'ADN pour la formulation de nanoparticules innovantes.



Schéma 1 : Synthèse de copolymères à blocs poly(2-oxazoline-*b*-éthylènimine)

- (1) Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Nano lett.* **2001**, *1*, 61-65.
- (2) Agut, W.; Brûlet, A.; Schatz, C.; Taton, D.; Lecommandoux, S. *Langmuir* **2010**, *26*, 10546-54.
- (3) Glodde, M.; Sirsi, S.R.; Lutz, G.J. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 347-56.
- (4) Schellekens, H.; Hennink, W.E.; Brinks, V. *Pharm. RES.* **2013**, *30*, 1729-34.
- (5) Hoogenboom, R. *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 7978-94.
- (6) Plet, L.; Delecourt, G.; Hanafi, M.; Pantoustier, N.; Pembouong, G.; Midoux, P.; Bennevault, V.; Guégan, P. *Eur. Polym. J.* **2020**, *122*, 109323.
- (7) Van Kuringen, H. P. C.; De la Rosa, V. R.; Fijten, M. W. M.; Heuts, J. P. A.; Hoogenboom, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (9), 827-832.

EQ/240 Fluoropolymer-based amphiphilic block copolymer

Semsarilar, M.^(a) ; Ladmiral, V.^(b)

(a) IEM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

(b) ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

vincent.ladmiral@enscm.fr

Fluoropolymers are an important class of polymers endowed with remarkable properties (ferro- and piezoelectricity).⁽¹⁾ The development of efficient Reversible Deactivation Radical Polymerization (RDRP) techniques for VDF has not been as fast or intense as that of other vinyl monomers. Until recently, only Iodine Transfer Polymerization was able to afford some degree of control on the polymerization of VDF. The synthesis of fluoropolymers-containing amphiphilic block copolymers has thus been rarely reported. Our recent progress on the Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization of VDF lifted some of the difficulties related to the synthesis of precise PVDF architectures.⁽²⁻³⁾

This talk will provide a brief summary of the advances made in the RAFT of fluoro-olefins,⁽⁴⁻⁷⁾ and present how this technology was used to prepare unprecedented amphiphilic block copolymers based on PVDF.⁽⁸⁻¹²⁾ Preliminary studies on the self-assembly in solution of these block copolymers will also be reported.

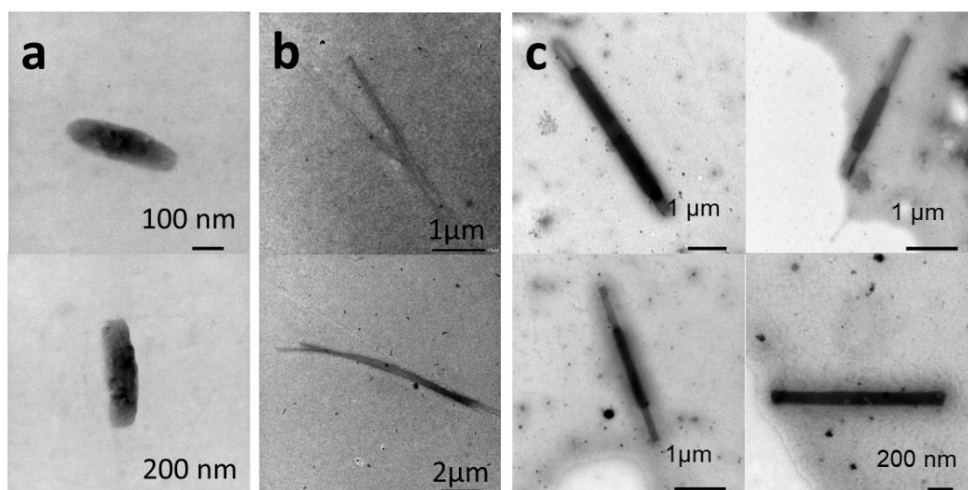


Figure 1. TEM images of the P(VDF-co-HFP)-*b*-PEG-*b*-P(VDF-co-HFP) triblock copolymer self-assembled structures in DMF (a and b) and in acetone (c).⁽¹¹⁾

- (1) Soulestin T. et al. *Progress in Polymer Science*, **2017**, 72, 16–60.
- (2) Guerre, M. et al. *Macromolecules* **2015**, 48, 7810-7822.
- (3) Guerre, M. et al. *Macromolecules* **2016**, 49, 5386-5396.
- (4) Guerre, M. et al. *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 441-450.
- (5) Guerre, M. et al. *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 6918-6933.
- (6) Guerre, M. et al. *ACS Macro Letters* **2017**, 6, 393–398
- (7) Bouad, V. et al. *Polymer Chemistry* **2021**, 12, 2271 - 2281
- (8) Guerre, M. et al. *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 1125-1128.
- (9) Guerre, M. et al. *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 5203-5211.
- (10) Folgado, E. et al. *Polymer Chemistry*, **2020**, 11, 401-410.
- (11) Folgado, E. et al. *Molecules*, **2020**, 25, 4033.
- (12) Folgado, E. et al. *Polymer Chemistry*, **2021**, 12, 1465 - 1475

EQ/250 Synthesis and self-assembly of amphiphilic double stimuli-responsive polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(*N*-isopropylacrylamide) triblock terpolymers

Bouzit, Hana.^(a); Semsarilar, Mona.^(a); Quémener, Damien.^(a) and Aissou, Karim.^(a)

(a) Institut Européen des Membranes, IEM, UMR 5635, Univers Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

hana.bouzit@umontpellier.fr

Fouling-resistant membranes endowed with intelligent isopores in high-area density are highly-desired to move towards next-generation ultrafiltration membranes. Indeed, membranes tailored with smart nanochannels, able to adjust their size in response to an external stimulus such as temperature and pH, are appealing materials to efficiently prevent the common problem of fouling, considered as one of the biggest challenges in membrane technology.

To move on this way, we have synthesized for the first time well-defined amphiphilic triblock terpolymers composed of pH- and temperature-double stimuli responsive polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PS-*b*-P2VP-*b*-PNIPAM) chains *via* reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization.

By using our original process combining the non-solvent induced phase separation (NIPS) and solvent vapor annealing (SVA) techniques, we have produced asymmetric and isoporous PS-*b*-P2VP-*b*-PNIPAM membranes with well-ordered core-shell nanochannels, consisting of a thermo-responsive PNIPAM core embedded in a pH-responsive P2VP shell. Using optimal pH conditions, the thermo-responsive character of PS-*b*-P2VP-*b*-PNIPAM membranes was studied by measuring the permeability of the membrane as a function of temperature.

Keywords: RAFT polymerization, amphiphilic copolymer, thermo-sensitive, pH-responsive, self-assembled PS-*b*-P2VP-*b*-PNIPAM membrane, test performance.

EQ/260 Synthesis and self-assembly of stimuli responsive bottle brush amphiphilic block copolymers

J. Rosselgong,^a G. Balakrishnan Nair,^a G. Declercq,^b E. Deniau,^{a,b} M. Save^b and C. Chassenieux^a

^a - IMMM, PCI, Le Mans université, avenue Olivier Messiaen, 72085 – Le Mans Cedex 09

^b – IPREM UMR5254, 2 avenue du Président Pierre Angot, 64053 Pau cedex 09

The objective of this project is to synthesize amphiphilic block copolymers containing a brush block that will be able to self-assemble into anisotropic nanostructures at equilibrium and respond reversibly to changes of pH. In order to address this requirement, bottlebrush diblock copolymers of tert-butyl acrylate (tBA) and n-butyl acrylate (n-BA) are synthesized by using two successive reversible deactivation radical polymerization (RDRP) techniques prior to be acidolyzed to provide the amphiphilic copolymers. Nitroxide mediated polymerization (NMP) makes possible to synthesize the PtBA₅₀₀-b-(PtBA-co-BiBEA)₁₀₀ (for ethyl 2-2-bromoisobutyryloxy acrylate) block copolymer backbone as precursor of the bottlebrush diblock copolymer. This RDRP method was chosen for its ability to polymerize the BiBEA inimer without interfering with the halide function¹ and for the absence of dissociation of the alkoxyamine chain end during next atom transfer radical polymerization (ATRP) step carried out at room temperature. Based on literature,² P(tBA-co-nBA) polymer brushes were synthesized by “grafting from” ATRP at low temperature with specific catalyst concentration in order to favor copper-catalyzed radical termination and hence avoiding macroscopic gelation of polyacrylate brushes. It is expected to tune the number of brushes by the fraction of BiBEA inimer. Each graft has a fraction of tBA/n-BA units with a composition of 50/50 in order to synthesize tempered hydrophobic blocks³ after selective acidolysis of tBA into acrylic acid (AA) units.

The diblock copolymer has been first titrated in order to compute the ionization degree of AA units (α) as a function of pH. It appears that they are all accessible to NaOH despite the brush topology of the second block. Static and dynamic light scattering experiments have then been carried out. Upon decreasing α , the diblock aggregates within spherical micelles up to 4 g/L. At higher concentrations, the solutions display viscoelastic properties resulting from the jamming of the micelles and resulting into weak viscoelastic gels.

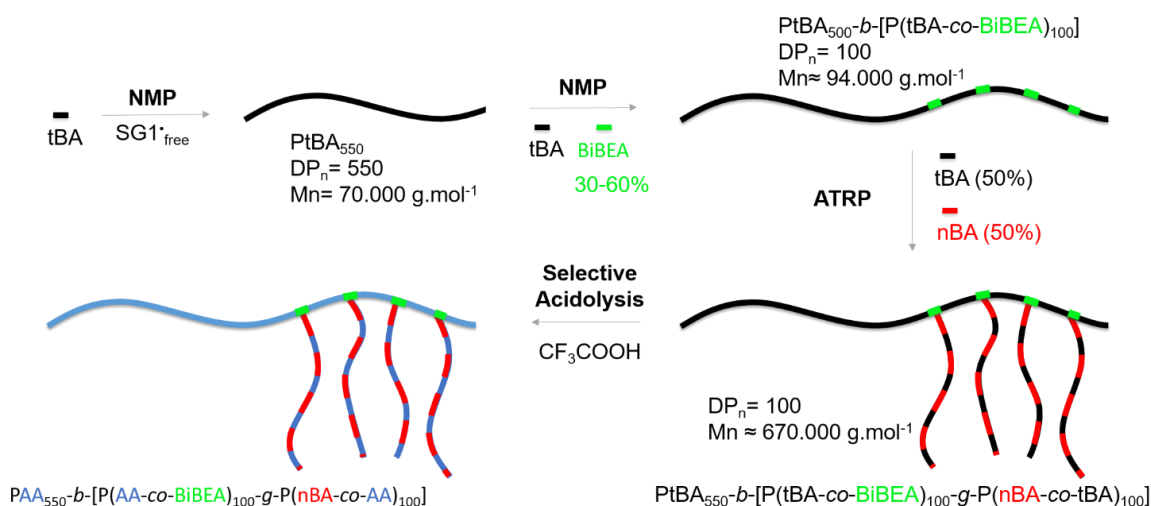


Figure 1: Synthetic pathway to obtain the P(AA₅₀₀)-b-P(AA-co-BiBEA)₁₀₀-g-P(AA-co-nBA)₁₀₀ amphiphilic bottlebrush copolymers

References : 1) S. Paillet, A. Roncin, G. Clisson, G. Pembouong, L. Billon, C. Derail, M. Save, J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem* **2012**, *50*, 2967; 2) G. Xie, M. R. Martinez, W. F. M. Daniel, A. N. Keith, T. G. Ribelli, M. Fantin, S. S. Sheiko, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2018**, *51*, 6218; 3) L. Lauber, C. Chassenieux, T. Nicolai, O. Colombani, *Olivier Macromolecules* **2015**, *48*, 7613.

EQ/270 Elaboration of dual optical and electrochemical polymers based on pyridine-tetrathiafulvalene for the removal of Pb²⁺ ions

Wenhao Zhang^a, Abdelkrim El-Ghayoury^b, Sagrario Pascual^a, St éphanie Legoupy^b and Sandie Piog é^a

(a) *Institut des Mol écules et Mat ériaux du Mans-IMMM (UMR CNRS 6283), Equipe Méthodologie et Synth èse des Polym ères, Le Mans Universit é Le Mans, France.*

(b) *Univ Angers, CNRS, MOLTECH-Anjou, SFR MATRIX, F-49000 Angers, France.*

Wenhao.Zhang.Etu@univ-lemans.fr

Thanks to its remarkable electronic properties (low oxidation potential, three stable redox states), the tetrathiafulvalene (TTF) moiety has become a key redox unit for the construction of electroactive molecular receptors.¹ Pyridine (Py), for its part, is a well-known ligand due to its ability to complex transition metal cations.² Recent years have seen the emergence of derivatives that combine TTF and Py, these systems being designed for the detection of metals in solution³ or to generate multifunctional materials (radical cation salt) in the solid state.⁴ However, so far, no study reports their covalent association with a polymer material.

We aim at investigating a new class of polymer material for the detection and removal of lead ions (Pb²⁺) in solution. We present in this work, synthetic pathways to several original Py-TTF functionalized polymers including polyacrylate and polyacrylamide with various lengths (number-average degrees of polymerization).

First of all, a Py-TTF dyad (Fig 1a) has been synthesized by 12 steps according to an unprecedented synthetic strategy in the TTF series. Complexation of various transition metal cations by this redox-active ligand was studied showing a selective complexation (blue coloring) between the Py-TTF dyad and the Pb²⁺ ions (Fig 1b). The binding and electrochemical properties of this new electroactive ligand in solution and in presence of Pb²⁺ ions were highlighted by cyclic voltammetry, UV-Vis spectroscopy, supporting the dual functional character of this system.

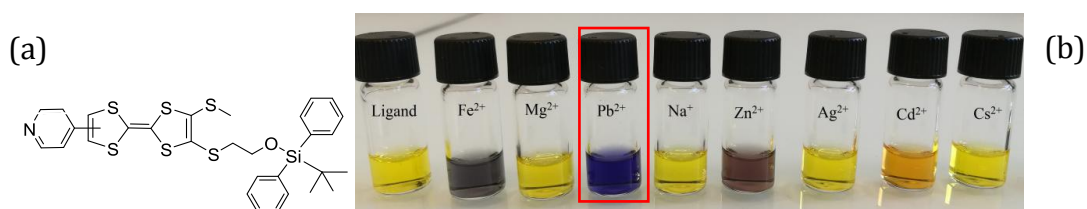


Fig. 1. Chemical structure of the Py-TTF dyad (a) and complexation tests of Py-TTF dyad with different metal ions in organic solution (b).

The anchoring of the Py-TTF dyad on well-defined acid functional (co)polymers synthesized by blue LED light-activated RAFT polymerization was efficiently carried out by post-polymerization modification. The macromolecular characteristics, chelating and electroactive properties of these Py-TTF functionalized polymers were investigated by NMR spectrometry, SEC, IR, cyclic voltammetry and UV-vis spectroscopies. Comparative studies allow to assess the impact of polymer chemical structure and length on the binding and electroactive properties in solution of Py-TTF dyad in presence of Pb²⁺ ions.

- (1) D. Canevet, M. Sall é G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu., *Chem. Commun.*, **2009**, 17, 2245–2269.
- (2) S. Pal, *Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes*, *IntechOpen*, **2018**
- (3) J.-Y. Balandier, A. Belyasmine and M. Sall é, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 2, 269–276.
- (4) F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, and G. Saito, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1791–1793.



LES AMPHIPHILES ET LEURS ORGANISATIONS

Promoting the formation of nanofibers in PISA

Mellot, Gaëlle^(a); Le, Dao^(a); Guigner, Jean-Michel^(b); Bouteiller, Laurent^(a); Stoffelbach, François^(a); Rieger, Jutta^(a)

(a) Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), Equipe Chimie des Polymères, Sorbonne Université & CNRS, UMR 8232, Paris, France

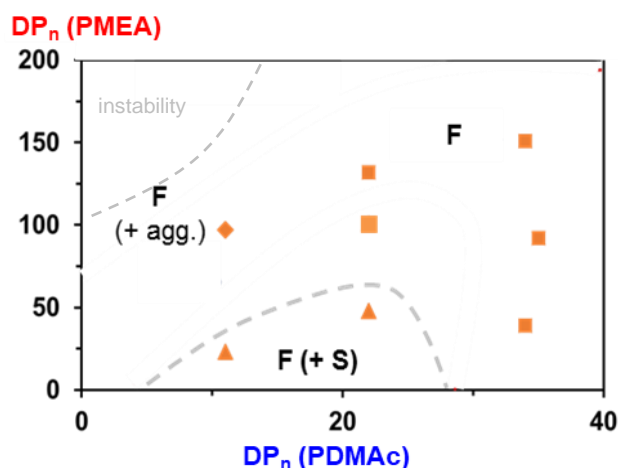
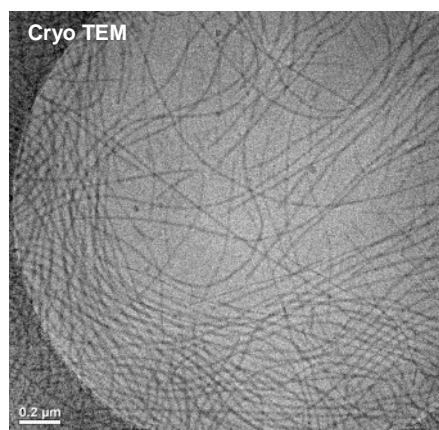
(b) Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Sorbonne Université & CNRS, UMR 7590, Paris, France

jutta.rieger@sorbonne-universite.fr

Polymerization-induced self-assembly (PISA) has proved to be a very powerful process to generate directly in water various particle morphologies (mainly spheres, worms/nanofibers or vesicles) in high yields and at high solids contents. Generally, PISA involves the use of controlled/living polymerization techniques, and today the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization is established to be the most versatile and reliable one for PISA.[1]

Because of their numerous potential applications in materials science,[2] nanofibers are certainly one of the most interesting structures to be developed. However, for a selected diblock copolymer, such fibers are generally obtained in very specific and restricted polymerization conditions.

To overcome these limitations, we introduced a supramolecular moiety, a hydrogen-bonded bis-urea sticker, in the macro-RAFT agent to promote the formation of nanofibers by PISA. This concept was tested in the synthesis of poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*b*-poly(2-methoxyethyl acrylate) (PDMAc-*b*-PMEA) diblock copolymers prepared by dispersion polymerization in water. The results show that the developed strategy clearly promotes the formation of nanofibers (F in the figure) in a large experimental window.[3]



References

- (1) for example: a) S. L. Canning, G. N. Smith, S. P. Armes, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1985; b) Liu, C.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. *Polym. Chem.*, **2020**, *11*, 3673–3689; c) F. D’Agosto, J. Rieger, M. Lansalot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8368-8392; d) J. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (16), 1458-1471.
- (2) for example: a) Blanazs, A.; Verber, R.; Mykhaylyk, O. O.; Ryan, A. J.; Heath, J. Z.; Douglas, C. W. I.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9741; b) Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5273; c) Mable, C. J. K.; Thompson, L.; Derry, M. J.; Mykhaylyk, O. O.; Binks, B. P.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7897; d) Albigès, R.; Klein, P.; Roi, S.; Stoffelbach, F.; Creton, C.; Bouteiller, L.; Rieger, J. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4992.
- (3) Mellot, G.; Guigner, J.-M.; Bouteiller, L.; Stoffelbach, F.; Rieger, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3173-3177.

EQ/280 Copolymères diblocs à UCST synthétisés (par PISA) dans l'eau

Audureau, N.^(a); Nguyen, T.^(a); Ménager, C.^(b); Coumes, F.^(a); Rieger, J.^(a); Stoffelbach, F.^(a)

(a) Institut Parisien de Chimie Moléculaire (Equipe Chimie des Polymères, ECP), Sorbonne Université, Paris, France

(b) Laboratoire de PPhysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (Colloïdes INorganiques, CIN), Sorbonne Université, Paris, France

nicolas.audureau@sorbonne-universite.fr

Les polymères répondant à des stimuli, et en particulier les polymères thermosensibles présentant une température critique de solubilité, à LCST ou à UCST (respectivement *Lower* et *Upper Critical Solution Temperature*), ont un intérêt particulier pour des applications biomédicales. Les polymères à LCST, solubles à basse température et précipitant lorsque la température augmente, ont été largement étudiés dans la littérature⁽¹⁾ contrairement aux polymères à UCST présentant un comportement inverse. Parmi les polymères à UCST dans l'eau, deux principales catégories existent, les polymères chargés, tels que les polymères zwitterioniques, ou bien neutres comme le poly(acrylamide-*co*-acrylonitrile) (P(Am-*co*-AN))⁽²⁾. Cette dernière catégorie est particulièrement intéressante pour des applications biomédicales⁽³⁾ car leur thermosensibilité est moins sensible à la présence de sel en solution.

Afin d'exploiter les propriétés thermosensibles des polymères à UCST, nous avons utilisé la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT (*Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*) afin d'étendre un macro-agent RAFT à base d'acrylamide *N,N*-diméthyle (DMAc) dans l'eau avec un bloc polymère à UCST. Nous avons pu obtenir des copolymères diblocs, PDMAc-*b*-P(Am-*co*-AN), thermosensibles.⁽⁴⁾ La variation de la composition en AN (F_{AN}) dans le bloc à UCST modifie ses propriétés de solubilité dans l'eau (plus elle est élevée plus le point de trouble est élevé). En contrôlant les conditions de polymérisation, notamment le rapport molaire initial en Am/AN et la température de polymérisation, le copolymère formé peut s'auto-assembler au cours de la polymérisation sous forme de nanoparticules auto-stabilisées. Le procédé PISA (*Polymerization-Induced Self-Assembly*)⁽⁵⁾ a donc été utilisé efficacement pour préparer *in situ* au cours de la polymérisation des nanoparticules. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des sphères ainsi que des fibres avec ce système. Des études plus approfondies par le biais de mesures de turbidimétrie ainsi que par des observations par *cryo*-TEM (*cryogenic- Transmission Electron Microscopy*), nous ont permis de mettre en évidence des transitions morphologiques en fonction de la température.

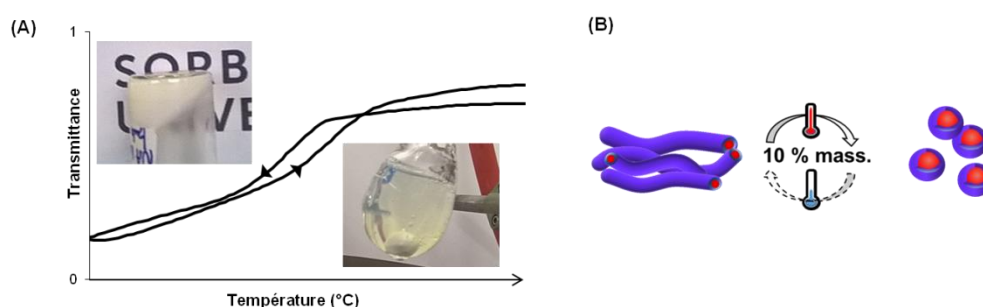


Figure : (A) Transition UCST d'un copolymère à blocs PDMA-*b*-P(Am-*co*-AN) dans l'eau. (B) Représentation d'une transition morphologique d'un copolymère à blocs PDMAc-*b*-P(Am-*co*-AN) induite par un changement de température.

- (1) Roy, D.; Brooks, W.; Sumerlin, B. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 7214-43.
- (2) Seuring, J.; Agarwal, S. *Macromolecules* **2012**, 45, 3910-18.
- (3) Wu, L.; Zong, L.; Ni, H.; Liu, X.; Wen, W.; Feng, L.; Cao, J.; Qi, X.; Ge, Y.; Shen, S. *Biomaterials Science* **2019**, 7, 2134-43.
- (4) Audureau, N.; Coumes, F.; Jean-Michel, G.; Nguyen, T.; Ménager C.; Stoffelbach, F.; Rieger, J. *Polymer Chemistry* **2020**, 11, 5998-6008.
- (5) D'Agosto, F.; Rieger, J.; Lansalot, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 59, 8368-92.

EQ/290 Nanoparticules de PVAc de différentes morphologies via RAFT PISA en émulsion aqueuse

Galanopoulo, Paul^(a) ; Dugas, Pierre-Yves^(a) ; Lansalot, Muriel^(a) ; D'Agosto, Franck^(a)
^(a) Catalyse Polymérisation Procédés et Matériaux (CP2M), CNRS, UMR 5128, Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, Villeurbanne, France.
* Paul.galanopoulo@univ-lyon1.fr

L'auto-assemblage induit par la polymérisation (ou PISA, polymerization-induced self-assembly) consiste à effectuer l'extension d'une chaîne de polymère obtenue par une technique de polymérisation vivante/contrôlée par un second segment polymère et accéder ainsi à des copolymères à blocs, et ce dans un solvant sélectif du premier bloc^{1,2}. Suivant la solubilité du monomère utilisé pour effectuer l'extension de chaîne, PISA peut être conduit en dispersion ou en émulsion et constitue un outil largement utilisé pour la formation de nanoparticules de copolymères à blocs. Selon la nature chimique des blocs et leur masse molaire, des morphologies diverses et non nécessairement sphériques peuvent être obtenues.

Le procédé RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) est largement employé dans les systèmes conduisant à PISA en dispersion, et de manière moins prononcée en émulsion aqueuse malgré l'attrait industriel pour ce procédé². Dans ce dernier cas, l'obtention de morphologies non sphériques est plus délicate qu'en dispersion. La solubilité dans l'eau du monomère hydrophobe à polymériser s'avère être un paramètre important pour accéder à des morphologies non-sphériques^{3,4}.

Parmi les monomères classiquement utilisés en polymérisation en émulsion, l'acétate de vinyle (VAc) est probablement celui qui présente la plus grande solubilité dans l'eau. Ainsi, dans cette étude, nous avons fonctionnalisé un bloc hydrophile de poly(éthylène glycol) (PEG) par une extrémité de type xanthate pour effectuer son extension dans l'eau avec du VAc par polymérisation en émulsion. Des copolymères à blocs PEG-b-PVAc sont obtenus et s'auto-assemblent pour former pour la première fois des particules de PVAc aux morphologies non-sphériques. L'impact de différents facteurs sur l'obtention de ces morphologies a été étudié⁵.

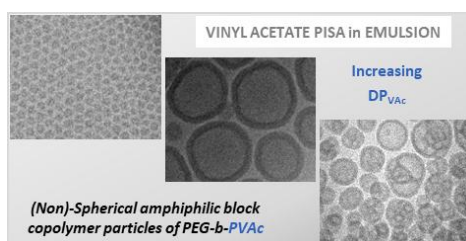


Figure 1. PISA en émulsion aqueuse de l'acétate de vinyle : obtention de différentes morphologies selon le degré de polymérisation du bloc de PVAc.

- (1) N. J. W. Penfold, J. Yeow, C. Boyer, and S. P. Armes, *ACS Macro Lett.*, **2019**, *8*, 1029–1054.
- (2) F. D'Agosto, J. Rieger and M. Lansalot, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, *59*, 8368–8392.
- (3) W. Zhang, F. D'Agosto, P.-Y. Dugas, J. Rieger and B. Charleux, *Polymer*, **2013**, *54*, 2011–2019.
- (4) A. A. Cockram, T. J. Neal, M. J. Derry, O. O. Mykhaylyk, N. S. J. Williams, M. W. Murray, S. N. Emmett and S. P. Armes, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 796-802.
- (5) P. Galanopoulo, P.Y. Dugas, M. Lansalot, F. D'Agosto, *Polym. Chem.*, **2020**, *11*, 3922

EQ/2: 0Aqueous ring-opening polymerization-induced self-assembly (ROPISA)

Grazon, C.^(a); Salas-Ambrosio, P.^(a); Lecommandoux, S.^(a); Bonduelle, C.^(a)

(a) *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université de Bordeaux/IPB, ENSCBP, 16 avenue Pey Berland,*

colin.bonduelle@enscbp.fr

Self-assembly of amphiphilic polymers is a promising strategy to design advanced nanomaterials with unique properties. Among those polymers, amphiphilic polypeptides offer a unique approach to guide nanoscale structure formation through intermolecular and/or intramolecular interactions.¹ So far, the most economical and efficient process to prepare these amphiphilic polypeptides is the ring-opening polymerization of *N*-carboxyanhydride monomers (ROP of NCA).² In this work, we propose to extend this ROP process to aqueous solution by using polymerization induced self-assembly (ROPISA). This new route is facile, highly reproducible, and time-saving, as well as allows a high solids content in comparison to previous formulation methods like co-precipitation or emulsion processes.³

Specifically, we will present the first example of aqueous ROP of γ -Benzyl-*L*-Glutamate NCA in buffered aqueous solution with the hydrophilic macromolecular initiator α -amino-poly(ethylene glycol) (PEG-NH₂, figure 1A).³ This work allowed suppressing water-induced NCA polymerization by the formation of protective micelles and conditions (pH, temperature) for which aminolysis is faster than hydrolysis (figure 1B-F). This study indicates that there is a window to implement the controlled polymerization of NCAs in optimized aqueous conditions and that this approach will lead to alternative and breakthrough methodologies in polypeptide chemistry.

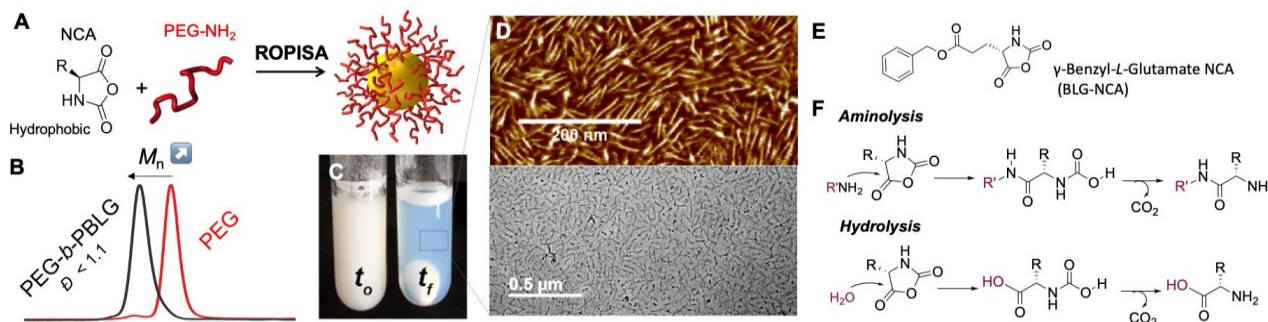


Figure 1. A. Diagram of the ROPISA process. B. SEC Chromatogram of the copolymers upon ROPISA from PEG-NH₂. C. Photograph of the dispersions at t_0 (initial time) and at t_f (full conversion). D. AFM/TEM imaging upon ROPISA. E. Chemical structure of γ -Benzyl-*L*-Glutamate *N*-carboxyanhydrides. F. Aminolysis versus hydrolysis for ring-opening of NCA.

- Manai, G.; Houimel, H.; Rigoulet, M.; Gillet, A.; Fazzini, P. F.; Ibarra, A.; Balor, S.; Roblin, P.; Esvan, J.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Bonduelle, C.; Tricard, S. *Nature Commun.* **2020**, *11*, 2051.
- Bonduelle, C. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1517-1529.
- Grazon, C.; Salas-Ambrosio, P.; Ibarboure, E.; Buol, A.; Garanger, E.; Grinstaff, M. W.; Lecommandoux, S.; Bonduelle, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 622-626.

EQ/2; 0Synthesis of Degradable Vinyl Polymer Nanoparticles by Polymerization in Aqueous Dispersed Media

Lages, M.^(a); Gil, N.^(b); Galanopoulo, P.^(c); Lansalot, M.^(c); D'Agosto, F.^(c); Lefay, C.^(b); Guillauneuf, Y.^(b); Nicolas, J.^(a)

(a) Institut Galien Paris Saclay (UMR 8612), Université Paris-Saclay, Châtenay-Malabry, France

(b) Institut de Chimie Radicalaire (UMR 7273), Université Aix-Marseilles, Marseille, France

(c) CP2M - Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (UMR 5128), Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, Villeurbanne, France

muelle.lages@universite-paris-saclay.fr

The synthesis of degradable vinyl polymer nanoparticles (NPs) in aqueous dispersed media is still an unmet challenge that could be a breakthrough in nanomedicine or because plastic pollution has become one of the most pressing environmental issues. Conversely to emulsification processes from preformed polymers, polymerization in aqueous dispersed media allows for the *in situ* formation of scalable aqueous suspensions of NPs at high solid contents. In the past few years, radical ring-opening (co)polymerization (rROP) has received renewed attention to incorporate cleavable linkages into vinyl polymer backbones. However, the two main classes of monomers used in rROP, namely cyclic ketene acetals (CKAs) and allyl sulfide lactones,⁽¹⁾ are poorly reactive with most vinyl monomers and are highly sensitive to water and protic solvents, which complicate their use in aqueous (dispersed) media. Recently, thionolactones have been developed as a new class of cyclic monomers suitable for rROP as precursors of labile thioester units in the main chain. They also feature high stability in protic solvents and increased reactivity with acrylate monomers.⁽²⁾

In this context, our aim was to synthesize degradable vinyl polymer NPs by copolymerization of acrylates and thionolactones by rROP in aqueous dispersed media. In particular, we investigated the aqueous polymerisation-induced self-assembly (PISA)^(3,4) process as a way to produce degradable diblock copolymer nanoparticles *in situ*.

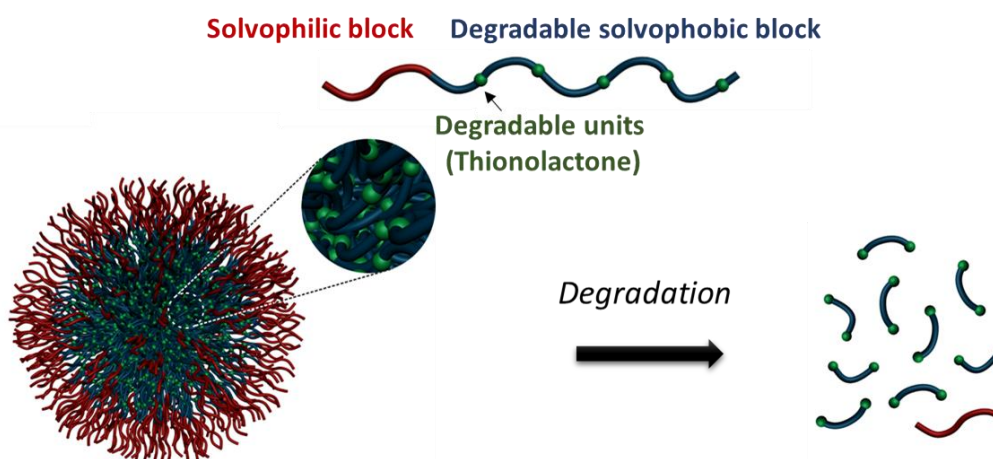


Figure 1. Synthesis of degradable vinyl polymer nanoparticles via radical ring-opening copolymerization of thionolactones and acrylates in dispersed media.

References:

- (1) Pesenti, T.; Nicolas, J. *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 12, 1812–1835
- (2) Smith, R.; Guanyao Fu, G.; McAteer, O.; Xu, M.; Gutekunst, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019** 141, 1446-1451
- (3) D'Agosto, F.; Rieger, J.; Lansalot, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 8368-8392
- (4) Penfold, N.J.W.; Yeow, J.; Boyer, C.; Armes, S.P. *ACS Macro Letters* **2019**, 8, 1029-1054

EQ/320 Pourquoi le procédé photo-PISA est le mieux adapté pour l'auto-assemblage des copolymères amphiphiles dérivés de polysaccharides ?

Ikkene, D.^(a); Arteni, A.^(b); Ouldali, M.^(b); Francius, G.^(c); Brûlet, A.^(d); Six, J.-L.^(a); Ferji, K.^(a)

(a) Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Université de Lorraine, France

(b) Institut de Biologie Intégrative de la Cellule (I2BC), Université Paris-Saclay, France

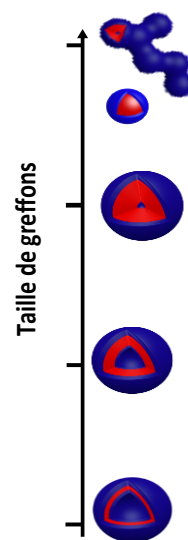
(c) Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, Université de Lorraine, France

(d) Laboratoire Léon Brillouin, Université Paris-Saclay, Gif sur Yvette Cedex, France

djallal.ikkene@univ-lorraine.fr

Les nanostructures polymères, obtenues par auto-assemblage de copolymères amphiphiles, sont pertinentes pour la nanomédecine car destinées à être utilisées comme systèmes de délivrance de médicaments. Parmi ces nanostructures, celles de morphologie vésiculaire sont très intéressantes car elles permettent une encapsulation simultanée de médicaments hydrophiles et hydrophobes.¹ Lorsque ces nanostructures sont produites à partir de dérivés amphiphiles de polysaccharides, elles présentent un atout supplémentaire lié à la biodégradabilité et à la biocompatibilité de ces biopolymères. Cependant, les travaux de recherches portant sur l'auto-assemblage des copolymères amphiphiles dérivés de polysaccharides décrivent principalement des nanostructures aux morphologies primitives (micelles sphériques ou nanoparticules cœur/couronne). Celles aux morphologies avancées telles que les micelles cylindriques et les vésicules sont rarement reportées dans la littérature.¹ Ceci peut-être expliqué par la difficulté d'induire l'auto-assemblage de ces dérivés polysaccharidiques *via* les techniques classiques (nanoprécipitation et émulsion-évaporation de solvant).¹

Cette communication démontrera l'aptitude de la méthodologie émergente appelée « Auto-assemblage induit par la polymérisation » (PISA) à produire efficacement des nano-objets de morphologie vésiculaire ou cylindrique à base de copolymères amphiphiles dérivés de polysaccharide.^{2,3} La polymérisation photo-RAFT sous irradiation visible (405 nm) a été employée dans le cadre de ces travaux pour effectuer la croissance de greffons à partir d'un agent de transfert polysaccharidique afin d'éviter l'éventuelle évolution de la morphologie des nano-objets produits.³ Un copolymère greffé modèle, composé d'une dorsale dextrane et de greffons hydrophobes poly(méthacrylate de 2-hydroxypropyle) (PHPMA) a été produit et auto-organisé *in situ*, en une seule étape.⁴ Des techniques de caractérisation avancées telles que la diffusion de lumière et des rayons X aux petits angles, la microscopie électronique à transmission et la microscopie à force atomique ont été employées pour mettre en évidence l'influence des conditions opératoires (concentration massique et température) et des paramètres structuraux des copolymères (taille des greffons PHPMA) sur la morphologie des nanostructures observées.



Nos résultats révèlent que les copolymères modèles Dex-g-PHPMA peuvent s'auto-organiser sous des morphologies diverses et variées² et que ces morphologies dépendent fortement des conditions opératoires.³ Dans le cas particulier des vésicules, leurs caractéristiques (rayon et épaisseur de la membrane) peuvent être modulées à souhait avec la longueur des greffons PHPMA.⁵

(1) Six, J.-L.; Ferji, K. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 45–53.

(2) Ferji, K.; Venturini, P.; Cleymand, F.; Chassenieux, C.; Six, J.-L. *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 2868–2872

(3) Ikkene, D.; Arteni, A. A.; Ouldali, M.; Six, J.-L.; Ferji, K. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 4729–4740.

(4) Ikkene, D.; Arteni, A. A.; Song, H.; Laroui, H.; Six, J.-L.; Ferji, K. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *234*, 115943.

(5) Ikkene, D.; Arteni, A.; Ouldali, M.; Francius, G.; Brûlet, A.; Six, J.-L.; Ferji, K. soumis pour publication.

EQ/330 Peptide-Polymer Conjugates via PISA

Ladmiral, V.^(a); Semsarilar, M.^(b)

(a) ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

(b) IEM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

Mona.semsarilar@umontpellier.fr

Since its inception in 2010, Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) has revolutionized the way polymer scientists synthesize block copolymers self-assembled nano-objects. PISA consists in synthesizing a solvophobic polymer block from a solvophilic polymer block usually using controlled radical polymerization techniques in dispersed media such as RAFT dispersion (or emulsion) polymerization. As the solvophobic polymer block grows, the in-situ formed amphiphilic block copolymer self-assembles to minimize the solvent-polymer interactions. PISA is very advantageous compared to other polymer self-assembly techniques since it allows the preparation of a variety of polymer morphologies (such as spherical micelles, worm-like micelles which often form physical gels, vesicles or framboidal particles to name a few) with a very high degree of purity (mixed morphologies often observed with other self-assembly techniques can be avoided), high degree of reproducibility, and in high concentrations (up to 50 % solids content).

Peptides and proteins are a pivotal class of biological or synthetic oligomers that possess an almost endless variety of structural and functional properties. They constitute the core of the biological machinery and are involved in virtually all living organism processes. Proteins and peptides secondary, tertiary, and quaternary structures are generally governed by non-covalent interactions such as hydrogen bonds, metal ion chelation, π - π stacking, van der Waals forces and so on. Relying on these interactions, simpler synthetic peptide structures able to self-assemble (self-assembling peptides (SAP)) were designed to provide supramolecular assemblies. SAP form organized tridimensional architectures such as fibres, ribbons, nano-tubes or nano-particles by interacting with each other via specific non-covalent interactions.

The mechanism at work in the self-assembly of diblock copolymer structures (worm-like structures, spheres, vesicles ...) obtained by PISA relies mainly on hydrophilic-lipophilic balance, like majority of block-copolymer self-assembly work. Some studies have shown that electrostatic interactions, in the case of purely polycationic and polyanionic hydrophilic stabilizers, were detrimental to the formation of higher order morphologies and restricted the PISA particles to spherical shapes.

The present work, *investigates the original combination of PISA with SAP as inducers of structuration* during or after the polymerization process. More precisely, we discuss the effect of peptides specific interactions on the morphologies of the objects obtained by PISA.^(1,2)

- (1) Dao, T. P. T; Vezenkov, L.; Subra, G.; Amblard, M.; In, M.; Le Meins, J-F; Aubrit, F.; Moradi, M.-A.; Ladmiral, V.; Semsarilar, M. *Macromolecules*, **2020**, *53*, 7034-7043
- (2) Dao, T. P. T; Vezenkov, L.; Subra, G.; Ladmiral, V.; Semsarilar, M. *Polymer Chemistry*, **2021**, *12*, 113-121.



LES AMPHIPHILES ET LEURS SYSTÈMES BIOSOURCÉS

Les amphiphiles et les systèmes biosourcés

Polysaccharides, protéines, peptides, lipides

LE CERF D.

*Laboratoire PBS, UMR 6270 CNRS, Université de Rouen Normandie, INSA de Rouen
Normandie, Mont Saint Aignan, France*

didier.lecerf@univ-rouen.fr

La notion de développement durable avec ces trois volets économiques, sociétales et environnementales est une problématique extrêmement importante qui doit être maintenant prise en compte dans toutes les décisions et les nouvelles prospectives. La recherche scientifique doit s'inscrire dans cette démarche pour répondre aux nombreux appels à projet proposés par les états et l'Union Européenne.

La communauté des polyméristes travaille depuis de nombreuses années sur ces problématiques via l'utilisation de monomères ou de polymères biosourcés permettant la substitution des polymères issus de l'industrie pétrochimique et la réduction des émissions de CO₂⁽¹⁾.

Les polysaccharides, les protéines et les lipides sont des systèmes biosourcés de choix pour l'élaboration de copolymères amphiphiles en raison de leur capacité à être modifiée chimiquement permettant ainsi un contrôle de leur balance hydrophile hydrophobe.

Dans cette présentation, quelques polysaccharides d'intérêt seront présentés. A l'aide de nombreux exemples tirés de la littérature, nous décrivons les grandes voies (grafting from et grafting onto) pour l'obtention de polysaccharides amphiphiles. Les blocs hydrophobes incorporés seront principalement de nature poly(acide lactique) ou PLA ; poly(ϵ caprolactone) ou PCL et Poly(hydroxyalcanoate) ou PHA. Nous regarderons ensuite les objets formés par auto-assemblage puis souvent leur capacité de séquestration.

La même approche sera utilisée pour présenter des copolymères amphiphiles où l'un des blocs est à base de polypeptide ou poly(acide aminé) ou bien d'un lipide.

(1) Avérous L., Caillol S., Cramail H., Polymères biosourcés : Principaux enjeux et perspectives, L'Actualité chimique, **2017**, 422-423, 68-75.

EQ/340Biopolymère amphiphile pour surface anti-biofilm

Guenneq Alexandra^(a), Linossier Isabelle.^(a), Simon-Colin Christelle.^(b), Langlois Valérie.^(c) et Vallée-Réhel Karine.^(a)

(a) LBCM, EA 3884, IUEM, Université Bretagne Sud, Lorient, France

(b) LM2E, UMR 6197, IUEM, Université Bretagne Occidentale, Plouzané, France

(c) ICMPE, UMR CNRS 7182, Université Paris-Est, Thiais, France

alexandra.guenneq@univ-ubs.fr

Le développement de biofilms pose de sérieux problèmes dans le domaine marin, agroalimentaire et médical¹. Leur organisation et leur grande tolérance vis-à-vis d'agents chimiques utilisés habituellement (désinfectants, antibiotiques, biocides) rendent leur éradication difficile². De plus, les stratégies de lutte reposant sur l'utilisation de molécules biocides sont largement controversées compte tenu de leur impact environnemental catastrophique. Les recherches se sont alors concentrées sur des systèmes qui, de par leur composition, créent une gêne stérique près de la surface. Parmi eux, on trouve des systèmes amphiphiles pouvant être composés d'une matrice hydrophobe de polydiméthylsiloxane (PDMS) et d'un additif amphiphile de polyéthylène glycol (PDMS-PEG)³. Malgré leur efficacité, ces systèmes sont remis en cause par la communauté scientifique du fait de l'origine pétrochimique du PDMS qui libère, en se dégradant, des microplastiques dans l'environnement. Le but de ce projet est de substituer ce PDMS par un biopolymère, le polyhydroxyalcanoate (PHA). En plus d'être un polymère biosourcé, le PHA est reconnu pour sa biocompatibilité et sa biodégradabilité rendant possible son utilisation dans de nombreux domaines⁴. Un système amphiphile a donc été formulé avec du PHA en tant que matrice hydrophobe et un copolymère PHA-PEG en tant qu'additif amphiphile. L'intégralité des expériences ont été menées à la fois sur des systèmes PHA/PHA-PEG et sur des systèmes PDMS/PDMS-PEG afin de comparer leur efficacité antibiofilm. Des tests d'adhésion ont été réalisés sur différents microorganismes : une bactérie marine, *Bacillus 4J6*, et une diatomée, *Phaeodactylum tricornutum*, mais également deux bactéries pathogènes, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*. Les résultats ont montré une nette diminution de l'adhésion de ces microorganismes sur les deux systèmes amphiphiles. Malgré une meilleure efficacité du système PDMS/PDMS-PEG, le système PHA/PHA-PEG montre une réelle activité anti-biofilm auprès de tous les microorganismes testés et se révèle être une solution écoresponsable prometteuse.

(1) Callow, M. E.; Callow, J. A. Marine Biofouling: A Sticky Problem. *Marine biofouling* **2002**, *5*.

(2) Donlan, R. M. Biofilm Formation: A Clinically Relevant Microbiological Process. *CLIN INFECT DIS* **2001**, *33* (8), 1387–1392. <https://doi.org/10.1086/322972>.

(3) Gillet, G.; Azemar, F.; Faÿ, F.; Réhel, K.; Linossier, I. Non-Leachable Hydrophilic Additives for Amphiphilic Coatings. *Polymers* **2018**, *10* (4), 445. <https://doi.org/10.3390/polym10040445>.

(4) Ojumu, T. V.; Yu, J.; Solomon, B. O. Production of Polyhydroxyalkanoates, a Bacterial Biodegradable Polymer. *Afr. J. Biotechnol.* **2004**, *3* (1), 18–24. <https://doi.org/10.5897/AJB2004.000-2004>.

EQ/350 Synthesis of pH-sensitive nanostructures of dextran-based amphiphilic copolymers *via* photo-mediated RAFT polymerization induced self-assembly

Wan Nurhidayah, W.H.^(a,b); Mohamud, R.^(b); Six, J.L.^(a); Ferji, K^(a)

(a) *Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Université de Lorraine, NANCY, France*

(b) *Department of Immunology, School of Medical Sciences, Universiti Sains Malaysia, Malaysia*

binti-wan-hanaffi.wan-nurhidayah@univ-lorraine.fr

Stimuli-responsive polymeric nanocarriers (SRPN) have gained tremendous attention due to their potential applications in numerous fields such as pharmaceuticals. Depending on their chemical composition, SRPN can respond to external and internal stimuli by physicochemical changes⁽¹⁾. Among these, pH-sensitive SRPN are regarded as highly promising due to their capability to enhance and modulate the delivery of therapeutics to a specific cell within the body⁽²⁾. To date, polysaccharides are gaining attention as components of SRPN since they can be obtained in a well characterized and reproducible way from natural sources⁽³⁾. In this study, we focused on dextran, a neutral and hydrophilic polysaccharide which possesses inherent nontoxicity, biodegradability and excellent biocompatibility⁽⁴⁾ to produce pH-sensitive nanostructures.⁽⁵⁾

In the present work, pH-sensitive nanostructures were *in-situ* prepared in water *via* photo-mediated RAFT polymerization induced self-assembly (PISA) process. Firstly, a macromolecular chain transfer agent based on dextran (DexCTA) was prepared through a partial modification of dextran hydroxyl groups by an acid carboxylic terminated trithiocarbonylthio RAFT agent. Then, selected water-soluble monomers forming water-insoluble polymeric chains at neutral pH (when reaching a critical size) were grown from DexCTA in water, under 405 nm irradiation, to produce amphiphilic copolymers that *in situ* self-assemble. Our preliminary results revealed that the produced nano-objects exhibited pH-responsive behavior in acetate buffer of different pH (7 to 5). These nano-objects were disassembled in acidic medium (pH=5.5) as the turbidity of the solution decreased. However, at higher pH, the solution remained turbid. We believe that such novel nano-objects potentially might serve as pH-responsive nanocarriers which further can be applied for therapeutic and diagnostic purposes.

References

- (1) Das, S. S.; Bharadwaj, P.; Bilal, M.; Barani, M.; Rahdar, A.; Taboada, P.; Bungau, S.; Kyzas, G. Z., Stimuli-Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery, Imaging, and Theragnosis. *Polymers* **2020**, *12* (6), 1397.
- (2) Palanikumar, L.; Al-Hosani, S.; Kalmouni, M.; Nguyen, V. P.; Ali, L.; Pasricha, R.; Barrera, F. N.; Magzoub, M., pH-responsive high stability polymeric nanoparticles for targeted delivery of anticancer therapeutics. *Communications biology* **2020**, *3* (1), 95.
- (3) Alvarez-Lorenzo, C.; Blanco-Fernandez, B.; Puga, A. M.; Concheiro, A., Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev* **2013**, *65* (9), 1148-71.
- (4) Heinze, T.; Liebert, T.; Heublein, B.; Hornig, S. J. A. i. P. S., Functional Polymers Based on Dextran. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *205*, 199-291.
- (5) Six, J.-L.; Ferji, K., Polymerization induced self-assembly: an opportunity toward the self-assembly of polysaccharide-containing copolymers into high-order morphologies. *Polymer Chemistry* **2019**, *10* (1), 45-53.

EQ/360 Synthesis and Self-assembly of Carbohydrate-based Amphiphiles as Hydrogelators

Yao, Shun; Brahmi, Robin; Halila, Sami

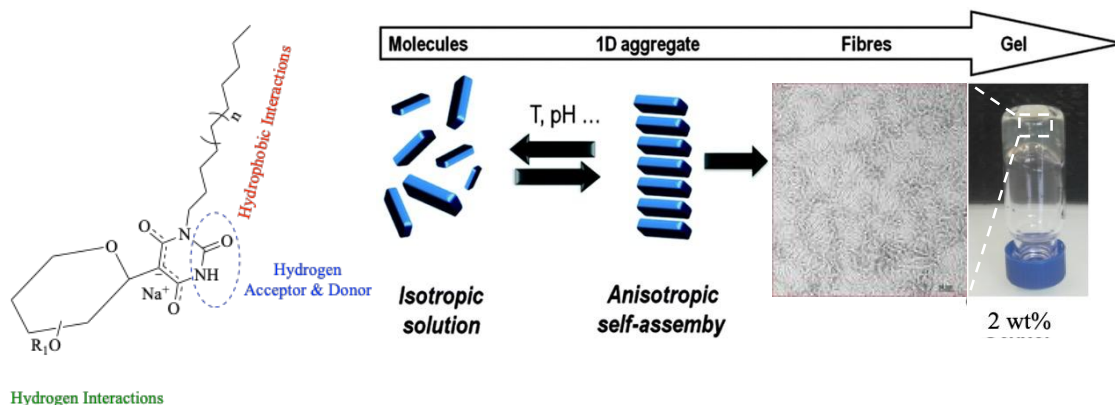
Université Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, Grenoble, France

shun.yao@cermav.cnrs.fr

Since more than 10 years, we developed, in our team, carbohydrates-based amphiphiles for their fascinating self-assembly properties in solution to afford glyco-nanoparticles⁽¹⁾ useful as nanocarriers in the context of nanomedicine, or in thin-films to generate periodic glyco-nanostructures with sub-10 nm features,⁽²⁾ useful in the field of nano(bio)electronics.

While the two aforementioned applications are still ongoing, we decided to study a new “green click” chemistry approach to prepare such glyco-amphiphiles and to evaluate their self-assembly into supramolecular hydrogels.⁽³⁾ Recently, we originally proposed barbituric acid derivatives as a modular and convenient chemical platform to introduce various chemical functions onto the reducing-end of unprotected carbohydrates through Knoevenagel condensation in water.⁽⁴⁾ In the context of this work, a step further consisted to design amphiphilic β -C-glycosylbarbiturates allowing self-assembly through non-covalent interactions into hierarchical fibrillar network entrapping water to form supramolecular hydrogels. The main interest of glyco-amphiphiles as hydrogelators, compared to classical polysaccharide-based hydrogels, is the ease of synthesis and well-defined molecular structures bearing programmed molecular-scale information that could be transfer to the surrounding environment with nanoscale precisions.

In this communication, we will show the details of synthesis and conditions driving self-assembly of stimuli-responsive amphiphilic β -C-glycosylbarbiturates upon the trigger of external stimuli including pH and metal divalent cations, thus mimicking well-known alginates.



- (1) Fajardo, A.R.; Guerry, A.; Britta, E. A.; Nakamura, C.V.; Muniz, E. C.; Borsali, R.; Halila, S. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (7), 2691-2700.
- (2) R. Borsali and coll. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2637-2641.
- (3) Datta, S; Bhattacharya, S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5596-5637.
- (4) Portier, F.; Solier, J.; Halila, S. *J. Org. Chem.* **2019**, *36*, 6158-6162.



ATELIER DLS/SLS

Atelier Diffusion de la Lumière Statique et Dynamique : Principe et Applications à la Caractérisation des Auto-assemblages de Copolymères à Blocs Amphiphiles en Solution Aqueuse.

Deniau, Elise.

Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM UMR5254, Pau, France

elise.deniau@univ-pau.fr

L'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles en solution aqueuse est un domaine de recherche qui fait l'objet d'un nombre considérable d'études depuis plus de 20 ans, tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental, à la fois en chimie et en physico-chimie des polymères. Placés en solution aqueuse, les blocs hydrophobes des copolymères amphiphiles s'associent induisant la formation d'agrégats de morphologies variées : sphères, cylindres, vésicules, système vermiculaires etc. Cette capacité à s'auto-assembler en formant une myriade de microstructures ordonnées donne accès à une large gamme d'applications industrielles (émulsifiants, démoussants, comptabilisants) ainsi que dans les domaines de la chimie (nanoréacteurs et supports de catalyseurs) et de la médecine (nanovecteurs pour la libération de médicaments ou sondes de diagnostic). Dans ce contexte, la caractérisation fine des paramètres physico-chimiques d'intérêts des objets formés est indispensable.

La détection et la mesure de la diffusion des rayonnements par des particules est un outils d'analyse clé pour la caractérisation de ces systèmes. Plusieurs techniques de diffusion, s'appuyant sur l'utilisation de différentes sources de radiation (*i.e.* lumière UV/Visible, microondes, proche-IR, rayons-X et neutrons), permettent l'analyse des propriétés physico-chimiques des particules au travers d'une large gamme de taille (de l'angström au micron). Parmi ces différentes méthodes, la diffusion de la lumière est la méthode d'analyse non-invasive la plus largement utilisée.

La diffusion de la lumière par des particules peut être élastique, quand il n'y a pas (ou peu) de changement d'énergie entre les radiations incidente et diffusée, ou inélastique, s'il y a changement de longueur d'onde entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Les diffusions de Rayleigh et de Mie sont les deux théories de diffusion élastiques du rayonnement les plus connues et sont à la base des techniques de diffusion de la lumière et de leurs applications qui seront discutées dans cette présentation.

Le but de cet atelier est de rappeler le principe et les concepts fondamentaux des méthodes de diffusion de la lumière statique et dynamique. Nous détaillerons comment obtenir les paramètres physico-chimiques d'intérêts des objets formés tels que la taille (R_g , R_h), la forme et la masse molaire moyenne en masse (M_w) et présenterons quelques applications intéressantes de ces techniques pour la caractérisation des auto-assemblages de copolymère à blocs amphiphiles en solution aqueuse.

EQ/370 Structure and Persistence of High Generation Dendronized Polymers

Fabien Dutertre^(a); Emmanouil Vereroudakis^(b,c); Ki-Taek Bang^(d); Benoit Loppinet^(b), Tae-Lim Choi^(d); George Fytas^(b,e)

(a) Laboratoire IMP UMR 5223, Univ Lyon, Université Jean Monnet, Saint Etienne, France

(b) Institute of Electronic Structure and Laser, FO.R.T.H, Heraklion, Greece

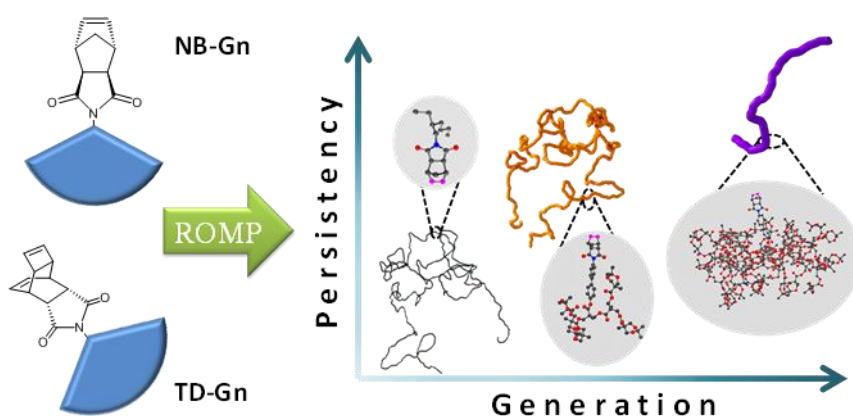
(c) Department of Materials Science & Technology, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece

(d) Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

(e) Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz Germany

fabien.dutertre@univ-st-etienne.fr

Well-defined dendronized polymers (denpols) formed by polymer with high-generation dendron side chains have been proposed as exemplar nano-objects. However, their structural complexity and steric hindrance makes their syntheses very challenging. Here, we report the characterization of a unique series of high generation denpols of poly(norbornene) (PNB) containing ester dendrons. Denpols with large degree of polymerization were synthesized by ring-opening metathesis polymerization (ROMP), up to the sixth generation (G6), the highest generation ever polymerized among dendronized polymers prepared by graft-through approach. Combination of size-exclusion chromatography (MALLS-GPC), light scattering (SLS/DLS) and neutron scattering (SANS) allowed a thorough structural study of these large denpols in dilute solution^(1,2). A semi-flexible cylinder model was successfully applied to represent both the static and dynamic experimental quantities yielding persistent length (l_p), cross-section radius (R_{CS}) and contour length (L). The denpol persistency was found to increase with generation, with l_p reaching 27 nm (Kuhn length = 54 nm) for PNB-G6. Denpols with a different backbone, poly(endo-tricyclo[4.2.2.0]deca-3,9-diene) (PTD), exhibited larger persistency presumably due to the higher grafting density of the PTD denpols. High values of the aspect ratio l_p/R_{CS} attained for the high generation denpols could possibly lead to formation of liquid crystalline phase at larger concentration.



- (1) F. Dutertre, K.-T Bang, B. Loppinet, I. Choi, T.-L. Choi, G. Fytas, Structure and Dynamics of Dendronized Polymer Solutions: Gaussian Coil or Macromolecular Rod? *Macromolecules* **2016**, 49 (7), 2731-2740.
- (2) F. Dutertre, K.-T Bang, E. Vereroudakis, B. Loppinet, S. Yang, S.-Y. Kang, I. Choi, T.-L. Choi, G. Fytas, Conformation of Tunable Nano-cylinders: Up to Sixth Generation Dendronized Polymers via Graft-Through Approach, *Macromolecules* **2019**, 52 (9), 3342-3350.



LES AMPHIPHILES ET LEURS APPLICATIONS

Biomimetic and biofunctional polymersomes

Ibrahimova, V. ; Zhao, H. ; Petitdemange, R. ; Bravo, M. ; Le Fer, G. ; Ibarboure, E. ; Garanger, E. Lecommandoux, S.^(a)

(a) *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, CNRS – ENSCBP - Bordeaux-INP, Université de Bordeaux, France*

sebastien.lecommandoux@u-bordeaux.fr

We report here an overview on the self-assembly in water of amphiphilic block copolymers developed in our laboratory into different nanomedicines, mainly focusing on polymer vesicles, also referred as polymersomes, and their applications in nanomedicine, biomaterials and artificial cells.

We pay special attention to polysaccharide, polypeptide and protein-based block copolymer vesicles. We developed over the last years synthetic strategies for the design of glycosylated polypeptides and polysaccharide-polypeptide biohybrids with controlled placement of sugar functionality. We were especially interested in designing amphiphilic copolymers able to self-assemble into well- defined micelles and vesicles that can advantageously be loaded with drugs and present a surface with multivalent presentation of bioactive saccharides or oligosaccharides. The ability of these nanoparticles for different biomedical applications, from drug-delivery to inhibitor, will be presented. We especially evidenced the particular benefit of nanoparticles and their multivalency toward the interaction with biological receptors.

Finally, our recent advances in using “biomimicry approaches” to design complex, compartmentalized and functional protocells will be proposed. Such a system constitutes a first step towards the challenge of structural cell mimicry and functionality, and may act in the future as an autonomous artificial cell that can sense and cure *in situ* any biological deregulation.



1. H. Duan, M. Donovan, F. Hernandez, C. Di Primo, E. Garanger, X. Schultze, S. Lecommandoux. *Angew. Chem. Int. Ed.* 132 (32), 13693-13698 (2020)
2. H. Zhao, V. Ibrahimova, E. Garanger, S. Lecommandoux. *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (27), 11028-11036 (2020)
3. Y. Xiao, Z.S. Chinoy, G. Pecastaings, K. Bathany, E. Garanger, S. Lecommandoux. *Biomacromolecules* 21(1), 114-125 (2020)
4. A Peyret, E Ibarboure, J.-F. Le Meins, S. Lecommandoux. *Advanced Sciences*, Adv. 5, 1700453 (2018)
5. A Peyret, E Ibarboure, A Tron, L Beaute, R Rust, O Sandre, N.D. Mcclenaghan, S. Lecommandoux *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (6), 1566-1570 (2017)
6. V. Ibrahimova, H. Zhao, E. Ibarboure, E. Garanger, S. Lecommandoux. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021 in press (doi.org/10.1002/ange.202102807)

EQ/380 Réseaux amphiphiles à liens covalents dynamiques

Brastel, Alexis.^(a); Soulié-Ziakovic, Corinne^(a)

^(a)Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, Matériaux, ESPCI Paris, CNRS, PSL University, 75005 Paris, France

alexis.brastel@espci.psl.eu

Le développement de réseaux co-amphiphiles est particulièrement intéressant pour de nombreuses applications. Ces matériaux présentent des domaines d'applications variés, tel que le biomédical (lentille de contact, relargage contrôlé de médicaments,...), les revêtements, la filtration, ...¹ Cependant, la synthèse de ces réseaux, avec un contrôle précis de l'architecture et de la longueur des différents segments, est souvent difficilement atteignable. Notamment, l'étape de réticulation qui permet de les former se fait généralement en solvant non sélectif, donc en dehors de l'état structuré par la microséparation de phase.²

Pour répondre à ces difficultés, notre voie de synthèse s'appuie sur la méthode *grafting to* et la formation d'un lien imine par réaction de fonctions amine et benzaldéhyde (point de réticulation). Cette voie permet a priori d'associer n'importe quel bloc hydrophile avec un bloc hydrophobe. Par ailleurs, la liaison imine pouvant subir des réactions d'échange par activation thermique (transimination, métathèse³), les points de réticulation peuvent être réorganisés après synthèse (réseaux covalent dynamique^{4,5} (CAN en anglais)).

Des réseaux combinant des blocs PEG et PDMS ont ainsi été réalisés avec différents taux de réticulation. La formation de réseaux est confirmée par des tests de gonflement, de taux de variables selon le solvant employé.

Ces matériaux sont souples, peu ou pas collants. De façon intéressante, ils sont transparents, suggérant une microséparation de phase des domaines PEG et PDMS, ce que les analyses thermo-mécaniques semblent confirmer. Ils peuvent également être remis en forme à chaud ou dégradés par voie chimique (en milieu acide ou en présence d'amine). Ces propriétés s'appuient sur la dynamique associative d'échange et la réversibilité de la liaison imine.

Ces matériaux présentent de nouvelles perspectives dans la formation de réseaux copolymères amphiphiles mais aussi hydrophobes-hydrophobes et hydrophiles-hydrophiles et de leur exploitation dans le domaine du recyclage et de l'extension de vie des matériaux polymères.

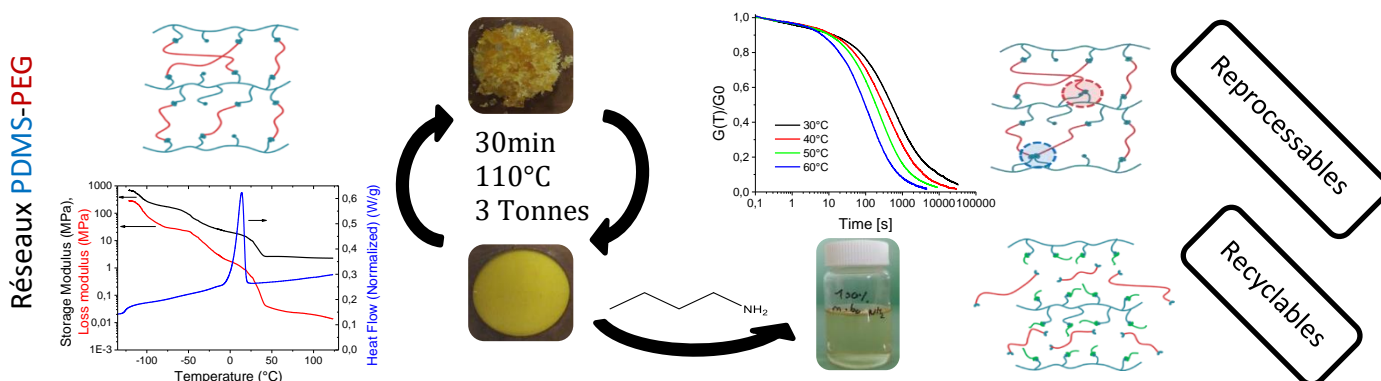


Figure 1: Mise en évidence de la reprocessabilité et de la recyclabilité du réseau PDMS-PEG

- (1) Erdodi, G.; Kennedy, J. P. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31* (1), 1-18.
- (2) Patrickios, C. S.; Georgiou, T. K. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8* (1), 76-85.
- (3) Ciaccia, M.; Stefano, S. D. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *13* (3), 646-654.
- (4) Bui, R.; Brook, M. A. *Polymer* **2019**, *160*, 282-290.
- (5) Zhang, H.; Wang, D.; Liu, W.; Li, P.; Liu, J.; Liu, C.; Zhang, J.; Zhao, N.; Xu, J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (12), 2011-2018.

EQ/390 Microfluidic-assisted self-assembly of PEG-*b*-PTMC polymersomes: Size control and drug loading

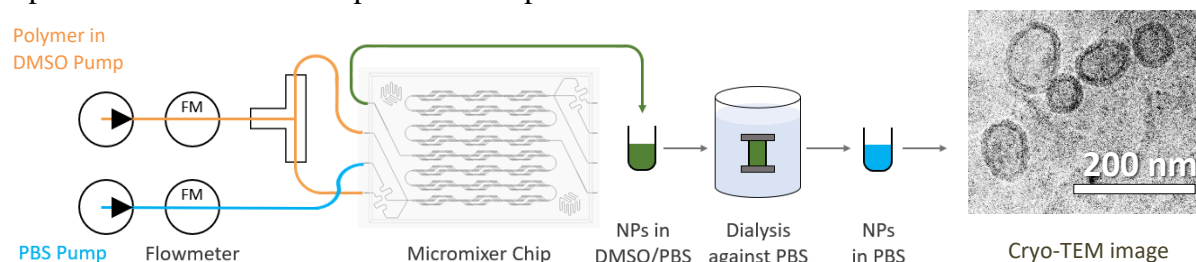
Martin, A.^(a), Lalanne, P.^(a), Weber, A.^(a), Mutschler, A.^(a), Lecommandoux, S.^(a)

(a) Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, LCPO, UMR 5629, 33600 Pessac, France

anouk.martin@u-bordeaux.fr

Over the last decades, polymersomes have been proposed as a versatile drug delivery system, presenting unique properties. Polymersomes are resulting from the self-assembly of amphiphilic copolymers, forming an internal aqueous cavity surrounded by a polymeric membrane, offering the opportunity to encapsulate both hydrophilic and hydrophobic drugs. Polymersomes share this particularity with their lipidic counterparts while improving their mechanical stability and chemical versatility.¹ But victory without risk means triumph without glory, and their advantageous inner core is also their greatest weakness, as it makes them sensitive to osmotic pressure, unlike other nanocarriers such as micelles, spheres and wormlikes.²

The preparation of polymersomes for *in vitro/vivo* experiments requires the use of biologically relevant medium with controlled osmolarity, pH and eventually salt content. As uncontrolled changes in osmolarity can damage the polymersomes structure and integrity, inducing for instance a transition into stomatocytes or nested vesicles^{3,4}, it is highly relevant to develop a preparation method that can prevent such problems.



*Schematic representation of microfluidic assisted self-assembly of PEG-*b*-PTMC into polymersomes and Cryo-TEM imaging.*

To achieve this goal, we have developed a process for microfluidic-assisted self-assembly of PEG-*b*-PTMC vesicles that allow obtaining reproducible vesicles of tunable size and low PDI < 0.15. PEG-*b*-PTMC block copolymers able to form vesicles were designed and a micromixer chip that produced slow solvent interdiffusion in laminar flow was used.⁵ We solubilized our amphiphilic copolymer in DMSO for its low toxicity.⁶ To tackle the body osmolarity we used PBS at 300 mOsm/L and pH = 7.4. After removal of DMSO by either dialysis or ultrafiltration, we obtained vesicles with the pH and osmolarity that will allow a direct use for biological evaluation. By varying polymer concentration and flow rates in our microfluidic system, polymersomes with size in the range 80 nm to 220 nm were obtained, as characterized by DLS, MALS and Cryo-TEM.

Finally, this process was robust enough to allow the co-assembly of copolymers with different functional PEG-*b*-PTMC bearing fluorescent or clickable groups, and the loading of different drugs.

¹ Matoori, S., & Leroux, J.-C., *Materials Horizons*, **2020**, issue 5

² Yuan, H.; Huang, C.; Zhang, S. *Soft Matter* **2010**, 6 (18), 4571–4579

³ Salva, R.; Le Meins, J-F.; Sandre, O.; Brûlet, A.; Schmutz, M.; Guenoun, P.; Lecommandoux, S.; *ACS Nano* **2013** 7 (10), 9298-9311

⁴ Meeuwissen, S. A.; Kim, K. T.; Chen, Y.; Pochan, D. J.; van Hest, J. C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7070-7073.

⁵ Lebleu, C.; Rodrigues, L.; Guigner, J-M.; Brûlet, A.; Garanger, E.; Lecommandoux, S.; *Langmuir* **2019**, 35, 41, 13364–13374

⁶ DMSO is classified as one of the solvent acceptable without justification when the residual amount is below 50 mg to be injected for one day. From U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration, Q3C - Tables and ListGuidance for Industry

EQ/3: Intérêt de la polyoxazoline dans les revêtements amphiphiles siliconés

Portier, É.¹, Azemar, F.¹, Benkhaled, B.T.², Bardeau, J-F.³, Réhel, K.¹, Lapinte, V.², Linossier, I.¹

(1) Laboratoire de Biotechnologie et Chimie Marines, Univ. Bretagne-Sud, Lorient, France

(2) ICGM, Univ Montpellier, CNRS, Montpellier, France.

(3) Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Faculté des Sciences / Le Mans Université, Le Mans, France

fabrice.azemar@univ-ubs.fr

Dans la lutte contre le développement de biofilms, les revêtements dits “fouling release” sont connus pour être une bonne alternative aux revêtements contenant des biocides de par leur impact environnemental plus faible¹. De nombreuses recherches ont montré que l’ajout d’additif tel que des polymères hydrophiles permet d’augmenter leur efficacité et leur durée de vie². L’ajout de polyéthylène glycol dans les revêtements siliconés a montré une diminution de la force d’adhésion des diatomées. Néanmoins, l’oxydation du PEG en milieu marin a un impact sur la durée de vie du revêtement et engendre des problématiques de bioaccumulation. Dans ce contexte, le développement et l’incorporation de nouveaux additifs hydrophiles semblent nécessaires. L’objectif de notre étude est d’utiliser la polyoxazoline (POx) comme additif et d’étudier son impact dans des revêtements siliconés. La POx a des propriétés physiques similaires au PEG et a déjà été utilisée dans le milieu biomédical.

Une POx fonctionnalisée avec un groupement triméthoxysilane a été synthétisée et a été réticulée dans un revêtement silicone RTV commercial. L’impact de l’addition de la POx sur les propriétés physico-chimiques a été mis en évidence par angle de contact pour le caractère hydrophobe et par profilométrie et microscopie confocal-Raman pour la structure du revêtement. De plus, des tests d’adhésions microbiologiques des surfaces ont été effectués à partir d’une bactérie marine et deux bactéries médicales pour confirmer l’intérêt de la POx. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de revêtements silicone et PEG-silicone.

Les revêtements POx-silicone ont montré des efficacités similaires aux revêtements PEG-silicone sur l’adhésion des bactéries alors que les propriétés physico-chimiques et la structuration du revêtement semblent propice à l’adhésion³.

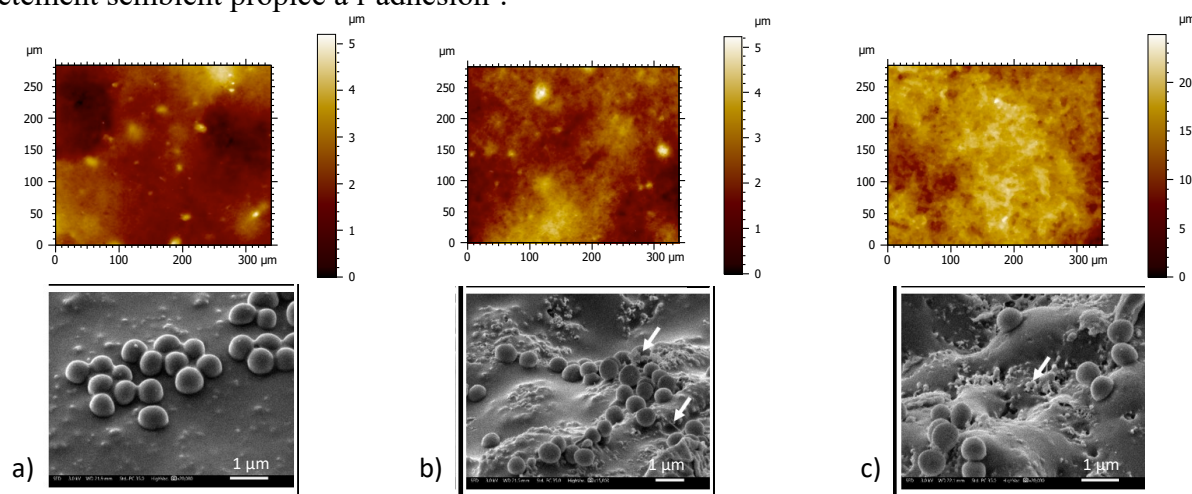


Fig : Topographie de surface par profilométrie optique, et adhésion de *S. aureus* par microscopie électronique à balayage. a) revêtement silicone, b) revêtement PEG-silicone, c) revêtement POx-silicone.

(1) Lejars, M.; Margailan, A.; Bressy, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (8), 4347–4390.

(2) Gillet, G.; Azemar, F.; Faÿ, F.; Réhel, K.; Linossier, I. *Polymers* **2018**, *10* (4), 445.

(3) Portier, É.; Azemar, F.; Benkhaled, B. T.; Bardeau, J.-F.; Faÿ, F.; Réhel, K.; Lapinte, V.; Linossier, I. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *153*.

EQ/3; Copolymères amphiphiles thermosensibles pour l'émulsification submicronique par inversion de phase par la température

Meulders Martin^(a); Liu Yutong^(a); Sadtler Véronique^(a); Cécile Nouvel^{(a)*}

(a) LRGP Laboratoire Réaction et Génie des Procédés, UMR CNRS-Université de Lorraine 7274, Nancy, France

* cecile.nouvel@univ-lorraine.fr

Les nanoémulsions (tailles de gouttes comprises entre 50 et 200 nm) suscitent un intérêt en particulier en raison leur grande surface spécifique et stabilité cinétique. Ainsi, elles ont de nombreuses applications en pharmacie, cosmétique et agrochimie, notamment pour la libération contrôlée de principe actif⁽¹⁻²⁾. Leur fabrication par des procédés d'émulsification classiques est néanmoins très coûteuse en énergie mécanique⁽³⁾. Par conséquent, les méthodes d'émulsification "basse énergie" telle que l'inversion de phase par température (PIT) sont donc des alternatives intéressantes pour la production de nanoémulsions⁽⁴⁾. Le principe de la PIT repose sur une inversion de phase déclenchée par un tensioactif thermosensible dont l'affinité passe de la phase aqueuse de l'émulsion à la phase huileuse, suite à une augmentation de température⁽⁵⁾. De nombreux exemples de PIT mettent en jeu de petits tensioactifs⁽⁶⁾, mais presque jamais des (co)polymères tensioactifs.

Dans ce travail, nous avons étudié le processus PIT sur un système dodécane/eau avec différents copolymères amphiphiles thermosensibles de type polystyrène-b-poly(méthacrylate d'oligo(éthylène glycol)) (PS-b-POEGMA). L'influence de plusieurs paramètres du procédé PIT et de la formulation a été étudiée afin d'évaluer le potentiel de surfactants polymères pour la fabrication de nanoémulsions en comparaison avec petit tensioactif modèle (Brij30). La synthèse des copolymères réalisée par Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome en 2 étapes a permis de varier leur masse molaire moyenne (de 17000 à 34000 g/mol avec une dispersité faible) et leur HLB (10-13). L'influence de plusieurs paramètres du procédé PIT et de l'architecture du copolymère sur l'efficacité du procédé d'émulsification a été étudiée dans un rhéoréacteur équipé de sondes de conductivité et de température⁽⁷⁾. Ceci permet un double suivi viscosimétrique et conductimétrique de l'inversion de phase (fig.1). L'architecture du copolymère s'est révélée être un paramètre crucial pour contrôler les performances du procédé PIT.

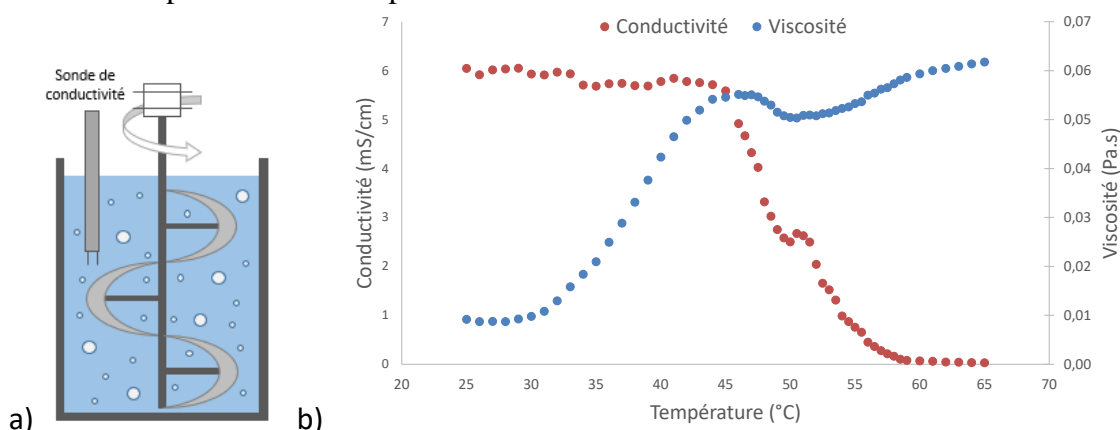


Figure 1. Suivi de la conductivité et de la viscosité lors du procédé PIT a) Montage expérimental b) Profils obtenus avec un système dodécane/solution saline (20/80, v/v) et un copolymère PS-b-POEGMA ($M_n = 17\,500$ g/mol, $D=1,4$)

- (1) S. Yuvraj, G.M. Jaya, R. Kavitha, A.K. Farooq, C. Mohini, K.J. Nitin, C. Manish, *J. Control Release*, **2017**, 252, 28-49.
- (2) L. M. Forero Ramirez, A. Boudier, C. Gaucher, J. Babin, A. Durand, J.-L. Six, C. Nouvel, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2020**, 569,57-67
- (3) M. Jaiswal, R. Dudhe, P.K. Sharma, *Biotech.*, **2015**, 5, 1273-1277
- (4) M.I. Guerra-Rosas, J. Morales-Castro, L.A. Ochoa-Martinez, L. Salvia-Trujillo L, O. Martin-Belloso, *Food Hydrocoll.*, **2016**, 52; 438– 446
- (5) C. Solans, I. Solé, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 17, 246–254.
- (6) Y. Sasaki, N. Konishi, M. Kasuya, M. Kohri, T. Taniguchi, K. Kishikawa, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **2015**, 482, 68–78
- (7) J. Allouche, E. Tyrode, V. Sadtler, L. Choplin, J.L. Salager, *Langmuir*, **2004**, 20, 2134-2140

EQ/420 Surface-Induced Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers: A Scalable Process Towards Functional Bilayer Thin Films

Mesquita Cabrini, F.^(1,2); Ferreira Naves, A.⁽¹⁾; Fauquignon, M.⁽²⁾; Belhomme, L.⁽¹⁾; Schatz, C.⁽²⁾; Chapel, J-P.⁽¹⁾

(1) Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UMR CNRS 5031, Université de Bordeaux, Pessac, France

(2) Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Université de Bordeaux, Bordeaux INP, UMR CNRS 5629, Pessac, France

flaviamcabrini@gmail.com

Polymeric thin films have been widely studied for different applications ranging from the modulation of wettability to the development of stimuli-sensitive and controllable release systems.⁽¹⁾ Solid-supported block copolymer bilayers are potential candidates for generating novel functional surfaces even so poorly investigated due to the scale-up limitation of the fabrication methods currently available. Herein, we report a robust bottom-up approach able to generate symmetrical and asymmetrical BC bilayers onto solid substrates of any size and shape.⁽²⁾

The proposed two-step method relies on i) the formation of a first layer through the build-up of non-covalent interactions between the substrate and BCs in a non-selective solvent and ii) the triggered assembly of the second layer through hydrophobic interactions between free and grafted hydrophobic blocks once a critical water (selective solvent) content is reached (**Figure 1**). The proof of concept for symmetrical bilayers has been performed with polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) onto primary amine-modified silicon wafers, resulting in 18-nm thick smooth and continuous bilayers. Asymmetrical bilayers were also successfully generated by adding a polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) top layer onto a PS-*b*-PAA first layer previously prepared. Lastly, 5-nm gold nanoparticles (AuNP) were loaded inside the hydrophobic reservoir generating 24-nm thick smooth and homogeneous bilayers, highlighting the potential of our method for the generation of functional coatings with reservoirs for active molecules.

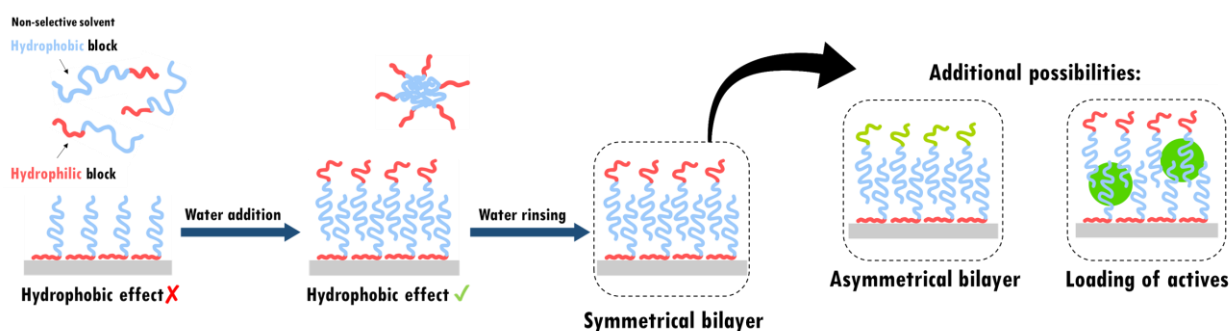


Figure 1. General scheme of the surface-induced self-assembly of amphiphilic BCs onto a flat substrate.

(1) Ma, S.; Zhang, X.; Yu, B.; Zhou, F. Brushing up Functional Materials. *NPG Asia Mater.* **2019**, *11* (1). <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0121-2>.

(2) Chapel, J-P.; Schatz, C.; Université de Bordeaux. Manufacturing process for a multilayer membrane based on a copolymer with amphiphilic blocks on a solid support, PCT Int. Appl, WO 2018127656, A1, **2018**

EQ/430 Utilisation de copolymères cationiques amphiphiles comme additifs antibactériens de matériaux organiques

Hadiouch, Slim^(a); Guillaneuf, Yann^(a); Gignes, Didier^(a); Maresca, Marc^(b); Lefay, Catherine^(a)

(a) Institut de Chimie Radicalaire (ICR), Aix-Marseille Université, Marseille, France

(b) Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (iSm2), Aix-Marseille Université, Marseille, France
catherine.lefay@univ-amu.fr

La résistance bactérienne aux antibiotiques est un problème majeur de santé publique et il est urgent de trouver de nouveaux matériaux antimicrobiens pour contourner le développement de pathogènes résistants. L'objectif de ce travail est de proposer une méthode efficace, polyvalente et simple pour élaborer des matériaux polymères antibactériens basée sur la simple dispersion, dans différentes matrices organiques courantes, d'une faible quantité de copolymères méthacryliques amphiphiles cationiques de haut poids moléculaire ($M_n > 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) préparés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

Plus précisément, nous avons prouvé que moins de 2% en poids de copolymères dibloc à base de méthacrylate de butyle (monomère hydrophobe) et de méthacrylate de *N,N*-diméthylaminoéthyle quaternisé (monomère hydrophile) dispersés par extrusion dans des matrices de polymères industriels classiques (polystyrène, polyméthacrylate de méthyle ou polyéthylène par exemple) conféraient une activité antibactérienne à ces matériaux organiques initialement inactifs.¹ Cette approche qui ne nécessite pas la modification le plus souvent coûteuse de la surface du matériau et qui n'est pas basée sur la dispersion de petites molécules (antibiotiques ou nanoparticules d'argent par exemple qui peuvent migrer hors du matériau) offre également l'avantage de fournir des matériaux qui sont actifs contre différents types de bactéries du type Gram +, Gram – ou multirésistantes et ce, sans perte d'activité avec le temps ou l'usure.

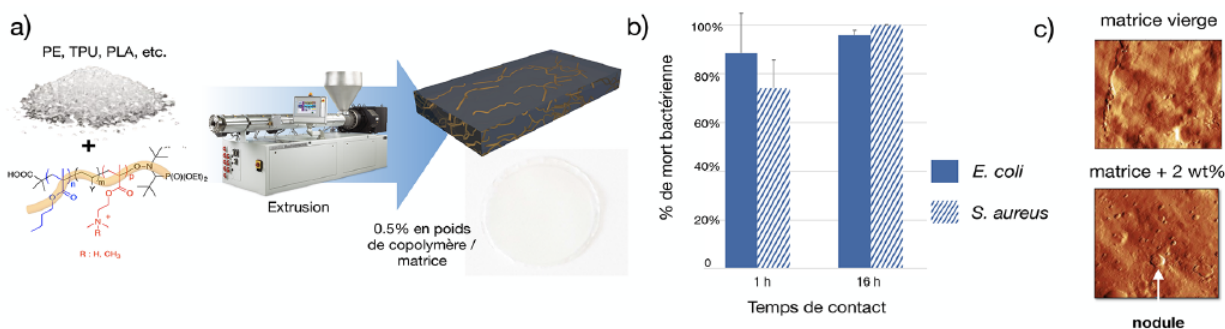


Figure 1. a) Procédé d'élaboration de plastiques antibactériens. **b)** Efficacité antibactérienne d'un film de poly(éthylène téréphtalate glycol PETG) sur *E. coli* et *S. aureus* **c)** Caractérisation de la surface du plastique par microscopie à force atomique

(1) Benkhaled, B. T.; Hadiouch, S.; Olleik, H.; Perrier, J.; Ysacco, C.; Guillaneuf, Y.; Gignes, D.; Maresca, M.; Lefay, C. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (22), 3127-3141.

Ruqgt/'Emulsion-Templated Poly(N-isopropylacrylamide) Shells Formed by Thermo-Enhanced Interfacial Complexation

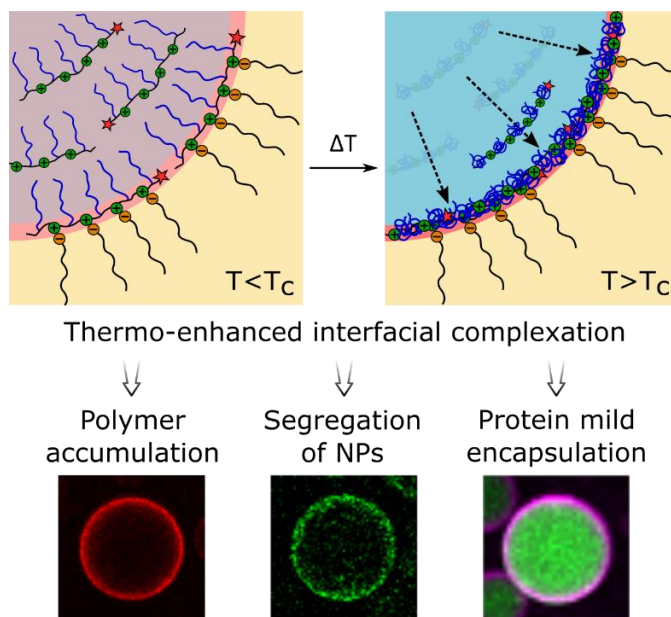
Lucas Sixdenier, Christophe Tribet, Emmanuelle Marie

PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

The encapsulation of fragile biomacromolecules is crucial in many biotechnological applications but remains challenging. Interfacial complexation (IC) in water-in-oil emulsions turned out to be an efficient process for the formation of protective polymer layers at the surface of capsule-precursor water droplets. We proposed to further enhance this IC process by introducing thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) strands in the interfacial polymer layer.

We implemented surfactant-polymer IC in water-in-fluorocarbon oil emulsions between a water-soluble poly(L-lysine)-g-poly(N-isopropylacrylamide) cationic copolymer (PLL-g-PNIPAM) and an oil-soluble anionic surfactant. We demonstrated that the thermal collapse transition of PNIPAM strands, triggered by gentle heating, induced an enrichment of the polymer layer initially formed by IC. This process was leveraged to irreversibly segregate water-soluble nanoparticles in the interfacial polymer layer, resulting in gel-like mixed shells.

We thus demonstrated that the thermo-enhancement of conventional IC is a promising approach for the straightforward formation, strengthening and functionalization of capsule shells. As implemented in mild conditions, thermo-enhanced IC was additionally compatible with the encapsulation of a model protein, paving the way for new delivery systems of biomacromolecules.





LES AMPHIPHILES ET LEURS ORGANISATIONS

Assemblages nano-organisés lipides/particules de polymère contexte, élaboration, promesses biomédicales

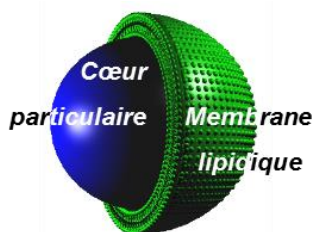
Ladavière, Catherine.^(a,b); Troutier, Anne-Lise.^(a); Thévenot, Julie.^(a); Bugnicourt-Moreira, Loïc.^(b); Peers, Soline.^(b); Kouassi, Marie-Carole.^(b); Vanneste, Florian.^(b); Varache, Mathieu.^(b)

(a) Laboratoire « Systèmes Macromoléculaires et Physiopathologie Humaine »,
Unité mixte CNRS/bioMérieux, UMR 2714, Lyon, France

(b) Laboratoire « Ingénierie de Matériaux Polymères »,
UMR CNRS 5223, Université Lyon 1, INSA, Université Jean Monnet, Villeurbanne, France

catherine.ladaviere@univ-lyon1.fr

Des assemblages originaux, composés de cœurs particulaires enveloppés de membranes lipidiques, développés à partir de 2000 dans l'unité mixte CNRS/bioMérieux puis à l'IMP, se révèlent être des entités robustes et prometteuses pour diverses applications biomédicales. Ils associent en effet les avantages des membranes lipidiques (dotant les particules d'une surface biomimétique) à ceux des particules de polymère (offrant aux membranes lipidiques une morphologie finale contrôlable et des propriétés mécaniques accrues).



Leur potentiel dans le secteur biomédical est vaste, allant d'outils d'étude de membranes lipidiques modèles à des vecteurs de principes actifs. Une des raisons à cela est leur polyvalence en taille, en nature de particule centrale, ou encore en composition de formulation lipidique surfacique. Leurs élaboration et caractérisation¹⁻⁹, ainsi que leurs intérêts dans le domaine biomédical¹⁰⁻¹³ seront présentés.

1. Troutier, A.-L.; Véron, L.; Delair, T.; Pichot, C.; Ladavière C., *Langmuir* **2005**, *21*, 9901-9910.
2. Troutier, A.-L.; Delair, T.; Pichot, C.; Ladavière, C., *Langmuir* **2005**, *21*, 1305-1313.
3. Troutier, A.-L.; Ladavière, C., *Advances in Colloid and Interface Science* **2007**, *133*, 1-21.
4. Thévenot, J.; Troutier, A.-L.; David, L.; Delair, T.; Ladavière, C., *Biomacromolecules* **2007**, *8* (11), 3651-3660.
5. Thévenot, J.; Troutier, A.-L.; Putaux, J.-L.; Delair, T.; Ladavière, C., *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 13812-13822.
6. Bathfield, M.; Daviot, D.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Ladavière, C.; Charreyre, M.-T.; Delair, T., *Macromolecules* **2008**, *41*, 8346-8353.
7. Troutier-Thuilliez, A.L.; Thevenot, J.; Delair, T.; Ladaviere, C., *Soft Matter* **2009**, *5*, 4739-4747.
8. Bugnicourt, L.; Ladavière, C., *J Control Release* **2017**, *256*, 121-140.
9. Bugnicourt, L.; Peers, S.; Dalverny, C.; Ladavière, C., *J Colloid Interface Sci* **2019**, *534*, 105-109.
10. Lacour W.; Adjili, S.; Blaising, J.; Favier, A.; Monier, K.; Mezhoud, S.; Ladavière, C.; Place, C.; Pécheur, E.-I.; Charreyre, M.-T., *Advanced Healthcare Materials* **2016**, *5* (16), 2032-2044.
11. Provost, A.; Rousset, C.; Bourdon, L.; Mezhoud, S.; Reungoat, E.; Fourneaux, C.; Bresson, T.; Pauly, M.; Béard, N.; Possi-Tchouanlong, L.; Grigorov, B.; Bouvet, P.; Diaz, J.-J.; Chamot C.; Pécheur E.-I.; Ladavière C.; Charreyre M.-T.; Favier A.; Place C.; Monier, K., *Scientific Reports* **2019**, *9* (1), 17967.
12. Ayad, C.; Libeau, P.; Lacroix-Gimon, C.; Ladavière, C.; Verrier, B., *Pharmaceutics* **2021**, *13* (3), 377.
13. Li, X.; Salzano, G.; Qiu, J.; Menard, M.; Berg, K.; Theodossiou, T.; Ladavière, C.; Gref, R., *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **2020**, *8* (1027).

EQ/440 Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs double-hydrophiles cationiques thermorépondants

Nadal, C.^(a,b); Coutelier, O.^(b); Marty, J.-D.^(b); Tourrette, A.^(a); Destarac, M.^(b)

(a) CIRIMAT, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France

(b) Laboratoire des IMRCP, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France

clemence.nadal@univ-tlse3.fr

De par leurs propriétés d'auto-assemblage en milieu aqueux et la variété des applications qui en découlent, les copolymères amphiphiles sont actuellement une thématique forte de la recherche dans le monde des polymères.⁽¹⁾ Les voies de synthèse de ces copolymères sont multiples, parmi celles-ci, les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée par désactivation réversible (PRDR) sont de loin les plus employées.⁽²⁾ Grâce à sa facilité de mise en œuvre, la technologie RAFT/MADIX présente telle que la technique de PRDR la plus adaptée pour l'obtention de copolymères à blocs de structure bien définie et contrôlée.⁽³⁾ Les copolymères à blocs thermorépondants (e.g à base de PNIPAM) ont été décrits parmi les copolymères amphiphiles grâce à leurs propriétés de LCST, en association avec un bloc hydrophobe ou hydrophile.^(4,5) Les copolymères à blocs de type LCST-b-hydrophobe s'auto-assemblent spontanément en milieu aqueux en dessous du point de trouble. Dans le cas des copolymères LCST-b-hydrophile, ils sont double-hydrophiles en dessous de la température de point de trouble et deviennent amphiphiles lors du passage au-delà, suite à l'auto-assemblage du dibloc.

Ce travail porte sur la synthèse et les propriétés physico-chimiques d'un copolymère dibloc combinant à la fois des propriétés de LCST et de sensibilité au pH grâce à un bloc cationique.

D'après une méthode originale décrite dans la littérature,⁽⁶⁾ un premier bloc a été obtenu par polymérisation RAFT/MADIX du N-vinylphthalimide en présence d'un xanthate, une extension de chaîne avec le monomère LCST a ensuite été réalisée. La déprotection du groupement phthalimide a permis d'obtenir le copolymère

poly(vinyl amine)-b-poly(LCST).

La structure chimique du copolymère a alors été étudiée par RMN ¹H et SEC puis son comportement dans l'eau par différentes techniques de caractérisations : spectroscopie UV-vis, DLS, RMN en température, DSC. Les premiers résultats ont permis de déterminer une température de point de trouble de 37 °C ainsi qu'une très bonne réversibilité de cette transition.

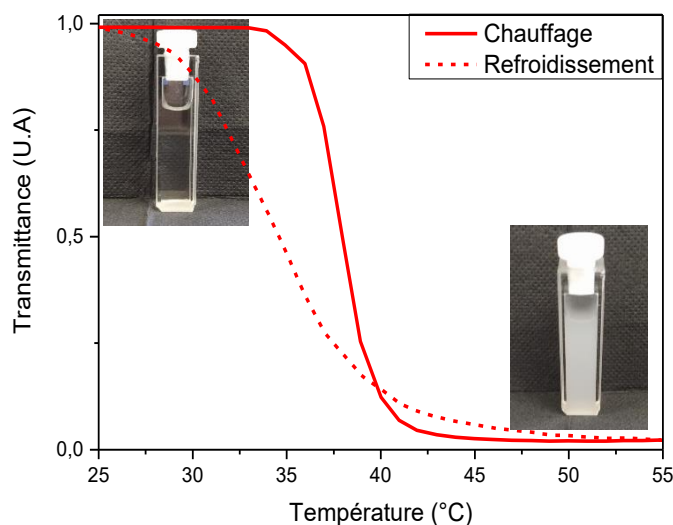


Figure 1 Transmittance en fonction de la température d'un copolymère poly(vinyl amine)-b-poly(LCST) en solution aqueuse à 0.1% m, pH = 7.7

- (1) Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5969-5985
- (2) Destarac, M. *Polymer Chemistry* **2018**, *9*, 4947-4967
- (3) Perrier, S. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433-7447
- (4) Strandman, S. ; Zhu, X. *Progress in Polymer Science* **2015**, *42*, 154-176
- (5) Sistach, S.; Beija, M.; Rahal, V.; Brûlet, A.; Marty, J.-D.; Destarac, M.; Mingotaud, C. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3712-3724
- (6) Maki, Y.; Mori, H.; Endo, T. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211*, 45-56

EQ/450 Deciphering the structuration and membrane properties of Polymer/Lipid Hybrid Vesicles

Fauquignon, M.^(a); Brûlet, A.^(b); Ibarboure, E.^(a); Schmutz, M.^(c); Le Meins, J.-F.^(a)

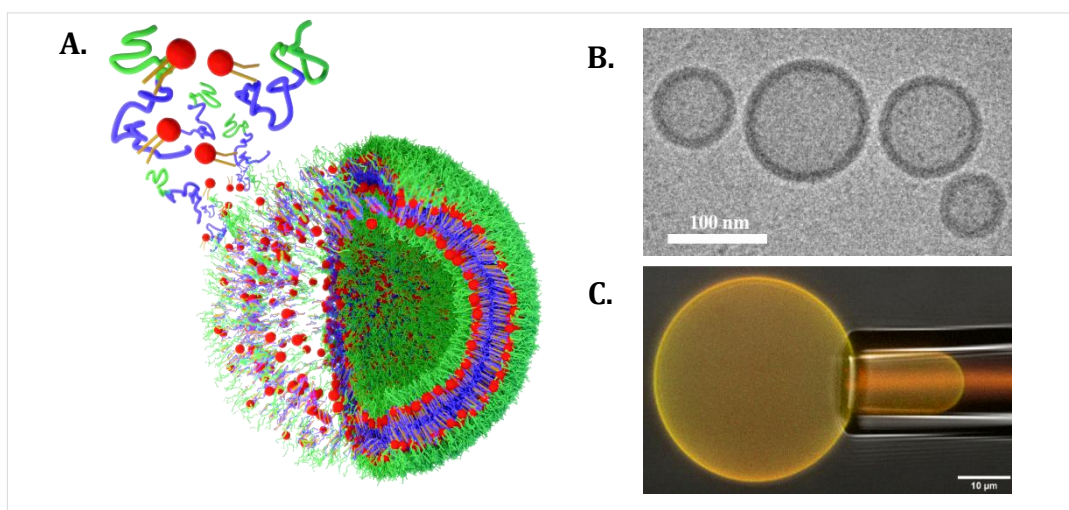
(a) *Laboratoire de chimie des polymères organiques, Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Pessac, France*

(b) *Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA CNRS, Université Paris Saclay, C.E Saclay, Gif sur Yvette, France*

(c) *Institut Charles Sadron, CNRS, PLAMICS, Strasbourg, France*

martin.fauquignon@enscbp.fr

Hybrid vesicles result from the co-assembly of amphiphilic copolymers and phospholipids. This system can be viewed as an advanced vesicular structure compared to its precursors, liposomes and polymersomes, as one can expect a synergistic combination that would present the best from both systems: chemical versatility and mechanical stability from the polymer part, bio-functionality and permeability from the lipid part¹. However, it is difficult to obtain information on the morphology and the membrane structuration, especially at the nano-scale. Therefore, a correlation between the structuration and properties of membranes is not yet clearly established. The motivation of this work is to better understand the fundamental parameters governing the membrane structuration of Large and Giant Hybrid Unilamellar Vesicles (LHUVs and GHUVs) and to associate these parameters with the membrane properties. For that purpose, a library of diblock copolymers PDMS-*b*-PEG has been synthesized. The effect of certain molecular parameters will be discussed. For example, the diblock copolymers used can adopt a bilayer conformation similar to that of phospholipids, which promotes efficient mixing between the two components². Conversely, its triblock analogue is associated with limited mixing with the lipid, leading to the formation of lipid nano-domains and more frequent fission phenomenon³. Another example is the high flexibility of the PDMS block, which allows the copolymer to adapt, to some extent, to the lipid thickness in the membrane. All these parameters, acting on the structuration, are also important to control membrane properties, such as mechanical stability and permeability. These two properties will be discussed in light of the unveiled structuration and of parameters of interest.



A. Illustration of the combined self-assembly of amphiphilic block copolymers with phospholipids in vesicle. **B.** Representative cryo-TEM image of Large Hybrid Unilamellar Vesicles (LHUVs) using PDMS-*b*-PEG and POPC. **C.** Confocal fluorescence image showing a Giant Hybrid Unilamellar Vesicles (GHUV) aspirated by a micropipette for mechanical properties analysis.

(1) Le Meins, J.-F.; Schatz, C.; Lecommandoux, S.; Sandre, O. *Materials Today* **2013**, *16* (10), 397–402.

(2) Fauquignon, M.; Ibarboure, E.; Meins, J.-F. L. *Soft Matter* **2020**.

(3) Dao, T. P. T.; Brûlet, A.; Fernandes, F.; Er-Rafik, M.; Ferji, K.; Schweins, R.; Chapel, J.-P.; Fedorov, A.; Schmutz, M.; Prieto, M.; Sandre, O.; Le Meins, J.-F. *Langmuir* **2017**, *33* (7), 1705–1715.

EQ/460 Design of biocompatible nanoparticles based on poly(malic acid) derivatives end-functionalized with peptides to target hepatoma cells

Clarisse Brossard^(a), Manuel Vlach^(b), Elise Vène^(b,c), Catherine Ribault^(b), Vincent Dorcet^(a), Nicolas Noiret^(a), Pascal Loyer^(b), Nicolas Lepareur^(b,d) and Sandrine Cammas-Marion^(a,b)

(a) ISCR, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, France

(b) Institut NuMeCan, UMR_A1341 Inserm, Université de Rennes 1, Rennes, France

(c) Pôle Pharmacie, Service Hospitalo-Universitaire de Pharmacie, CHU Rennes, Rennes, France

(d) Centre de Lutte Contre le Cancer Eugène Marquis, Rennes, France

clarisse.brossard@ensc-rennes.fr

Recently, short synthetic peptides have gained interest as targeting agents in the design of site-specific nanomedicines⁽¹⁾. In this context, our work aimed at developing new tools for the diagnosis and/or therapy of hepatocellular carcinoma (HCC) by grafting the hepatotropic George Baker (GB) virus A (GBVA10-9) and *Plasmodium circumsporozoite* protein (CPB)-derived peptides to the biocompatible poly(benzyl malate), PMLABe. Those two peptides have been previously chosen among a library of 12 peptides that were reported in the literature to bind hepatoma cells because they showed the strongest affinity towards hepatoma cells *in vitro*^(2,3).

In a first step, we synthesized and characterized the poly(benzyl malate) (PMLABe) hydrophobic homopolymer and the poly(ethylene glycol)-*block*-poly(benzyl malate) (PEG-*b*-PMLABe) amphiphilic block copolymer end-functionalized by a maleimide (Mal) group, through the anionic ring opening (co)polymerization of benzyl malolactonate (MLABe) using tetraethylammonium salt of maleimido-hexanoate and α -maleimido, ω -carboxylate PEG, respectively (Fig. 1)⁽³⁾. The maleimide end-group was then used to covalently link the GBVA10-9, CPB and their scrambled counterparts (GBVA10-9scr and CPBscr) bearing a thiol function on their C-terminal position through a thiol/maleimide addition reaction (Fig. 1)⁽³⁾.

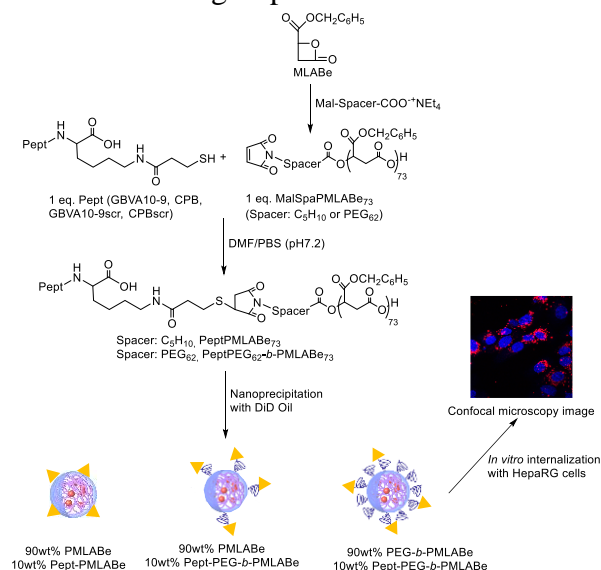


Figure 1. Design of biocompatible nanoparticles decorated with hepatotropic peptides.

In a second step, the corresponding nanoparticles varying by the nature of the peptide (GBVA10-9, CPB or their scrambled control counterparts, Fig. 1) present at their surfaces and by the absence or presence of poly(ethylene glycol) were also prepared and characterized by dynamic light scattering (DLS), electrophoretic light scattering (ELS) and transmission electron microscopy (TEM) highlighting a diameter lower than 150 nm, a negative surface charge, and a more or less spherical shape. Moreover, a fluorescent probe (DiD Oil) was encapsulated during the nanoprecipitation.

Finally, preliminary *in vitro* internalization assays using HepaRG hepatoma cells demonstrated that CPB peptide-functionalized PMLABe NPs were efficiently internalized by endocytosis, and that such nanoobjects may be promising drug delivery systems for the theranostics of HCC.

- (1) Reubi, J.C. *Endocr. Rev.* **2003**, *24*, 389–427.
- (2) Vène, E.; Jarnouen, K.; Ribault, C.; Vlach, M.; Verres, Y.; Bourgeois, M.; Lepareur, N.; Cammas-Marion, S.; Loyer, P. *Biomaterials* under review, **2021**.
- (3) Brossard, C.; Vlach, M.; Vène, E.; Ribault, C.; Dorcet, V.; Noiret, N.; Loyer, P.; Lepareur, N.; Cammas-Marion, S. *Nanomaterials*. **2021**, *11*, 958.



ATELIER SANS/SAXS

Diffusion aux petits angles, neutrons et rayons X: concepts, complémentarité, applications aux études de matière molle

Brûlet, A.

Laboratoire Léon Brillouin UMR12 CEA CNRS, Université Paris Saclay, France

annie.brulet@cea.fr

L'objectif de cette présentation est de donner quelques notions de base dans l'interprétation d'une expérience de diffusion aux petits angles: principe de la diffusion (élastique et cohérente), facteur de forme et facteur de structure, régime de Guinier, régime intermédiaire, limite de Porod. La détermination du rayon de giration sera abordée. Des modélisations « simples » de courbes de diffusion seront présentées avec l'introduction des facteurs de forme de sphères, de disques, de cylindres, de vésicules, de chaînes gaussiennes et d'agrégats à la géométrie fractale. Quelques interactions, second coefficient du viriel et sphère dure, seront présentés. Des commentaires seront donnés sur les possibilités de variation de contraste offertes par la deutériation, ainsi que sur les mérites comparés de la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles. Quelques applications aux auto-assemblages de surfactants, de lipides et de copolymères viendront illustrer les potentialités de ces techniques. Certaines pratiques expérimentales ainsi que l'utilisation de logiciels « open source » seront également présentées.

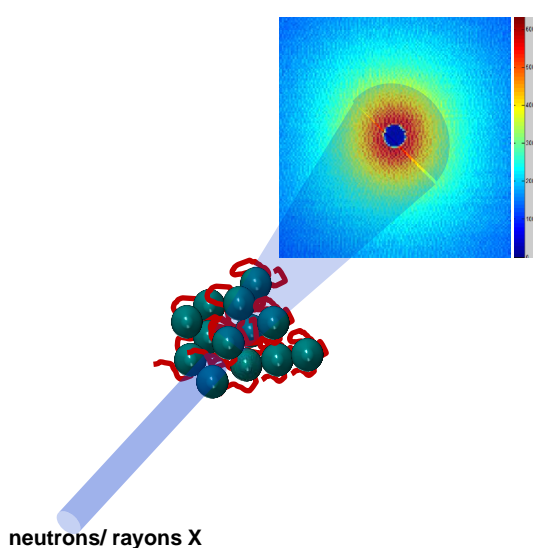


Figure 1. Représentation schématique de la diffusion par un mélange colloïdes polymères concentré, la diffusion est mesurée sur un multi-détecteur bi-dimensionnel.

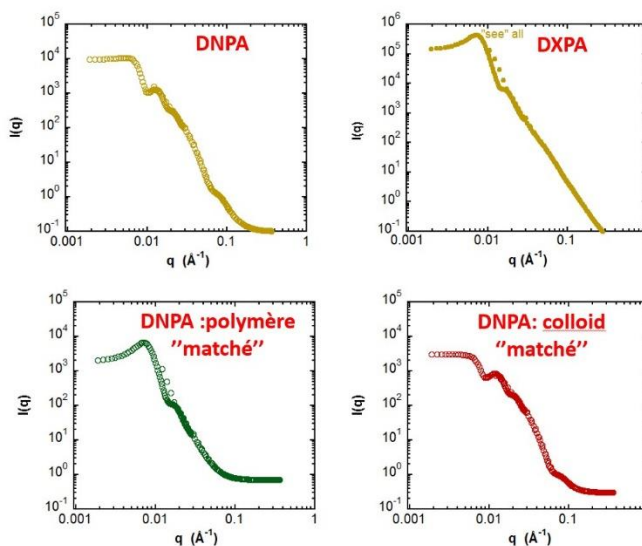


Figure 2. Intensités diffusées obtenues après un regroupement radial du spectre de diffusion 2D: (haut) DNPA et DXPA, (bas) DNPA avec effacement du polymère (gauche) ou du colloïde (droite) . La DXPA est très intense : elle montre la diffusion des colloïdes. La DNPA avec effacement ('match') de composés permet de 'voir' la répartition de chaque composé : un système cœur-couronne de colloïdes (cœur) avec du polymère (couronne) stabilisé par des interactions de type 'sphère dure'.

EQ/470 Suivi par diffusion de rayonnement et microscopie électronique de l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles en solution par dialyse

Fauquignon, M^(a); Porcar, L^(b); Brûlet, A^(c); Schmutz, M^(d); Le Meins, J.-F.^(a); Sandre, O^(a); Chapel, J.-P.^(e); Schatz, C^(a)

(a) Laboratoire de chimie des polymères organiques, Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Pessac

(b) Institut Laue Langevin, Large Scale Structures Group, Grenoble

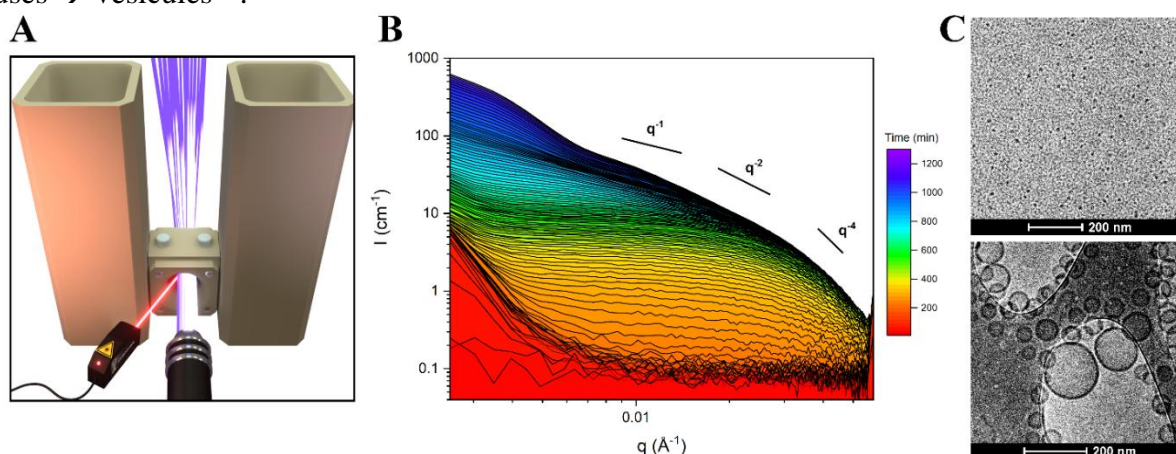
(c) Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA CNRS, Université Paris Saclay, C.E Saclay, Gif sur Yvette

(d) Institut Charles Sadron, CNRS, PLAMICS, Strasbourg, France

(e) Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux, CNRS, Pessac

schatz@enscbp.fr

L'auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles en solution procède rarement à l'équilibre thermodynamique contrairement à ce que l'on peut observer dans le cas des tensioactifs. La raison en est la forte insolubilité du bloc hydrophobe qui tend à s'agréger en solution aqueuse. Dans ces conditions, le mécanisme d'auto-assemblage est très souvent dépendant des conditions expérimentales mises en œuvre. Afin de réaliser l'auto-assemblage dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, on peut procéder par dialyse d'une solution de copolymères dans un solvant non sélectif (THF, DMF, DMSO ...) contre de l'eau. En effet, l'échange lent du solvant par de l'eau permet une désolvatation progressive des blocs hydrophobes favorisant ainsi la minimisation de l'énergie du système au cours de l'auto-assemblage des molécules de copolymères. Au Large Scale Structures Group de l'institut Laue Langevin (ILL), il a été récemment mis au point une cellule de dialyse permettant de suivre en continu et in situ l'auto-assemblage des copolymères en solution par diffusion de rayonnement (lumière, neutrons, rayon X). Nous présenterons ici les résultats d'une étude avec cette cellule de l'auto-assemblage de copolymères de type PDMS-*b*-PEG. Des données de cryo-microscopie électronique à transmission ont été également obtenues et seront discutées et comparées à celles obtenues par diffusion de rayonnement. Nous confronterons nos données aux deux principaux mécanismes proposés dans la littérature pour la formation de vésicules i) micelles → micelles allongées → (disques) → vésicules^{1,2}, et ii) micelles → micelles creuses → vésicules^{3,4}.



A- Cellule de dialyse permettant un suivi par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). **B-** Suivi cinétique en SANS de l'auto-assemblage du PDMS-*b*-PEO. **C-** Analyse Cryo-TEM illustrant la formation initiale d'agrégats en début de dialyse (haut) puis de vésicules en fin de dialyse (bas).

- (1) Bernardes, A. T. *J. Phys. II* **1996**, 6 (2), 169–174.
- (2) Leng, J.; Egelhaaf, S. U.; Cates, M. E. *EPL Europhys. Lett.* **2002**, 59 (2), 311.
- (3) He, X.; Schmid, F. *Macromolecules* **2006**, 39 (7), 2654–2662.
- (4) Uneyama, T. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126 (11), 114902.

 SPECIFIC
POLYMERS

 **CPAMPHI**
NANCY, 16-18 JUIN, 2021

4^{ème} COLLOQUE NATIONAL SUR
LES COPOLYMÈRES AMPHIPHILES



Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire



polymers



métropole
Grand Nancy



EMPP
Énergie Mécanique
Procédés Produits