

## Projet IMA-GE-Mat

### Imagerie Multi Analytique – Groupe Exploratoire – Matériaux

**Contexte :** Les matériaux polymères à structure poreuse possèdent des caractéristiques particulières (surface spécifique, compartimentalisation, densité, réactivité physico-chimique dépendante du milieu extérieur) et donc des propriétés très différentes des polymères « massiques » à partir desquels ils sont constitués. Dans des domaines aussi variés que l'analyse (membranes séparatives, capteurs) ou la catalyse (supportée, et autosélective), dans la réalisation de dispositifs de microélectronique et la médecine (chirurgie réparatrice, relargage de principes actifs), les polymères poreux gagnent en importance. Outre la taille même des pores, leur connectivité a un rôle décisif : cette dernière sera recherchée dans le transport des molécules en vue de leur séparation, leur relargage, etc. ; elle sera, en revanche, à éviter pour l'isolation phonique ou l'élaboration de matériaux à propriétés diélectriques. Aux notions essentielles de dimensions et de connectivité des pores, il faut aussi ajouter celle de leur distribution en taille : en effet, il est rare qu'une distribution resserrée soit adaptée à l'application envisagée ; en général c'est une « hiérarchisation » de la structure qui est recherchée avec par exemple des macropores pour le transport facile de matière et des parois nanoporeuses pour la séparation des molécules.

Ainsi, la maîtrise de la structure hiérarchique des matériaux poreux par le procédé d'élaboration apparaît comme un point crucial pour un grand nombre d'applications comme la catalyse, la séparation, les capteurs ou les applications biomédicales. Il est important de noter l'importance des polymères structurés qui ont fait l'objet de plusieurs symposiums lors du congrès Macro 2004 IUPAC avec l'attribution du prix Senior Scientist à L. Leibler (ESPCI, Paris) pour son activité dans la nano et microstructuration d'édifices polymères.

**Objectif :** Différentes méthodes d'imagerie analytique permettent de visualiser dans des films ou des objets en 3D l'agencement architectural des matériaux poreux et de leur précurseurs massiques avec des informations différentes (topologiques, morphologiques ou chimiques) selon la technique utilisée (AFM, Infrarouge, Raman, UV, tomographie,...) avec des résolutions allant du nanomètre à plusieurs centaines de micromètres. Le projet IMA-GE-Mat vise à valoriser ces images, via le développement de nouveaux algorithmes, pour améliorer la compréhension des matériaux multiphasés. Nous chercherons à établir des liens entre les descripteurs d'une image et les caractéristiques physico-chimiques impliquées d'une part dans les procédés d'élaboration de matériaux poreux et d'autre part dans la réponse de matériaux poreux à une application donnée (propriétés thermomécanique, présence d'un analyte, vieillissement, relargage contrôlé de substances thérapeutiques, matériau ostéoconducteur,...). Ces informations seront alors valorisées pour aboutir à de nouvelles générations de matériaux poreux sur mesure.

**Description du projet.** Ce projet s'articulera en trois étapes successives : Elaboration de matériaux poreux à structures hiérarchisées ; Imagerie analytique pour visualiser l'organisation macro-, micro- et nanométrique des matériaux ; Traitement des images correspondantes par des algorithmes pour établir des liens *descripteurs images-descripteurs physico-chimiques*.

#### A) Élaboration des matériaux poreux à structures hiérarchisés

Les techniques/procédés d'élaboration des matériaux polymères poreux sont nombreux mais on peut en distinguer trois types bien identifiés. Les techniques de « moussage » et de séparation de phase (démixtion) sont classiques et utilisées dans des applications à l'échelle industrielle : polystyrène expansé par « moussage » en présence de CO<sub>2</sub>, résines échangeuses d'ions par séparation de phase. Pour ce projet nous privilégierons une troisième technique plus récente qui consiste à préparer un copolymère précurseur sur mesure dont un des constituants sera éliminé en fin de process pour générer des porosités de taille et de forme différentes. On citera la synthèse de copolymères à bloc, de systèmes de plusieurs polymères interpénétrés ou encore la polymérisation en couches successives autour de micro émulsions.

##### a<sub>1</sub>) Synthèse des précurseurs massiques

En faisant varier différents paramètres lors du procédé de synthèse une grande variété de copolymères précurseurs présentant différents type et taille de phases (précurseur de micro- ou nanopores) sera synthétisée : nature de la copolymérisation (ATRP), mélange des monomères A et B avant polymérisation ou en cours de polymérisation. Conditions de polymérisation : homogène, émulsions, micro émulsions, présence d'un template, température, concentration.

Ces différents cas seront étudiés par des polymérisations en réacteurs fermés par chauffage thermique comme référence. A titre de comparaison nous développerons aussi les polymérisations en réacteurs à gradient de composition et où sous micro-ondes

- Réacteurs à gradient de composition : remplissage d'un tube à partir d'un réservoir contenant à  $t = 0$  uniquement le monomère A et alimenté en continu en monomère B ou bien à partir d'un réservoir contenant à  $t = 0$  les monomères A et B et alimenté par l'ajout d'un additif C. Le contrôle des vitesses d'ajout et de soutirage, adaptées au diamètre et hauteur du tube, permettra de contrôler le gradient de concentration sur toute la hauteur du tube. Une polymérisation rapide pour éviter la modification du gradient par effet thermique permettra de générer un objet 3D dont chaque tranche pourrait être analysée puis testée pour une application donnée.

- Micro-ondes : les polymérisations sont généralement faites par chauffage thermique en bain d'huile impliquant des effets de gradients de température pouvant perturber la nature du matériau final. Par chauffage micro-ondes focalisées toute l'énergie est concentrée au coeur du milieu réactionnel. Ceci peut engendrer des modifications importantes si les deux monomères ont un comportement différent par rapport aux micro-ondes. À ce premier avantage un recuit du matériau est tout à fait envisageable en augmentant la puissance irradiation pour une période donnée en fin de polymérisation.

#### a<sub>2</sub> - Mise en forme

Différentes techniques de formation de films à partir de polymères solubles seront appliquées (évaporation, spin coating, technique jet d'encre) car elles sont susceptibles d'influer sur l'architecture finale du matériau. Pour les polymères insolubles ou obtenus par microémulsions la mise en forme sera intégrée dans le procédé de synthèse (réacteur laminaire ou 3D avec agitation contrôlée).

Ces différents matériaux massifs précurseurs seront analysés par imagerie analytique afin d'évaluer l'impact des conditions de procédés de synthèse et de mise en forme sur leur architecture.

#### a<sub>3</sub> - Création des porosités

Dégradation des zones à sacrifier par coupure sélective des liens covalents les liant à la matrice polymère (exemple : fonctions imines ou esters) suivie de l'élimination des résidus solubles. Dissolution sélective d'un copolymère et des zones associés sans affecter le reste de la matrice. Attaque sélective d'une des composantes par plasma à froid.

Dans la mesure du possible, des effets combinés seront recherchés. Par exemple, à partir d'un système hiérarchisé à trois composantes ABC, création de macroporosités en éliminant avec un solvant la composante A suivi d'une attaque plasma spécifique à la composante B pour générer des micro- ou nanopores sur les parois des macropores créés au sein de la matrice C après élimination de A.

### B) Imagerie analytique

Aux techniques AFM particulièrement adaptées aux études topologiques par contraste de phase avec de très haute résolution nous ajouterons des techniques d'imagerie par spectroscopie infrarouge (image 1), raman (image 2), UV et de fluorescence multiphotonique et par spectrométrie de masse (nanoSims) qui sont plus récentes. Ces dernières permettent d'obtenir un spectre pour chaque microzone d'un échantillon. Ceci permet de générer en plus de l'image visuelle un ensemble d'images permettant de localiser différents composants d'un échantillon avec des résolutions latérales de 4  $\mu\text{m}$  micromètres (IR), 1  $\mu\text{m}$  (raman, UV et fluorescence) et 40 nm (nanoSims).

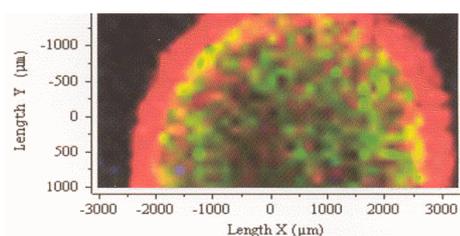


Image 1

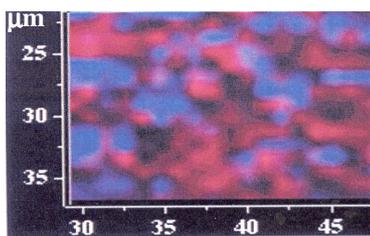


Image 2

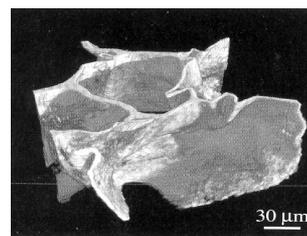


Image 3

Imagerie : **1** (IR) d'un latex, **2** (Raman) mélange de 2 polymères, **3** (nanotomographie) mousse de polystyrène.

Il est important de noter que les imageries infrarouge et UV évaluent toute une surface en une seule analyse, et que les imageries raman et biphotonique confocales permet d'analyser sélectivement une couche en profondeur de matériaux. Des techniques de microscopie rayons X durs permettent aussi d'imager en profondeur des objets 3D avec une résolution de 1  $\mu\text{m}$  (image 3, nanotomographie). Pour des résolutions supérieures, nous effectuerons des nanoérosions par plasma suivies d'analyses AFM pour reconstituer ensuite via les images 2D correspondantes à chaque niveau l'image 3D du matériau.

Ces techniques seront appliquées sur les échantillons en sortie de synthèse et de mise en forme mais aussi pour suivre l'évolution du matériau en fonction du temps ou dans une application précise.

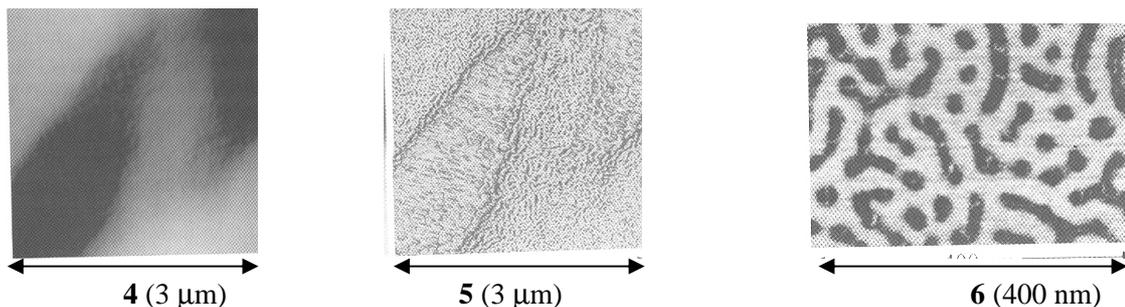
### C) Analyse d'images - algorithmes

L'ensemble de ces images constitue une mine d'informations que l'on cherchera à extraire par des approches spécifiques *traitement d'images* et afin de les corrélérer à des caractéristiques physico-chimiques impliquées dans les procédés d'élaboration, de mise en forme et des propriétés physiques des matériaux poreux et de leurs précurseurs massifs.

À titre d'exemple trois cas seront discutés ici

#### a) Analyse d'images individuelles

Les images **4-6** concernent un même matériau copolymère à bloc (polyéthylènePE-polycyclohexyléthylènePCHE) visualisé par AFM à différentes échelles (3  $\mu\text{m}$  pour **4** et **5** et 400 nm pour **6**) et selon deux modes différents : topologique pour **4** (couleur noire caractéristique d'un creux, couleur blanche caractéristique de relief) et par contraste de phase pour **5** et **6** (zone noire caractéristique du PE, zone blanche caractéristique du PCHE).



De nombreux algorithmes (morphologie mathématique, longueur de plage, level set) sont accessibles pour tenter quantifier ces différentes zones blanches et noires (nombre d'îlots noirs ou blancs par unité de surface, tailles et formes respectives). Ces *descripteurs de l'image* sont susceptibles à titre individuel (une seule échelle) ou par une combinaison entre eux (hiérarchisation des échelles) d'avoir des liens avec des propriétés physico-chimiques spécifiques aux procédés ou du matériau fini. Ex : relations entre la température lors d'un spin coating ou de la durée d'un recuit avec un ou plusieurs descripteurs image. Ce même raisonnement de quantification d'îlots par des algorithmes pourrait s'appliquer à l'imagerie raman (image 2) en recherchant un lien entre la répartition spatiale des deux composants **AB** sur la température de fusion, information qui serait complémentaire à la simple relation  $T_f = f(\text{rapport massique } A/B)$ .

#### b) Analyse d'images multiparamétriques

A condition de respecter la même échelle de visualisation d'un échantillon, il est possible de superposer des images issues de différents équipements mêmes si ces derniers concernent des résolutions différentes. L'utilisation de descripteurs à partir d'une image multiparamétrique (créée par la fusion d'images issues de différentes techniques analytiques) constituerait un outil crucial dans les domaines des capteurs chimiques, de la catalyse supportée ou pour le suivi de la création de porosité par dissolution ou attaque sélective des microzones à sacrifier sans altérer le reste de l'édifice.

#### b) Étude de systèmes dynamiques en vidéo

Les microdomaines pleins (précurseur massif) ou les pores d'un matériau poreux sont susceptibles d'évoluer sous l'effet de la température ou d'une contrainte mécanique extérieure, ceci de manière réversible ou irréversible selon les cas. Le suivi de descripteurs image à partir d'imagerie analytique à réponse rapide

pourrait constituer un outil essentiel pour des études sur le vieillissement des matériaux, l'auto réparation, la biodégradation programmée, la détection et le blocage d'analyte précis, la pénétration et l'accrochage sélectif de matériaux vivants dans un matériau pour eux. Ceci semble possible en se basant sur des suivis de fronts d'onde (par exemple par des algorithmes d'estimation de mouvement sur les frontières avec contrainte de continuité ou de lissage) et d'analyse de la propagation et des déformations. Il est vraisemblable que ces dynamiques devront être couplées à des caractérisations structurales (coopération texture des régions et mouvements) ainsi qu'à l'élaboration de modèles micro- ou macroscopiques traduisant les interactions entre les différents niveaux de matériaux à structures hiérarchisées.

### Résultats attendus :

1- Ce projet va générer une variété de matériaux poreux et précurseurs massifs associés différents dans leur composition mais surtout dans leurs conditions d'obtention (synthèse et mise en forme) afin de pouvoir évaluer l'impact du processus sur la nature et les propriétés d'un matériau. Le premier caractère innovant sera l'utilisation d'approches inusuelles de polymérisation (réacteurs à gradient de concentration ou synthèse en four micro-ondes avec des monomères à différentes polarités) qui peuvent conduire à des matériaux aux structures nouvelles.

2- L'ensemble de ces techniques d'imagerie analytique permettra donc une analyse globale et multiparamétrique de chaque échantillon avec des informations sous forme d'images topographiques, morphologiques, et de répartition en compositions chimiques avec une échelle de résolution allant du nanomètre au millimètre selon les techniques utilisées.

3- Le deuxième caractère innovant de ce projet sera d'établir des liens entre des descripteurs image et des descripteurs physico-chimiques liés au procédé de synthèse, de mise en forme ainsi qu'aux propriétés intrinsèques du matériau poreux. A notre connaissance aucune étude n'est menée dans ce sens.

4- Au delà de ce premier champ d'études spécifiques aux polymères poreux, cette méthode pourrait par la suite être valorisée dans le domaine des matériaux polyphasés 2D ou 3D (céramiques, matériaux inorganiques, hybrides organique-inorganiques, gels ou élastomères) faisant tous appel aux notions de multidomaines influencés par leur mode d'élaboration et influençant les propriétés physicochimiques des matériaux.

**Prise de risque :** Il est évident qu'il n'existe pas aujourd'hui, à notre connaissance, de liens établis entre les descripteurs d'une image et des données physicochimiques de matériaux. *Les fantastiques progrès dans le domaine de l'imagerie biomédicale ne peuvent que motiver une recherche exploratoire visant à créer un lien entre l'image et les matériaux poreux.* En effet, des algorithmes particulièrement efficaces sont maintenant couramment utilisés pour faire le lien entre d'une part les différences de temps de relaxation (mesurées par RMN 1H) des molécules d'eau situées dans des micro-environnements différents et d'autre part les images. D'un autre côté, il est aussi très difficile de prédire quelle sera l'impact d'une polymérisation sous microondes de monomères présentant des polarités différentes sur la structure finale du matériau poreux.

Il s'agit d'une problématique résolument pluridisciplinaire (chimie - polymère - analyse - traitement d'image) et interdépartemental (Sciences chimiques - STIC). La mise en commun des compétences complémentaires des différentes équipes du projet IMA-GE-Mat apporte une garantie sur l'approche multi-angle pour aborder cette étude.

### Organisation

IMA-GE-Mat est basé sur quatre équipes :

- *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques ENSCPB - CNRS - Université Bordeaux I*

Y. Gnanou (DR), Lecommandoux (CR), D. Taton (MC), Borsali (DR)

Expérience et équipements dans le design et l'élaboration de matériaux à architectures contrôlées, à structures et porosités hiérarchisées.

- *Laboratoire Polymères Colloïdes et Interfaces (UMR 6120) Université du Maine*

Dr F. Poncin-Epaillard (DR), D. Debarnot (MC), G Le Du (IR)

Traitement plasma de matériaux polymères pour des attaques sélectives de micro- et nanodomains.

- *Laboratoire Organométallique et Catalyse (UMR 6509) Université Rennes*

O. Lavastre (CR), E. Mignard (CR), S. Marion-Camas (CR), A. Daridor (TCE)

Préparation et analyse rapide de multiples microéchantillons en parallèle : synthèse automatisée et analyse d'images. Réactions sous micro-ondes.

- *Laboratoire Traitement du Signal et de l'Image LTSI (UMS-S 642), Université de Rennes*

J.L. Coatrieux (PR). Développement depuis 20 ans des méthodologies d'analyse d'images (imagerie3D, séquences d'images, imagerie multimodale, etc.) en les appliquant aux champs de la robotique, de la biologie et de la médecine.

La première année sera divisée en deux actions parallèles :

- a) Elaboration de systèmes connus pour générer des macro- et micropores sur plusieurs niveaux d'échelles avec comme objectif la démonstration des relations entre descripteurs image et descripteurs physico-chimiques.
- b) Elaboration de matériaux originaux par des approches de synthèse et de traitement en four micro-ondes, en réacteur à gradient de concentration, par des procédés séquentiels (ex : thermique, plasma puis microondes).

La deuxième année visera aussi deux objectifs :

- a) Valorisation de la méthode descripteurs image - descripteurs physico-chimiques, développée lors de la première année, dans deux domaines précis :
  - influence du processus d'extrusion pour l'élaboration de matériaux poreux. L'équipe du professeur Grohens (UBS Lorient) disposant d'une miniextrudeuse a donné son accord pour une étude sur l'influence d'un gradient de température d'extrusion sur un même matériau afin de trouver soit de nouvelles architectures soit la meilleure température pour obtenir une architecture précise.
  - Nouveaux matériaux poreux pour des applications biomédicales. L'équipe du professeur Oudadesse (UMR 6511, Université Rennes), impliquée avec des chirurgiens orthopédiques (et maxilo-faciale) dans l'élaboration de nouveaux matériaux de comblement, de substitution ou de revêtements, souhaiterait intégrer ce projet pour relier des propriétés de vitesse de vascularisation, envahissement du matériau polymère par des cellules ostéoblastes ou ostéoclastes ou par des dépôts de collagène à de l'imagerie décrivant la porosité de leurs échantillons.
- b) Cette deuxième année sera aussi consacrée à l'extension de l'outil Analyse d'images de matériaux en abordant l'analyse d'images multiparamétriques ou de systèmes dynamiques par vidéo. Deux cas plus compliqués puisque faisant appel à des notions de dispersion d'images, de calibrage, de rapport signal bruit, de recalages ou alignements géométriques mais aussi à la mise en place de modèles micros et macroscopiques traduisant les interactions entre matériaux.