

## Physique de la matière condensée

M. Pierre-Gilles DE GENNES, professeur

### A) ENSEIGNEMENT

#### 1) Cours « Polymères III » A Paris

Cet enseignement s'est beaucoup écarté du thème initialement prévu : les travaux de notre groupe théorique, et certains résultats expérimentaux récents, ont éclairé d'un jour nouveau la question de l'*incompatibilité* des polymères : c'est elle qui a été finalement l'objet essentiel du cours.

Il s'agit d'un sujet important : a) sur le plan pratique, on fabrique par exemple le « polystyrène choc » (résistant bien aux contraintes) à partir d'un mélange styrène/élastomère. Lors de la polymérisation du styrène, les chaînes formées deviennent rapidement incompatibles avec l'élastomère : le caoutchouc précipite en petits nodules, qui sont capables dans le produit final, d'arrêter la progression d'une ligne de fracture. Le mode de formation, et l'organisation, de ces nodules posent toute une série de problèmes ; b) sur le plan de la mécanique statistique, la démixtion de chaînes polymériques longues et flexibles fait apparaître des « points critiques » à comportement inhabituel. Trois situations principales ont été analysées :

1) *Mélanges de deux polymères A + B*. Ici, en général, il y a incompatibilité presque totale et séparation en deux phases pratiquement pures. Les interactions de Van der Waals favorisent toujours la ségrégation d'espèces différentes ; mais pour des molécules courtes, l'agitation thermique permet encore d'avoir des mélanges. Par contre, avec des objets gros (colloïdes, polymères) les énergies entre objets sont énormes et la tendance à la ségrégation très forte. On a discuté ici le mécanisme de ces effets et surtout les contre-exemples — les cas où une miscibilité partielle est attendue, et où même un point critique peut se manifester. Ce sont notamment :

— quelques systèmes où des liaisons inhabituelles peuvent renverser le signe des interactions effectives,

— les mélanges polymère normal et polymère deutéré, qui ont des interactions de ségrégation très faibles, mais qui peuvent peut-être donner des démixtions aux très grandes masses moléculaires — les mélanges d'un polymère A pur et d'un copolymère statistique  $A_{1-x} B_x$  pauvre en B. Ce cas est sans doute l'un des plus riches. Nous avons montré que quand la distribution de B est statistique, il n'y a pas de tendance dangereuse à la formation de micelles ou de phases mésomorphes. (Au contraire si le copolymère AB est formé de blocs, identiques sur toutes les chaînes, des phases mésomorphes doivent apparaître.)

2) Les systèmes *polymère + mauvais solvant* ont été extrêmement étudiés, mais les prémisses de l'analyse sont restées très incorrectes. Les théories de champ moyen ne suffisent pas pour étudier le domaine critique, et nous avons expliqué pourquoi, au moyen d'un critère de Ginsburg. Le même critère montre par contre que dans le cas précédent (mélange de 2 polymères fondus) le champ moyen suffit : d'une façon générale, le paramètre essentiel est le nombre  $p$  de chaînes en interaction avec l'une d'elles. Pour le cas (1) ce nombre est grand, les fluctuations sont réduites par un facteur  $\sim p^{-1/2}$  et le champ moyen est correct : il y a là une situation très analogue à celle des supraconducteurs, où le nombre de paires de Cooper en interaction avec l'une d'elles est très élevé, et où la théorie de Landau Ginsburg s'applique bien. Pour le cas (2) on a  $p \sim 1$  et les exposants critiques sont ceux du point critique liquide-gaz.

3) Les systèmes polymère A + polymère B + bon solvant sont particulièrement intéressants, et se prêtent bien aux expériences grâce à leurs viscosités (beaucoup plus faibles que dans le cas 1). Ici encore, la théorie du champ moyen n'est pas directement applicable, et de nouvelles lois d'échelle ont dû être construites. Elles permettent de comprendre assez bien les résultats du groupe d'Utrecht.

Globalement, le cours a permis de réexaminer certains problèmes considérés comme traditionnels, mais en fait mal compris, et de proposer quelques directions expérimentales nouvelles ; il reste à voir si le programme ainsi esquissé pourra se développer dans notre pays. Par ailleurs, certains aspects théoriques n'ont pas été abordés cette année : en particulier le phénomène très curieux de l'« effondrement » d'une chaîne unique en mauvais solvant vient d'être compris par une méthode de groupe de renormalisation, mais devra être décrit dans un cours ultérieur.

2) Cours « *Physique des Polymères Flexibles* »  
A l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble

Ce cours était destiné à des chercheurs de provenance très diverse : chimie organique, physicochimie des macromolécules végétales, centre du papier,

réacteur à haut flux, mécanique et rhéologie, physique des solides, et théoriciens. L'intention était de définir quelques problèmes récents de statistique de chaînes flexibles et de montrer comment on peut les analyser par des lois d'échelle relativement simples. 1) Une attention spéciale a été portée aux problèmes d'intérêt chimique, comme les réactions de cyclisation : entre autres on a proposé un protocole de fabrication de « gels olympiques » dans lesquels les chaînes ne sont pas attachées les unes aux autres, mais forment des anneaux enchevêtrés. 2) Une autre question qui commence seulement à être comprise concerne le comportement d'objets déformables (macromolécules, gouttes d'émulsions...) dans des écoulements *élongationnels* — par exemple à l'entrée d'un capillaire étroit. 3) Une série d'expériences mesurant certaines corrélations en volume ou près d'une surface, a été proposée : elle repose sur l'utilisation de sondes fluorescentes et de pièges de la fluorescence, ces derniers n'étant efficaces qu'au contact immédiat de la sonde.

Enfin, cet enseignement a été accompagné de quelques séminaires expérimentaux décrivant des mesures récentes (battements de photons, neutrons etc.).

Au total, vu le potentiel scientifique considérable de la région grenobloise, on peut penser qu'un tel cours, à caractère surtout prospectif, était justifié.

P.-G. de G.

## B) TRAVAUX DU LABORATOIRE

### I. — *Cristaux liquides*

#### 1) *Nouveaux matériaux* (J. Billard)

a) *Hydrocarbures saturés mésogènes* en collaboration avec J. Jacques du laboratoire de chimie organique des hormones, deux séries chimiques de mésogènes aliphatiques ont été obtenues : les alkylcholestanes qui présentent des mésophases smectique A et cholestérique et les alkyltercyclohexanes qui présentent des mésophases smectiques B.

Il est ainsi établi que pour certains hydrocarbures saturés les forces de dispersion sont suffisantes pour assurer la stabilité des mésophases. Cette stabilité chimique et photochimique peut être intéressante du point de vue des applications.

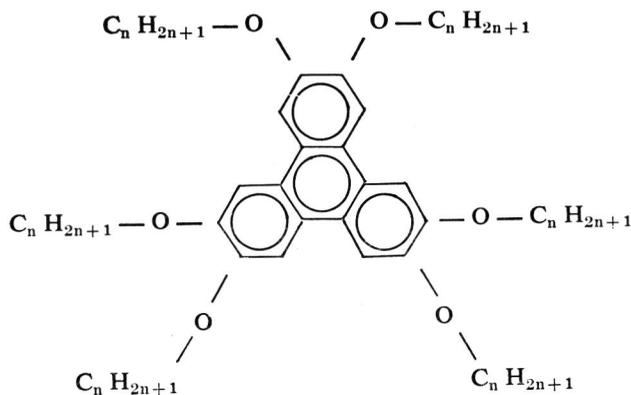
#### b) *Smectogènes polymorphes*

L'intérêt pour les mésophases a été stimulé par les perspectives d'utilisation dans certains dispositifs. En collaboration avec le laboratoire central de recherches de la Compagnie Thomson C.S.F. on a étudié une nouvelle série

de corps dérivés du stilbène qui présentent, outre des phases nématiques, des mésophases smectiques des types B, F, C et A. L'une des séries a permis de déterminer où s'insère la mésophase smectique F. L'existence de cette mésophase avait été établie en 1971, on savait que dans l'ordre de succession des mésophases elle succède à smectique G et précède smectique C, mais on ne pouvait pas la situer par rapport aux smectiques E et B. Dans la nouvelle série de stilbènes, coexistent, dans cet ordre, les mésophases smectiques B, F et C. Outre la mise à disposition de corps chimiquement plus facilement accessibles ce résultat est intéressant pour guider les études structurales actuellement en cours au laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud.

c) *Phases disquotiques*

A trois exceptions près (cf. rapport 1973-1977) les mésophases nématique et smectiques sont obtenues avec des molécules linéaires de forme allongée, et les cristaux plastiques avec des molécules de forme globulaire. On a tenté d'obtenir un ordre partiel avec des molécules en forme de disques plats. En collaboration avec le Laboratoire Central de Recherche de la Compagnie Thomson-C.S.F. on a étudié des dérivés hexaalcoxy 2, 3, 6, 7, 10, 11 du triphénylène :



Ces corps présentent des mésophases optiquement uniaxes et de signe optique négatif. Nous avons procédé à une première étude des textures et des défauts au microscope polarisant (cette étude est maintenant poursuivie par les spécialistes du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud). Les propriétés optiques et l'observation de la croissance des cristaux dans les mésophases surfondues montrent que ces mésophases ont une symétrie ternaire ou sénaire. Des diagrammes de phase isobares de mélanges binaires permettent de s'assurer qu'il s'agit d'un nouveau type de mésophase. Nous l'avons qualifié de disquotique. Madame A.M. Levelut du Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud étudie sa structure.

d) *Mésophases de polymères*

L'identification des mésophases des corps nouveaux se fait en recherchant avec quelle mésophase de référence elles sont isomorphes. Pratiquement il s'agit de construire les diagrammes de phase isobares de mélanges binaires. Une méthode microscopique qui met en œuvre une fraction de milligramme de produit nous le permet. Avec Madame C. Noël du Laboratoire de Physico-chimie structurale et macromoléculaire de l'E.S.P.C.I. nous avons étendu cette méthode aux polymères. Certaines macromolécules synthétiques sont connues pour donner des phases fluides et anisotropes à des températures généralement supérieures à 200 °C (par filage elles fournissent des fibres de grande résistance mécanique à la traction); mais leur type d'organisation était mal connu. A l'observation au microscope polarisant les textures de lames minces de ces mésophases apparaissent semblables à celles des mésogènes thermotropes habituels. Les diagrammes de phase isobares des mélanges de ces polymères avec des corps de référence usuels peuvent être obtenus sans modifier la technique. Ainsi nous avons pu montrer l'existence d'une phase nématique dans une copolyazométhine et celle d'une phase smectique des types A et C dans un polyester. Il y a été montré aussi que l'addition de corps chiraux permet de torsader les mésophases nématique et smectique C de ces polymères. Outre une méthode d'identification rapide nous avons ainsi trouvé des systèmes où des polymères sont totalement miscibles, dans des états partiellement ordonnés, avec des substances de masses molaires inférieures au kilodalton.

e) *Effets de pression*

L'étude des mésophases sous pression entreprise l'année dernière à l'Université de Delaware a pu être poursuivie grâce à la venue en France du Professeur W.B. Daniels. En travaillant à température constante et en faisant varier la pression d'un mésogène pur il est possible d'étudier, à agitation thermique constante, la stabilité des mésophases en fonction de la distance intermoléculaire moyenne. D'autre part si les mesures de variations d'enthalpies molaires aux transitions sont abondantes les données sur les changements de volume sont rarissimes. En collaboration avec Bill Daniels et Lionel Liébert (Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud) nous avons établi des diagrammes de phase pression-température (thermobarogrammes) de quelques corps purs préparés au Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France. Les courbes d'équilibre des phases sont sensiblement rectilignes : les rapports des variations d'enthalpie et de volume varient peu dans le domaine étudié (0 à 10 kbars). Pour des tolanes la stabilité de la mésophase nématique est augmentée par diminution de la distance intermoléculaire moyenne. L'étude de smectogènes a montré que selon la nature chimique des composés la pression peut stabiliser ou déstabiliser les mésophases.

De plus des mésophases métastables peuvent être observées par élévation de pression. L'extrapolation, à pression nulle, de la courbe représentative de ces changements d'état constitue une méthode supplémentaire de détermination des températures de transitions virtuelles. Dans l'un des corps étudié l'élévation de pression conduit successivement à l'apparition du nématique, puis du smectique A et enfin à la réapparition du nématique. Dans ce produit, sous une pression convenable, l'ordre de succession des mésophases en fonction de la température croissante semble être : nématique, smectique A, nématique. C'est, actuellement, le seul exemple de corps qui présente la même mésophase sur deux plages distinctes et la succession nématique puis smectique.

En collaboration avec le Laboratoire Central de Recherches de la Compagnie Thomson-C.S.F., l'élaboration d'un appareil original de détection des transitions de phase est poursuivie. A l'observation des textures ou à la mesure d'une grandeur extensive (enthalpie) est substituée la détection des variations d'une grandeur intensive : la pression. L'appareil devrait permettre l'étude des corps volatils (solutions aqueuses, cristaux plastiques). Il est actuellement en cours de construction.

f) *Torsion des cholestériques*

La variation du pouvoir rotatoire apparent et du pas de torsion des cholestériques en fonction de l'épaisseur de substance traversée a été étudiée en affinant les théories de Mauguin et de De Vries. Les phénomènes prévus ont été mis expérimentalement en évidence. De plus, une nouvelle interprétation des mesures anciennes montrent aussi le brusque changement de signe du pouvoir rotatoire apparent prédit par l'analyse. Ces résultats ont été exploités dans la thèse de Docteur-Ingénieur de Jean-Pierre Berthault (Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France) et seront publiés dans un article commun actuellement en cours de rédaction. La mise au point d'une polarimétrie en solvant nématique se poursuit ainsi que l'étude des effets du dichroïsme sur les propriétés optiques.

Une revue des propriétés des états intermédiaires de la matière est à paraître.

Un ouvrage plus complet est en cours de rédaction sur le même sujet.

L'ensemble de ces travaux a été effectué avec la collaboration technique de Madame F. Bonamy.

## 2) *Phénomènes de transport*

a) *Diffusion de lumière par Rayleigh forcé* (F. Rondelez, H. Hervet, W. Urbach, L. Léger)

La mise en œuvre de la technique de diffusion de lumière dite de Rayleigh forcé a été poursuivie. Cette méthode est une extension naturelle de la technique désormais classique de spectroscopie Rayleigh par battement de photons. Elle présente sur cette dernière des avantages très nets de facilité de mise en œuvre, de sensibilité, de versatilité. Le principe de base est simple. Au lieu d'étudier la réponse d'un système à des fluctuations spontanées (de température, concentration, orientation moléculaire), on induit par des moyens extérieurs, généralement un flash laser, des fluctuations de la grandeur physique à étudier. Ces fluctuations forcées ont une amplitude et des caractéristiques spatiales bien déterminées. Il suffit donc d'enregistrer la réponse impulsionnelle à une fluctuation forcée de température par exemple pour en déduire la constante de temps de diffusivité thermique. La sensibilité est telle que l'on peut détecter des variations d'indice de réfraction inférieures à  $10^{-8}$  ou des variations de densité optique de l'ordre de  $10^{-5}$ . Nous avons appliqué cette technique à des domaines aussi différents que la diffusivité thermique, le transport de masse par diffusion brownienne, la photolyse flash.

b) *Conductivité thermique dans les cristaux liquides*  
(W. Urbach, F. Rondelez, H. Hervet)

L'anisotropie des coefficients de diffusivité thermique dans plusieurs phases mésomorphes a été mesurée en utilisant la technique de Rayleigh forcé.

Dans les phases smectiques en particulier, nos mesures sont originales car les méthodes traditionnelles étaient inapplicables à cause de la faible taille des échantillons orientés. L'absence d'anomalie des propriétés de transport thermique aux transitions nématiques smectiques nous a permis de montrer que la diffusion de la chaleur ne dépend pas de l'ordre à longue distance, contrairement à d'autres coefficients de transport comme la diffusion de masse ou la conductivité électrique. L'anisotropie de conductivité thermique est due à un effet géométrique — la molécule est plus longue que large. Des anisotropies considérables  $\simeq 3,2$  ont ainsi pu être obtenues avec des molécules très allongées (DOBCP).

c) *Transport massique dans les cristaux liquides*  
(H. Hervet, F. Rondelez, W. Urbach)

L'autodiffusion et la diffusion de molécules marquées ont été mesurées dans les cristaux liquides nématiques, en utilisant la technique de Rayleigh forcé. La méthode permet de couvrir une gamme de coefficient de diffusion  $D$

allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/sec avec une précision  $\sim 1$  %. Les longueurs de diffusions pouvant être rendues très petites ( $\sim \mu\text{m}$ ), les temps de mesure restent de l'ordre de quelques secondes au plus.

d) *Photolyse flash* (F. Rondelez, H. Hervet, W. Urbach)

On a étudié la relaxation intramoléculaire d'une isomérisation ci-trans photo-induite dans des composés azoïques, et démontré ainsi que la technique Rayleigh forcé pouvait être utilisée dans l'étude des états photo-excités. On réalise ainsi une méthode différentielle, bien qu'un seul échantillon soit nécessaire, avec des sensibilités jamais atteintes jusqu'alors. D'autres expériences sur des mouvements intramoléculaires de chaînes polymériques sont également prévues.

### 3) *Solutions de polymères dans les nématiques*

(A. Dubault, C. Casagrande, M. Veysié)

L'étude des relations entre composés macromoléculaires et phases mésomorphes a conduit à s'intéresser à la conformation d'une chaîne flexible dans un milieu anisotrope de type nématique. La première étape de cette étude a consisté à établir si et quand il pouvait y avoir solubilisation de longues chaînes en phase nématique. Des résultats positifs ont été obtenus à partir de diagrammes de phase ; on a cherché alors à déterminer expérimentalement l'effet des molécules solubilisées sur certaines propriétés physiques du nématique.

— *Diagrammes de phase* : Le travail a été dégrossi en observant, au microscope polarisant, des gouttes de mélanges polymère-nématique. A un stade plus quantitatif, on détermine les températures limites du domaine biphasique sur des échantillons microscopiques (1 cm<sup>3</sup>), contenus dans un tube scellé sous vide. Après agitation prolongée en phase isotrope, les mélanges sont lentement refroidis ( $10^{-1}$  degré/minute) dans un thermostat réglable à  $5 - 10^{-2}$  degré. A l'aide d'un viseur, on observe l'apparition de la première goutte nématique puis la disparition de la dernière goutte isotrope.

On a utilisé deux solvants nématiques : le P.A.A. (para-azoxy-anisole) et l'E.B.B.A. (éthoxy-benzilicléne-butyle-aniline), qui présentent des avantages complémentaires : plus grande stabilité chimique pour le P.A.A. ; domaine nématique plus près de l'ambiante pour E.B.B.A. ( $30^\circ - 78^\circ$  à comparer à  $116^\circ - 135^\circ$ ). L'étude a montré sur les mélanges suivants :

P.A.A.	+ P.S. (polystyrène)	M = 2 100
		60 000
	+ POE (polyoxyéthylène)	M = 2 100

	7 800
	44 000
E.B.B.A. + P.S.	M = 2 100
	4 000
+ POE	M = 2 100
	7 800

De l'ensemble des résultats, il apparaît qu'il y a solubilisation en phase nématique pour des masses moléculaires inférieures à  $10^4$ , et pour des concentrations de l'ordre de quelques %. Dans ces conditions la région biphasique est très large en température (par exemple  $\Delta T = 30^\circ$  pour E.B.B.A. - P.S. (2 100) 4 %).

— *Mesures physiques sur les mélanges nématiques polymère* : Coefficients de viscosité et d'élasticité.

On pouvait supposer que les coefficients de friction anisotropes du milieu nématique étaient très sensibles à la présence de chaînes gonflées par le solvant. Pour tenter de mettre en évidence cet effet on a mesuré le coefficient de viscosité de « twist »,  $\gamma$ , qui intervient dans le couplage entre le mouvement du fluide et le mouvement du directeur qui définit l'orientation locale du nématique, au point de vue expérimental,  $\gamma$ , est celui des coefficients de friction que l'on peut obtenir avec la meilleure précision. Le principe de mesure adopté est l'étude de la dynamique d'une transition de Fredericks : un échantillon, initialement orienté par un traitement de surface, est soumis à un champ magnétique de direction antagoniste ; la relaxation de la distorsion ainsi créée permet d'obtenir à la fois la constante d'élasticité  $k$ , et le coefficient de friction  $\gamma$ .

L'application de cette méthode a été faite aux nématiques purs (P.A.A. et E.B.B.A.) puis à différents mélanges polymère-nématique. Dans l'ensemble, on observe une forte augmentation,  $\Delta\gamma$ , qui varie linéairement avec la concentration en polymère. La constante élastique  $k$ , est au contraire peu dépendante de la présence des chaînes, comme on pouvait le prévoir. L'effet marqué sur le coefficient de friction confirme les résultats des diagrammes de phase, sur la solubilisation des chaînes ; par ailleurs, c'est une indication du caractère anisotrope de la conformation de ces molécules flexibles en solvant nématique. F. Brochard a en effet prévu, par un calcul théorique, que  $\Delta\gamma$ , doit varier comme  $(R_T^2 - R_{//}^2)$ , où  $R_T$  et  $R_{//}$  sont les rayons de gyration parallèles et perpendiculaires au directeur. Actuellement, cette étude est poursuivie pour dégager la loi de comportement de  $\Delta\gamma$ , en fonction de la masse  $M$  du polymère, ce qui permettrait de préciser la dynamique des chaînes dans ce milieu (type Rouse ou Zim).

— *Détermination directe de l'anisotropie du rayon de gyration* (avec R. Ober) : étude par diffusion de neutrons aux petits angles.

Pour accéder directement aux deux rayons de gyration,  $R_{\perp}$  et  $R_{\parallel}$ , nous commençons une expérience de diffusion de neutrons. Un champ magnétique impose l'orientation du directeur ; on mesure alors l'intensité diffusée en fonction du secteur de diffusion  $q$ , pour deux géométries,  $q$  et  $q'$ . Cette mesure est actuellement en cours. Elle a nécessité la mise au point d'un ensemble champ magnétique - four, adapté au faisceau du spectrocône, de Saclay, qui est maintenant opérationnel. L'autre problème, plus difficile à résoudre, est l'obtention de solvant nématique deutéré. Une petite quantité de P.A.A. deutéré a été fournie au laboratoire par M<sup>me</sup> Giroud (D.R.F. C.E.N.G.) ; elle est utilisée actuellement pour des expériences préliminaires.

#### PUBLICATIONS

— J. MALTHETE (1), J. BILLARD, J. JACQUES (1). — Géométrie moléculaire, facteurs polaires et propriétés mésomorphes. *Molec. Cryst. Let.* 41 (1977) 15-20.

— L. LIEBERT (2), W.B. DANIELS (3), J. BILLARD. — Effets de la pression sur des tolanes nématiques. *Molec. Cryst. Let.* 41 (1977) 57-62.

— L. LIEBERT (2), W.B. DANIELS (3), J. BILLARD, J. MALTHETE (1). — Diagrammes de phase de smectogènes. *C.R.* 285 C. (1977) 451-3.

— L. LIEBERT (2), W.B. DANIELS (3). — Comportement sous pression de smectiques A bicouches. *J. de Phys. Let.* 38 (1977) 333-5.

— J. BILLARD, L. MAMLOK (1). — Mésophases de dérivés du cyclohexane. *Molec. Cryst. Let.*, à paraître.

— C. NOEL (4), J. BILLARD. — Identification de la mésophase nématique d'une copolyazométhine par isomorphisme. *Molec. Cryst. Let.*, à paraître.

— NGUYEN HUU TINH (5), A. ZANN (5), J. C. DUBOIS (5), J. BILLARD. — Nouvelle série de corps mésogènes à phase smectique F ordre de succession des smectiques. Soumis à *J. de Phys. Let.*

— J. BILLARD, J. C. DUBOIS (5), NGUYEN HUU TINH (5), A. ZANN (5). — Une mésophase disquotique. *Nouv. J. de Chi.*, à paraître.

— J. C. DUBOIS (5), NGUYEN HUU TINH (5), A. ZANN (5), J. BILLARD. — Sur la synthèse de (alcoyl ou alcoxy-4''-benzoyloxy) 4-stilbènes parasubstitués mésogènes. *Nouv. J. de Chi.*, à paraître.

— J. BILLARD. — Les états intermédiaires de la matière. *Rev. Palais de la Découverte*, à paraître.

— W. URBACH, F. RONDELEZ, P. PIERANSKI et F. ROTHEN. — Marangoni effect in nematic liquid crystals. *J. de Physique* 38, 1275 (1977).

— H. HERVET, W. URBACH et F. RONDELEZ. — Mass diffusion measurements in liquid crystals by a novel optical method. A paraître dans *J. of Chem. Phys.* en mai 1978.

— S. MICCIANCIO et F. RONDELEZ. — Evidence for shear-induced biaxiality in  $L_\alpha$  lecithins close to solid surfaces. *J. Physique Lettres* 39, L-5 (1978).

— W. URBACH, H. HERVET et F. RONDELEZ. — Thermal diffusivity measurements in nematic and smectic phases by forced Rayleigh scattering. A paraître dans *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* (1978).

— F. RONDELEZ, H. HERVET et W. URBACH. — On the origin of thermal conductivity anisotropy in liquid crystalline phases. Soumis à *Phys. Rev. Lett.* (1978).

— Les cristaux liquides : concepts et applications M. Veysseyé. *Science et Techniques*, n° 47, 1978.

— Solubilization of a polymer chain in a nematic phase; effect on the twist viscosity, A. Dubault, C. Casagrande et M. Veysseyé. *Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Lett.* (en cours de publication).

## II. — Systèmes amphiphiles et interfaces

1) *Microémulsions* (M. Dvolaitzy, M. Lagües, J. P. Le Pesant, R. Ober, C. Sauterey, C. Taupin) avec la collaboration :

du Laboratoire Léon Brillouin au C.E.A. (Saclay) ;

de l'Institut Laue Langevin à Grenoble ;

du Laboratoire de Biochimie cellulaire au Collège de France.

Les microémulsions sont des systèmes généralement quaternaires (eau, huile, savon, alcool ( $C_4$  à  $C_6$ )) dont on admet qu'ils sont constitués d'une phase continue (huile essentiellement) contenant des « globules » (d'eau) de rayon inférieur à 500 Å et enrobés d'un film de molécules tensio-actives. Ces liquides transparents, isotropes, peu visqueux ont la propriété d'exister dans un grand domaine de composition et en particulier de concentration relative phase dispersée (eau) / phase continue (huile).

Ces systèmes étaient mal connus tant au niveau de la description des gouttelettes élémentaires que des interactions entre celles-ci. Les interfaces des gouttelettes étant chargées, il était d'autre part intéressant d'étudier l'influence de la présence d'un électrolyte (chlorure de sodium) sur la structure.

### 1) *Etudes de structure*

#### a) *Systèmes dilués*

On détermine la structure de la gouttelette élémentaire par l'emploi simultané de plusieurs méthodes physiques :

- viscosité,
- centrifugation analytique,
- diffusion des neutrons aux petits angles.

En effet, ces systèmes étant désorganisés il est nécessaire de faire une étude des paramètres mesurés (type : rayon de giration) à concentration variable (en extrapolant à concentration nulle) et donc de mettre au point une procédure de « dilution » qui permette de diminuer la concentration en gouttelettes sans modifier leur structure.

Les points suivants ont été établis :

— le rayon de la gouttelette d'eau est principalement déterminé par la quantité de tensioactif, au-delà d'une certaine quantité d'eau, ce rayon est tel que la surface par tête polaire de savon soit indépendante de la quantité d'eau et égale à  $66 \text{ \AA}^2$  ;

— le rayon hydrodynamique des gouttelettes (déterminé en viscosité et centrifugation) délimite un film interfacial qui comprend — savon, alcool et carbure — la quantité d'alcool augmente d'un facteur 10 quand le rayon de courbure passe de 34 à 85  $\text{ \AA}$ . La quantité d'huile varie peu ;

— le film interfacial n'est pas pénétré uniformément par l'huile. Il existe une zone de 10  $\text{ \AA}$  environ autour de l'eau non pénétrée par l'huile. Cette zone correspond à un film mixte assez dense de savon et d'alcool (le pentanol a une longueur de 8-9  $\text{ \AA}$ ).

#### b) *Systèmes concentrés*

Une particularité des microémulsions est qu'il est possible de faire varier le rapport eau/huile de 0.01 à pratiquement 100, tout en maintenant constant le rapport eau/savon (caractéristique de la structure de la gouttelette élémentaire dans les systèmes peu concentrés) sans observer de changement notable

de la transparence du système ou de sa viscosité. Il était intéressant de comprendre l'évolution de ce système. Grâce à la technique du contraste variable en diffusion des neutrons aux petits angles on a pu montrer que jusqu'à une fraction volumique de l'ordre de 50 % la structure de la gouttelette élémentaire n'était pas modifiée par l'accroissement de la concentration. Au-delà de cette concentration la structure se modifie puis s'inverse. L'équation d'état des gouttelettes considérées comme constituant un fluide est en cours de détermination.

c) *Systèmes contenant du chlorure de sodium*

Ces systèmes ont été étudiés par les méthodes physiques indiquées plus haut pour les systèmes dilués. Là aussi, il a été possible de mettre au point une procédure de dilution et nous avons montré que la présence de chlorure de sodium affecte considérablement la composition de la phase dispersante. On a également observé l'existence d'une limite supérieure de concentration en chlorure de sodium, au-delà de laquelle il n'est pas possible d'obtenir un système homogène stable.

Les résultats obtenus avec les méthodes de structure employées, sont actuellement interprétés comme étant dus à un amincissement de quelques Angströms (par rapport aux systèmes ne contenant pas NaCl) de l'épaisseur du film mixte interfacial. Il semble par contre que le rayon de la partie aqueuse des gouttelettes ne soit pas modifié par la présence de NaCl.

2) *Etude au niveau local* (par marqueurs de spin)

On a observé des effets inattendus des molécules marquées sur la composition des microémulsions. On a alors débuté une étude systématique de l'effet de l'adjonction de faibles quantités de molécules amphiphiles chargées positivement (le savon étant chargé négativement) sur la composition. La capacité de solubilisation de l'eau des microémulsions varie de façon très importante suivant une loi universelle (peu dépendante du tensioactif cationique ajouté). La détermination du rayon des gouttelettes ainsi que l'étude locale près de l'interface montre qu'il se produit une condensation très importante du film interfacial.

2) *Interfaces des composites* (M. Dvolaitzky)

Parmi les nombreux facteurs qui influencent les performances mécaniques d'un matériau composite, constitué d'un renfort de fibres de carbone et d'une matrice macromoléculaire, l'adhésion entre la fibre et la matrice joue un rôle prépondérant. Les liaisons chimiques se formant entre les fonctions de surface de la fibre et la matrice pourraient jouer un rôle important pour cette adhésion.

C'est pour répondre à ce type de question que nous avons entrepris des essais de fixation par liaisons covalentes de radicaux nitroxydes sur les fonctions de surface des fibres, et d'utilisation de la R.P.E. pour compter les fonctions d'une part, et d'autre part pour observer si le greffage d'une chaîne organique se traduit par une orientation privilégiée de celle-ci par rapport à la surface de la fibre.

Le procédé de fabrication des fibres de carbone repose essentiellement sur une pyrolyse de polyacrylonitriles conduisant à une aromatisation, l'essentiel de l'oxygène combiné à la surface se retrouvant sous forme de fonctions acides carboxyliques, phénols, quinones, lactones.

Dans une première étape on a tenté d'utiliser ces fonctions oxygénées. Les résultats sur les fibres sont peu encourageants en raison de la très faible quantité de ces fonctions. On envisage d'autres méthodes de fixation de groupements réactifs.

### 3) Polymérisation aux interfaces

Les émulsions d'alcane dans l'eau peuvent être stabilisées par réticulation de composés diacryliques, à caractère amphipathique, localisés à l'interface eau-huile. Les propriétés de la membrane ainsi formée par irradiation U.V. dépendent d'un seul paramètre, le temps de polymérisation  $\tau$ . On a poursuivi l'étude de ce système par différentes méthodes.

1) *Perméabilité de la membrane interfaciale* (M. Brédimas, C. Sauterey, C. Taupin et M. Veysié)

On mesure les cinétiques de transport, à travers l'interface, de molécules marquées par des radicaux paramagnétiques, qui sont détectés par résonance électronique.

— Les cinétiques de pénétration ont un comportement exponentiel, caractérisé par une constante de temps  $(K\tau)^{-1}$ , qui dépend à la fois de la nature de la molécule marquée et de l'état de réticulation de la membrane, déterminé par  $\tau$ .

— Par un modèle simple de diffusion, on peut relier les grandeurs  $(K\tau)$ , mesurées expérimentalement, à la résistance interfaciale,  $R\tau$ , qui dépend également de la molécule utilisée et du film. La valeur  $R\tau = 0$  permet de connaître la résistance de film monomoléculaire initial. Nos mesures montrent que  $R\tau = 0$  est plus sensible à la polarité qu'à la taille de la molécule diffusante; par ailleurs, il y a là une méthode assez générale et commode de détermination de résistances interfaciales de couches absorbées.

— A partir d'un modèle simple, reliant la résistance interfaciale  $R_i$  au rapport  $s_m/\bar{s}(\tau)$ , où  $s_m$  est la taille de la molécule diffusante, et  $\bar{s}(\tau)$  la surface moyenne des pores de la membrane réticulée à l'instant  $\tau$ , on a construit une loi de variation de  $\bar{s}(\tau)$  qui rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux différentes marques. Nous accédons là à une propriété intrinsèque du film. D'autre part, la forme de cette loi implique que la cinétique de polymérisation est du premier ordre, ce qui est conforme à des résultats précédemment obtenus dans l'étude de monocouche.

2) *Rhéologie d'émulsions à membrane polymérisée* (M. Brédimas, D. Bazin, M. Veyssié)

L'idée générale est de relier le comportement rhéologique de ces suspensions aux propriétés mécaniques de la membrane interfaciale, qui doivent varier suivant le degré de polymérisation. En particulier, le caractère non newtonien du fluide doit être corrélé à la déformation des globules dans un écoulement de cisaillement ou élongationnel. On a utilisé plusieurs techniques expérimentales.

— Mesure de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement,  $\dot{\gamma}$ , dans un viscosimètre de Couette ( $10^{-1} \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 125 \text{ s}^{-1}$ ).

— Etude des pertes de charges  $\Delta P$  dans un capillaire en fonction du débit et de la longueur du capillaire. On détermine ainsi à la fois les pertes d'entrée, caractéristiques d'effets élongationnels, et les écarts du comportement newtonien dans un écoulement de Poiseuille.

— Enfin, on commence à étudier la déformation des globules par observation directe sur un viscosimètre de Schmidt-Shombein (collaboration avec le laboratoire de Pathologie cellulaire du Professeur Bessis - Kremlin-Bicêtre).

Les résultats expérimentaux sont actuellement en cours d'analyse en fonction des différents, et nombreux, paramètres de ce système.

Il y a apparition d'un caractère non newtonien quand le taux de cisaillement dépasse une valeur critique,  $\dot{\gamma}_c$ , qui dépend du temps de polymérisation et augmente avec  $\tau$ ; ceci correspond effectivement à une déformation des globules. Le groupe collabore avec M. Barthes (Université de Compiègne) pour relier théoriquement les valeurs expérimentales de  $\dot{\gamma}_c$  à un modèle d'Young effectif de la membrane, dépendant de  $\tau$ .

4) *Dynamique des savons* (Projet) (J. Jouffroy et P. Levinson)

Les multiples phases lyotropes des mélanges savon-eau ont été observés en lumière polarisée (Luzzati et coll. 1959) en diffraction des rayons X (Vincent et Skoulios 1965) et en résonance magnétique nucléaire (Mély et

Charvolin 1976). Elles ont été caractérisées par des diagrammes de phase, des paramètres d'ordre, des paramètres de structure.

Dianoux (1975) et Seelig (1976) ont montré que la diffusion et la diffraction des neutrons peuvent compléter les données acquises par les autres techniques dans plusieurs domaines :

La diffusion inélastique ou quasi élastique des neutrons donne accès au mouvement des molécules : diffusion de translation, de rotation, rayon de giration et éventuellement fréquences de mouvement collectif.

La diffraction des neutrons de grande longueur d'onde (6 à 20 Å) permet de situer les chaînes aliphatiques lorsqu'elles sont deutérées (alors que les rayons X renseignent principalement sur la localisation des têtes polaires). Elle permet aussi d'évaluer pour une structure connue le volume occupé par un groupement donné marqué, ce qui donne une indication sur la mobilité de ce groupement, à partir des intensités des raies de Bragg de différents ordres correspondant à une symétrie donnée.

On envisage dans un premier temps :

L'étude en diffusion quasi élastique des mouvements des chaînes dans diverses phases du stéarate de potassium et du laurate de potassium (particulièrement des extrémités hydrophobes de ces chaînes en utilisant des molécules du type  $C_2 H_5 (CD_2)_n COOK$ . Cette étude portera sur l'état « gel » (phase lamellaire à chaînes rigides) et sur les diverses phases liquide-cristallines.

L'étude de la diffraction des neutrons de grande longueur d'onde dans diverses phases orientées ou non, sélectivement deutérées. Dans un premier temps et selon les résultats obtenus dans la première partie nous pourrons examiner :

— les mouvements collectifs des chaînes dans leur ensemble ou des parties les plus mobiles des chaînes en diffusion inélastique ou quasi élastique,

— les systèmes ternaires eau-alcool-savon qui présentaient des structures différentes de celles des mélanges binaires (par exemple des phases lamellaires non interdiguées).

Ces expériences demandent des sources à haut flux et de grandes longueurs d'onde ; le programme étant accepté par l'I.L.L. à Grenoble (appareils IN5 D16 et D17), elles commenceront en septembre 1978. Elles demandent aussi la préparation d'échantillons sélectivement deutérés qui est en cours au laboratoire.

##### 5) *Monocouches de polymères linéaires* (R. Vilanove et R. Ober)

a) L'étude expérimentale de la pression superficielle,  $\pi$ , d'un polymère étalé à l'interface eau-air, en fonction de la concentration,  $c$ , avait permis de déterminer l'exposant  $\alpha$  de la loi  $\pi \sim c^\alpha$  en régime semi-dilué.

On retrouvait assez bien l'exposant théorique prévu par les lois d'échelle à deux dimensions.

b) Actuellement, on cherche à mettre au point un système de mesure de la pression à l'interface eau-huile. En utilisant des copolymères biséquences convenablement choisis, on peut espérer obtenir des résultats intéressants pour la compréhension du comportement des systèmes amphiphiles aux interfaces.

#### PUBLICATIONS

— « Structure of Microemulsions : Use of the variable contrast technique applied to neutron scattering. » J.P. Cotton, R. Ober and C. Taupin. A paraître dans *Journal of Applied Crystallography*.

— « Synthesis and use of some spin-labelled long chain quaternary ammonium salts. » M. Dvolaitzky and C. Taupin. *Nouveau Journal de Chimie*, vol. 1, n° 5, p. 355 (1977).

— « A structural description of liquid particle dispersions : Ultracentrifugation and small angle neutron scattering studies of microemulsions. » M. Dvolaitzky, M. Guyot, M. Lagües, J.P. Le Pesant, R. Ober, C. Sauterey and C. Taupin. A paraître au *Journal of Chemical Physics*.

— « Brillouin light scattering measurement of the elastic properties of aligned multilamella lipid samples. » J.P. Le Pesant et P.S. Pershan. *Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A.*, vol. 75, n° 4, p. 1792, avril 1978.

— « Interfacial transfers through an ultra thin network of variable mesh size. » M. Brédimas, C. Sauterey, C. Taupin et M. Veyslié. *J. Colloid and Interface Science* (en cours de publication).

— « Surface pressure of polyvinylacetate monolayers at the air-water interface : new data and comparaison with the scaling theory. » R. Vilanove et R. Ober. *Colloid and Polymer Science* ; 255, 1067, 1977.

#### III. — POLYMÈRES

##### 1) *Polymères en solutions semi-diluées*

(C. Destor, H. Hervet, D. Langevin, L. Léger, F. Rondelez)

Grâce à l'approche des lois d'échelles et du groupe de renormalisation, les propriétés des polymères en solution commencent à être mieux comprises.

Dans le régime semi-dilué où les pelotes s'interpénètrent, la solution de polymère peut être visualisée comme un filet statistique de maille  $\xi$ .

L'étude de ce régime semi-dilué a été abordée suivant deux aspects :

— *Propriétés statiques* :

*Concentration  $c^*$  de cross over* entre le régime dilué (où les pelotes sont isolées) et le régime semi-dilué.

On a suivi l'évolution de spectre d'absorption ultra-violet du polymère en fonction de la concentration. Pour certaines bandes d'absorption, la dépendance cesse d'être linéaire au-dessus d'une concentration seuil, par suite de l'apparition d'interactions entre les monomères lorsque ceux-ci entrent en contact. On a identifié cette concentration seuil à  $c^*$ . Cette méthode est très précise, mais demande du soin, les transitions intéressantes se trouvant dans une gamme de longueurs d'ondes peu familières (1 800-2 300 Å).

*Distance moyenne entre points de contact  $\xi$*

On a mesuré le coefficient de sédimentation d'objets rigides de rayon  $R$ , mis en suspension dans la solution semi-diluée de polymère. Si  $R$  est plus petit que  $\xi$ , la sédimentation se fait comme en solvant libre (la particule passe au travers des mailles du filet polymérique), tandis qu'elle est fortement freinée lorsque  $R$  devient supérieur ou égal à  $\xi$ . La distance  $\xi$  a été mesurée et les prédictions des lois d'échelles ont été vérifiées quant à la variation de  $\xi$  en fonction de la concentration. Cette expérience a également permis des mesures d'adsorption du polymère, lorsque les objets sédimentants ont des surfaces bien définies (billes de verre).

— *Propriétés dynamiques (polystyrène)*

Les problèmes qui se posent au niveau de la dynamique sont de deux ordres :

— tous les points de contact entre chaînes sont-ils efficaces pour gêner le mouvement des chaînes ?

— quel est le temps de désenchevêtrement d'une chaîne ou durée de vie du filet statistique ?

Pour tenter de répondre à ces questions nous avons entrepris deux types d'expériences.

*Autodiffusion d'une chaîne marquée*

On a suivi les mouvements du centre de masse d'une chaîne marquée photochimiquement, en solution diluée et semi-diluée, par la technique du Rayleigh

forcé. Le coefficient de diffusion ainsi obtenu est à peu près constant lorsque la concentration augmente tant que l'on reste en-dessous de  $c^*$  (les pelotes sont indépendantes) puis décroît très rapidement avec  $c$  dans le régime semi-dilué où la molécule marquée doit se faufiler le long d'un tube défini par ses voisines.

On a ainsi obtenu une première mesure du temps de désenchevêtrement des chaînes. La comparaison de la concentration de cross over obtenue par cette expérience dynamique avec celle obtenue par exemple par spectroscopie U.V. devrait permettre d'évaluer la proportion d'enchevêtrements efficaces.

Les mesures effectuées jusqu'à maintenant dans les solutions diluées et semi-diluées pourraient être faites dans des gels réticulés ou non. Dans ce cas on mesurerait le coefficient de diffusion de chaînes marquées libres dans les gels. On pense aussi pouvoir effectuer les mêmes mesures dans des échantillons de polymères fondus. Ces mesures permettraient de suivre en temps réel les phénomènes de démixtion et donc de mieux comprendre les problèmes de compatibilité entre polymères de nature chimique différente.

### *Sédimentation*

Des expériences d'ultracentrifugation du polymère, en régimes dilué et semi-dilué ont été entreprises pour suivre les mouvements coopératifs des chaînes. Elles permettent de nouvelles déterminations de  $\xi$  et de  $c^*$  ainsi que l'étude de leurs dépendances en fonction de la concentration, de la masse moléculaire et de la qualité du solvant.

## 2) *Problèmes théoriques*

a) *Transitions de démixtion dans les systèmes polymériques* (J.F. Joanny, L. Leibler, P.G. de Gennes)

Les travaux correspondants sont décrits dans le résumé du cours « Polymères III ».

b) *Polymorphisme des copolymères séquencés* (L. Leibler)

Lorsqu'une même chaîne polymérique est formée de deux tronçons A et B qui tendent à ségréger, on obtient en phase fondue des transitions vers des états mésomorphes (lamelles, phases « canoniques », phases cubiques, micelles). Le problème est de relier les paramètres structuraux (périodicités, intensités des réflexions X,...) à quelques constantes fondamentales (force des interactions, longueur des portions A et B, etc.). On a essayé ici d'y parvenir par une méthode de « phase aléatoire » qui est connue pour être assez bonne pour certains autres problèmes de chaînes fondues.

c) *Nature du point  $\Theta$  et des transitions de phase pour un film polymérique interfacial* (bidimensionnel) (J.F. Joanny)

Les chaînes ne sont pas idéales au point  $\Theta$  à deux dimensions, et il en résulte quelques propriétés nouvelles — assez difficiles à voir en pratique.

d) *Structure des interfaces paroi solide / solutions de polymères* (J.F. Joanny, L. Leibler)

Quand une paroi est *répulsive*, il doit y avoir à son voisinage une zone de *dépletion* dont l'épaisseur est comparable à la longueur de corrélation  $\xi$  (donc d'ordre 100 Å). Cette remarque a plusieurs conséquences importantes :

— sur le comportement des solutions dans des pores fins : certains calculs de Daoud et de Gennes ont dû être repris et modifiés complètement ;

— sur la stabilité de colloïdes immergés dans une solution de polymères en bon solvant : il y a une attraction entre particules colloïdales dont la portée est d'environ  $3 \xi$ . Cette attraction peut induire des floculations et complique sans doute certaines expériences faites l'an dernier par D. Langevin et F. Rondelez.

e) *Dynamique de chaînes emprisonnées dans des pores fins* (F. Brochard, S. Daoudi)

On a abordé ici le cas de solutions semi-diluées, aspirées dans un pore convergent-divergent, et prédit trois régimes distincts très remarquables. Les expériences correspondantes devraient être faites en collaboration avec l'Institut français des pétroles.

f) *Dynamique de chaînes isolées en solution dans un liquide nématique* (F. Brochard)

Cette situation, étudiée expérimentalement par Dubault (section I.3) pose des problèmes difficiles. On a essayé ici de faire d'abord l'inventaire des coefficients phénoménologiques requis pour décrire le couplage chaîne-solvant, puis de donner des estimations simples de ces coefficients dans un modèle de Rouse (qui n'est pas trop faux pour les chaînes courtes utilisées en pratique).

#### PUBLICATIONS

— C. DESTOR, D. LANGEVIN et F. RONDELEZ. — Cross over between semi-dilute and dilute solution behavior of flexible polymers as determined by ultraviolet spectrometry. A paraître dans *Polymer Letters* (1978).

— D. LANGEVIN et F. RONDELEZ. — Sedimentation of large colloidal particles through semi-dilute polymer solutions. A paraître dans *Polymer* (Londres, 1978).

— C. DESTOR et F. RONDELEZ. — Sedimentation of polymers in good solvents. Soumis à *Polymer Letters* (1978).

P.G. de GENNES :

— One ion chain among shorter chains. *J. Pol. Science. Pol. Symposium*, tome 61, p. 313-315 (1977).

— Critical Behaviour for Vulcanization Processes. *Journal de Physique - Lettres*, tome 38, 1<sup>er</sup> sept. 1977, p. L-355-358.

— Qualitative Features of Polymer Demixtion. *Journal de Physique - Lettres*, tome 38, 1<sup>er</sup> nov. 1977, p. L-441-443.

— Quelques réflexions sur la dynamique des chaînes flexibles. Exposé au 30<sup>e</sup> anniversaire du Centre de Recherches sur les Macromolécules, 18 mars 1977, à paraître.

— Scaling Laws for Incompatible Polymer Solutions. *Journal de Physique - Lettres*.

— Viscosité près d'une transition sol-gel. *C.R. Acad. des Sciences*, 286, 131 (1978).

— Collapse of a flexible polymer chain II. *Journal de Physique* 39, L-299 (1978).

— F.T. WALL, W.A. SEITZ, J.C. CHIN et P.G. de GENNES. — Statistics of self-avoiding walks confined to strips and capillaires. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 75, 2069 (1978).

— B. FARNOUX, F. BOUE, J.P. COTTON, M. DAOUD, G. JANNINK, N. NIERLICH, P.G. de GENNES. — Cross over in polymer solutions. *Journal de Physique*, 39, 77 (1978).

#### *Références théoriques variées*

— P.G. de GENNES et E. GUYON. — Lois générales pour l'injection d'un fluide dans un milieu poreux aléatoire. *Journal de Mécanique*. A paraître.

— P.G. de GENNES. — Hasard et nécessité dans les phénomènes coopératifs. *Diogène*, n° 100, oct.-déc. 1977.

— M. ADAM, P.G. de GENNES, P. PIERANSKI. — Instabilité de suspensions anisotropes par passage de courant. *Journal de Physique* 39, L-47 (1978).

— P.G. de GENNES. — Les surprises du désordre. *La Recherche*, vol. 8, n° 84, p. 1082-1803, déc. 1977.

SÉMINAIRES

B. MANDELBROT (I.B.M. Yorktown Heights U.S.A.) : « Aspects fractals de la turbulence » (21 juin 1977).

W. GRAESSLEY (Northwestern University, Evanston U.S.A.) : « Enchevêtrements dans les réseaux polymériques » (14 octobre 1977).

M. AZBEL (Université de Tel Aviv) : « Thermodynamic approach to the deciphering of D.V.A. (28 octobre 1977).

L. LEIBLER (Université de Varsovie) : « Conformations de copolymères » (17 novembre 1977).

B. CABANE (Physique des Solides Orsay) : « Structure de certains agrégats polymère-détergent dans l'eau (25 novembre 1977).

B. VINCENT (Université de Bristol) : « Equilibrium flocculation in sterically-stabilised dispersions » (2 décembre 1977).

H.F. EICKE (Université de Bâle) : « Inverted micelles and microemulsions » (9 décembre 1977).

M. CAREL (Institut Pasteur) : « Mécanisme de renaturation des protéines » (22 décembre 1977).

E. SACKMANN (Université d'Ulm) : « Dynamic lateral organization of two dimensional lipid mixtures and lipid/protein systems » (20 janvier 1978).

M. DOI (Université de Cambridge) : « Dynamics of rod-like polymer in concentrated solution » (17 février 1978).

G. HILD (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg) : « Résultats polymériques anioniques, radicalaires et hydrophiles synthèse, caractérisation et propriétés » (24 février 1978).

C. NOEL (Ecole supérieure de Physique et Chimie, Paris) : « Les membranes artificielles : mécanismes de formation, structure et propriétés » (17 mars 1978).

M. RUCKENSTEIN (C.R.M. Strasbourg) : « Stability of emulsions and microemulsions » (22 mars 1978).

S. DONIACH : « Transitions de phases dans les couches de phospholipides et les membranes artificielles » (24 mars 1978).

P. PINO (Zurich) : « Conformational equilibria of stereoregular vinyl polymers in solution : an experimental approach » (31 mars 1978).

J. RAULT (Physique des Solides, Orsay) : « Le repliement des chaînes dans les phases cristallines des polymères » (7 avril 1978).

J. DES CLOIZEAUX (C.E.N. Saclay) : « Anomalies dynamiques des chaînes polymériques en solutions diluées (28 avril 1978).

P.N. PUSEY (Malvern, Royaume-Uni) : « Light scattering studies of charged Brownian particles » (12 mai 1978).

S.G. WHITTINGTON (Université de Bristol) : « The self-avoiding walk model of polymer adsorption at a surface » (9 juin 1978).

#### MISSIONS ET CONFÉRENCES

##### J. BILLARD

— « Mesogens having unusual molecular structures. » A l'Académie des Sciences de Bulgarie, conférence à l'Institut de Physique de Sofia (10 juillet 1977).

— Participation au colloque « Optique hertzienne et diélectriques ». Marseille (8 au 10 septembre 1977).

— « Cristaux liquides, structures des motifs et des phases » à la Société française de Minéralogie et Cristallographie (10 novembre 1977).

— « Où en sommes-nous en mésomorphie ? » Laboratoire central de Recherches de la Compagnie Thomson-C.S.F. (29 décembre 1977).

— M.J. BILLARD, membre du Comité scientifique, a présidé la session « Materials » de la conférence « Physics and applications of and lyotropic liquid crystals » à Madonna di Campiglio, Italie (du 9 au 13 janvier 1978).

##### P.G. de GENNES

— « Introduction to the physics of macromolecules and gels. » Cours à l'Ecole « Physics and contemporary needs. ». Nathiagali (Pakistan), juillet 1977.

— « Theoretical methods of polymer statistics. » Conférence internationale de mécanique statistique, Haifa, août 1977.

— « Liquid state research, why ? » Ecole d'été d'Aléria, août 1977.

— « Amphiphilic properties of block copolymers. » Ecole d'Aussois sur les Colloïdes, septembre 1977.

— « Introduction aux groupes de renormalisation. » Exposé à l'Ecole centrale de Lyon, janvier 1978.

— « Remarques sur la phase bleue des cholestériques. » Colloque cristaux liquides, Madonna di Campiglio, janvier 1978.

— « Instabilité des suspensions anisotropes. » Colloque de l'A.T.P. « Fluides non newtoniens », janvier 1978.

— « Dynamics of polymer solutions. » Colloque de la Royal Society sur la diffusion de lumière, février 1978.

— « La formation des ingénieurs. » Conférence aux anciens élèves de l'E.S.P.C.I., mars 1978.

— « The collapse transition of a single polymer. » Colloque théorique de Vlieland (Pays-Bas), avril 1978.

— « Percolation theory : new ideas on the transport problems. » Leyde, mai 1978.

— « STRASACOL : a joint french effort on the physics of polymers. » Philips research laboratory, Eindhoven, avril 1978.

— « Singular lines in various ordered phases : liquid crystals, ferromagnets helium 3. » Département de Physique théorique, Amsterdam, mai 1978.

— Table ronde : « Recherche interdisciplinaire à l'université et dans l'industrie. » Colloque annuel de l'E.I.R.M.A., Florence, mai 1978.

#### H. HERVET

— « Study of thermal diffusivity in liquid crystals. »

— « Mass diffusion measurements in liquid crystals by a novel optical grating : Forced Rayleigh Scattering. » 2nd liquid crystal conference of socialist countries, Sofia, Bulgarie (septembre 1977).

— « Neutron studies of molecular motion in liquid crystalline phases. » International Conference on Molecular Motion, Londres, Grande-Bretagne (septembre 1977).

— « Self diffusion of tagged polymers by Forced Rayleigh scattering. » Colloque de la R.C.P. Polymères orientés, Aussois, France (mai 1978).

#### J.P. LE PESANT

— « Mesure par spectroscopie Brillouin des propriétés élastiques de systèmes lipidiques lamellaires. » Ecole d'été « Colloïdes et Interfaces », Centre P. Langevin, Aussois (22 septembre 1977).

— « Etude par spectroscopie Brillouin de systèmes lamellaires orientés dipalmitoyl phosphatidylcholine-eau et dipalmitoyl phosphatidylcholine-eau-cholestérol. » Colloque C.N.R.S. « Physioco chimie des Composés amphiphiles », Bordeaux, 27-30 juin 1978.

#### R. OBER

— « Etude de microémulsions par diffusion des neutrons aux petits angles. » Colloque « Neutrons-Physicochimie » de la Société de Chimie Physique, Grenoble, 27-28 avril 1978.

F. RONDELEZ

— « On the origin of thermal conductivity anisotropy in smectic liquid crystal. »

— « Shear-induced biaxiality in  $L\alpha$  lecithin phases. » European Conference on smectics, Madonna di Campiglio, Italie (janvier 1978).

— « Sedimentation of calibrated spheres through semi-dilute polymer solutions. » Colloque de l'A.T.P. Fluides non newtoniens, Pont-à-Mousson, France (janvier 1978).

— « The forced Rayleigh light scattering technique. » I.B.M. Research Center, Zurich, Suisse (septembre 1977).

— « Expériences récentes dans les cristaux liquides. » Centre de Recherches Paul Pascal, Talence, France (février 1978).

— « Solutions semi-diluées de polymères : enchevêtrements et lois d'échelle. » Cermo, Faculté des Sciences de Grenoble (mars 1978).

C. TAUPIN

— « Microémulsions. » 4 heures de cours à l'Ecole d'été « Colloïdes et Interfaces », Aussois (septembre 1977).

J.P. COTTON, R. OBER, C. TAUPIN

— « Structure of microemulsions : use of the variable contrast method applied to neutron scattering. » 4th International Conference of small angle scattering of neutrons and Xrays, Gatlinburg-Tennessee, U.S.A. (6 octobre 1977).

C. TAUPIN

— « Les microémulsions - Résultats nouveaux sur leur structure. » Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S. (24 janvier 1978).

— « Introduction aux colloïdes. » Ecole de Physicochimie des Surfaces Les Houches (28 février 1978).

— « Structural studies of microemulsions. » Institut de Physicochimie, Bâle, Suisse (17 mai 1978).

— « Centrifugation and Neutron Scattering of Microemulsion. » Department of Petroleum Engineering, Université du Texas, Austin, U.S.A. (21 avril 1978).

— « Les vésicules phospholipidiques. »

— « Diagrammes de phases et systèmes ternaires de composés amphiphiles. » Laboratoire de Pharmacie galénique, Château-Malabry (24 mai 1978).

— « Etude de microémulsions par diffusion des neutrons aux petits angles », réunion annuelle de la Société française de Cristallographie Orsay (19 juin 1978).

— « Les microémulsions. » Colloque C.N.R.S. « Physicochimie des composés amphiphiles », Bordeaux (27-30 juin 1978).

M. VEYSSIÉ

— Organisation de l'Ecole d'été « Colloïdes et Interfaces », Aussois (septembre 1977).

— « Preliminary Experiments on Polymer-Nematic Mixtures Effects on the viscosity coefficients. » A. Dubault, C. Casagrande et M. Veyssié. « Physics and application of smectics and lyotropic liquid crystals. » Madonna di Campiglio (janvier 1978).

— « Emulsion stabilisée par polymérisation interfaciale réticulante : mesure de perméabilité et comportement rhéologique. » M. Brédimas - Colloque C.N.R.S. physicochimie des composés amphiphiles (juin 1978).

— « The rheology of an emulsion stabilized by interfacial cross linking polymerization. » M. Brédimas, M. Veyssié and D. Barthes - Brussels Euromech Colloquium 104 - Louvain (septembre 1978).