

## Physique de la matière condensée

M. Pierre-Gilles DE GENNES, membre de l'Institut  
(Académie des Sciences), professeur

Cours : *Interfaces fluide/solide*

L'importance des phénomènes interfaciaux est de plus en plus manifeste — en génie chimique, en métallurgie et en physique fondamentale. Mais, dans tous les cas où intervient un fluide, les méthodes de sondage sont beaucoup plus restreintes que pour les surfaces solide/vide. On a commencé ici par dresser un inventaire (provisoire) de ces méthodes en insistant particulièrement sur certains développements récents : a) analyses ellipsométriques pour des interfaces diffuses de profil quelconque ; b) méthodes de réflexion totale en optique (avec fluorescence induite) et en diffusion de neutrons ; c) mesures hydrodynamiques et mesures électrocinétiques dans une couche de polymères absorbés ; d) usage possible de l'effet Soret pour déterminer l'épaisseur d'un film mouillant, etc.

Dans une deuxième partie, on a abordé l'étude statique du *mouillage*, des angles de contact, des films mouillants, en mettant l'accent surtout sur le rôle des forces à longue portée (van der Waals et autres). On a rappelé brièvement les idées de Cahn sur les transitions de mouillage, et l'état expérimental de la question. De nombreuses transitions ont été détectées depuis un an : elles sont toutes du premier ordre, comme on l'attend en présence de forces de van der Waals. Mais différents effets d'impuretés sont observés et restent mal expliqués.

La troisième partie a été consacrée à la *dynamique de l'étalement* d'un fluide mouillant sur une surface solide. C'est surtout sur ce domaine que notre équipe théorique a travaillé récemment.

a) L'hystérésis des angles de contact (due soit à des contaminations chimiques locales, soit à des rugosités de surface) a été analysée par un modèle simple, dans lequel une « ligne triple » élastique est ancrée sur des défauts localisés. Le principal mérite de cette approche est de montrer que si les

défauts sont « faibles » (en dessous d'un certain seuil), l'hystérésis doit disparaître complètement.

b) Sur une surface assez lisse, sans hystérésis, un fluide mouillant s'étale sous forme d'une calotte sphérique, entourée d'un film précurseur : on a donné une théorie simple de la structure de ce film, et expliqué pourquoi il n'est présent qu'en mouillage parfait. Différents régimes plus complexes (micro-gouttes, ascensions sur paroi verticale, etc.) ont aussi été analysés.

Une fois encore, ce cours n'a pas permis de couvrir tout le domaine initialement envisagé : certains chapitres, comme celui sur l'adsorption des polymères, ont été réduits à une courte revue ; d'autres comme l'adsorption sur les gels, n'ont été abordés que dans un séminaire. Mais les modèles proposés pour la dynamique de l'étalement devraient a) catalyser un effort coopératif de recherche, b) à longue échéance, permettre certains progrès en physique des milieux poreux.

## ACTIVITÉ DU LABORATOIRE EN 1983-1984

### I. COLLOIDES

#### 1) Films interfaciaux d'amphiphiles

##### a) Etude du film interfacial par marquage de spin

(M. DVOJAITZKY, J.M. DI MEGLIO, L. PAZ, C. TAUPIN)

i) Cette étude a été effectuée sur deux systèmes lamellaires différents :

- les « microémulsions biréfringentes » que l'on observe avant l'apparition de la « microémulsion isotrope » lors de la préparation par titration à l'alcool ;
- des films d'amphiphiles non ioniques en système binaire avec l'eau.

Ces deux types de phases lamellaires présentent deux effets entièrement nouveaux :

— des défauts localisés très courbés qui se manifestent par une désorientation rapide du marqueur par diffusion latérale dans le plan. Ces défauts, dont le rayon de courbure associé est de quelques dizaines d'Å, peuvent être des bords de plans smectiques ou des trous dans ces plans. Leur existence avait été prédite par Helfrich. Le nombre de ces défauts est corrélé à la quantité d'alcool ajouté. Il est logique de leur attribuer un rôle dans la rupture des films interfaciaux lors de l'apparition de la microémulsion ; dans le cas du second système, ces défauts particulièrement nombreux dans les produits industriels, jouent un rôle important lors du processus d'hydratation ;

— des *courbures à grande échelle* des plans smectiques persistent même si la phase est orientée dans tout son volume par des lames de verre parallèles, contrairement aux cas habituels thermotropes ou lyotropes. L'angle de désorientation correspondant augmente avec la distance entre les couches d'eau. Cet effet peut être associé à la flexibilité interfaciale par ailleurs prédite comme caractéristique des microémulsions, et pouvant s'opposer à l'établissement d'une phase lamellaire bien ordonnée (Helfrich). Une valeur du coefficient de flexibilité a pu ainsi être calculée.

ii) Les modifications du film dans des *systèmes micellaires* au voisinage du point de trouble de plusieurs systèmes non ioniques ont été étudiées. Alors que le comportement des deux systèmes micellaires est similaire dans la zone de température située au-dessous du point de trouble (*agrégation des micelles avec points de passage entre elles*), il est très différent à plus haute température, le système à phase lamellaire étendue évoluant par croissance et coalescence des objets vers la phase lamellaire haute température. Cet effet peut être associé aux anomalies d'exposants critiques observés par d'autres auteurs en diffusion de lumière.

b) *Etude des phases médianes de Winsor*

(L. AUVRAY et R. OBER, en collaboration avec J.P. COTTON, du laboratoire Léon Brillouin)

Ces phases apparaissent lors des démixtions à trois phases associées aux tensions ultra-basses. Bien que les constituants chimiques soient identiques à ceux des microémulsions, l'organisation interne semble différente (existence de structures « bicontinues »). Une étude par diffusion des rayons X et des neutrons a été effectuée auprès des équipements du laboratoire de V. Luzzati à Gif-sur-Yvette, au laboratoire Léon Brillouin et, plus récemment, à l'I.L.L. Ces études mettent en évidence l'existence du film interfacial bien défini, une taille caractéristique qui varie avec la composition du système selon les prédictions de modèles aléatoires récents (Talmon-Prager, de Gennes). Toutefois des corrélations non prévues par ces modèles semblent exister. Des études de contraste variable en diffusion des neutrons ont prouvé l'existence de phases à courbure moyenne du film nulle.

c) *Mise au point d'un surfactant pulmonaire*

(F. BONTE, A. DE FONTANGES, C. TAUPIN, en collaboration avec F. PUISIEUX, de la Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry, et M. DEHAN, de l'Hôpital Antoine Béchère, Clamart)

Il s'agit de la mise au point d'un surfactant artificiel pour le traitement de la déficience respiratoire de certains prématurés. La détermination des courbes pression-air pour des mélanges de phospholipides de composition

voisine de celle du surfactant naturel a mis en évidence dans la zone de transition gel-cristal liquide (située aux alentours de 37 °C) un comportement très particulier avec démixtion qui permet d'obtenir à la fois de très fortes pressions de surface aux aires faibles (expiration) et un bon réétalement des produits lors de l'expansion (inspiration). L'effet de plusieurs paramètres physiologiques (ions, protéines étalées) a été étudié. Un modèle d'administration est en cours de mise au point.

d) *Transitions de phases dans des films monomoléculaires*

(C. KNOBLER)

Au cours de l'année, nous avons commencé des expériences pour suivre la cinétique des séparations de phase à deux dimensions. Les procédures expérimentales utilisées sont une combinaison de techniques classiques de cuve de Langmuir et de méthodes modernes de fluorescence. A l'aide d'un microscope de fluorescence, on observe un film monomoléculaire contenant quelques molécules marquées d'une sonde fluorescente. Le film est rapidement amené dans une région à deux phases et on suit la croissance des nouvelles phases qui en résulte, les variations spatiales de concentration faisant apparaître un contraste pour la fluorescence.

Nous avons assemblé les équipements (microscope de fluorescence, caméra de télévision à haute sensibilité, cuve de Langmuir) et monté l'expérience. Nous avons effectué aussi les mesures d'isothermes des acides marqués (acide stéarique marqué avec l'anthracène et du NBD) à l'interface eau-air et nous avons commencé des mesures de fluorescence sur des monocouches d'acide stéarique et de mélange acide stéarique-acide oléique.

e) *Viscoélasticité de films monomoléculaires à une interface eau/huile*

(K. MIYANO, M. VEYSSIE)

Un dispositif de mesure de viscosité et de module élastique de cisaillement à une interface eau/huile (ou eau/air) a été réalisé grâce au séjour, dans le laboratoire, en 1983, de K. Miyano qui est l'un des très rares spécialistes de ces méthodes. Une série d'expériences a mis en évidence le passage d'un régime visqueux à un régime élastique dans une monocouche polymérisée ; ceci établit la validité de cette méthode pour des processus de polymérisation bi-dimensionnelle. Par ailleurs, au-delà de ce problème spécifique, la mise en œuvre de méthodes d'étude quantitative de la dynamique des interfaces peut contribuer à un certain renouvellement de la physique des monocouches.

## 2) Polymères aux interfaces

### a) Solutions de polymères

(J.M. DI MEGLIO, R. OBER et L. PAZ)

Après les études en bon solvant et en solvant  $\theta$ , nous avons démarré une étude de la transition attraction-répulsion. Le comportement de la tension superficielle à cette transition a été étudié théoriquement par le groupe d'E. Eisenriegler à Jülich.

### b) Copolymères aux interfaces

(S. GRANICK, en collaboration avec S. BOILEAU, du laboratoire de Chimie Macromoléculaire)

Cette étude, effectuée sur des copolymères PDMS-PS et PDMS, P $\alpha$ MS étalés à la surface libre de tricrésylphosphate a permis de mettre en évidence la contribution à la pression de surface des chaînes de PS pendantes, en bon accord avec les théories existantes.

### c) Etude optique des couches de déplétion et d'adsorption sur des parois solides : fluorescence induite par une onde évanescente

(D. AUSSERRE, H. HERVET et F. RONDELEZ)

Nous avons utilisé la technique d'excitation de fluorescence par ondes évanescentes, précédemment développée au laboratoire pour étudier le profil de concentration de solutions de xanthane près d'une paroi de silice. Ce matériau, parfaitement nettoyé, est naturellement répulsif pour les molécules de xanthane. Le xanthane étudié ( $M_w = 2 \times 10^6$ ) est marqué avec de la fluorescéine et peut être considéré comme un bâton rigide de  $0,7 \mu$  de longueur. En solution diluée, les études théoriques suggèrent que l'on doit observer une couche de déplétion du même ordre de grandeur que la longueur de la molécule. Les mesures effectuées cette année confirment cette prédiction dans le cas des solutions diluées ( $c \simeq 96$  ppm). L'étude de l'influence de la concentration a montré que l'épaisseur de la couche de déplétion décroissait lorsque la concentration augmente. Une étude de l'influence d'un écoulement hydrodynamique sur l'épaisseur de la couche de déplétion est en cours.

Des études préliminaires dans le cas de l'adsorption de polyméthylméthacrylate (PMMA), marqué avec du xanthane, sur du saphir ont été entreprises. Les premiers résultats sont encourageants. Par la suite, l'étude de l'adsorption du PMMA sur le saphir, et du polyacrylamide partiellement hydrolysé sur le même type de support, devrait être notre principal axe de recherche. A ces mesures de conformation, s'ajouteront des mesures de cinétique d'adsorption, de désorption et d'échange.

d) *Monocouches de polymères photochromes (portant des groupements azobenzène), étude thermodynamique et cinétique*

(R. VILANOVE, F. RONDELEZ et H. HERVET)

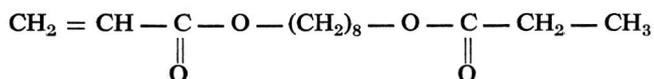
Nous avons étudié les monocouches étalées à l'interface air-eau d'un copolymère polyacrylate d'éthyle aminoazobenzène contenant 10 % d'azobenzène. Des impulsions de lumière U.V. obtenues à l'aide d'un flash photographique de faible puissance, isomérisent les chromophores azobenzènes et produisent une augmentation de pression superficielle. Nous avons mesuré sa variation en fonction de la concentration en polymère. La constante de retour dans le noir de l'état photoexcité à l'état normal est très grande et n'est pas mesurable. Quand on éclaire l'interface avec un flash visible, le temps de désexcitation devient du même ordre de grandeur que le temps d'excitation mais le phénomène n'est pas complètement réversible.

e) *Polymérisation en interface*

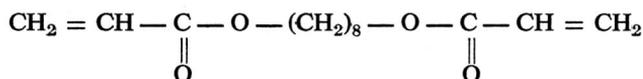
(H. REHAGE, M.A. GUEDEAU, M. CHUBB, M. VEYSSIE)

Le point de départ de ce travail a été l'étude des propriétés physiques d'une émulsion avec une interface polymérisée. Des molécules amphipatiques possédant deux doubles liaisons (diester acrylique qui s'adsorbent à l'interface, donnant lieu à une polymérisation réticulante sous irradiation U.V.).

Beaucoup de questions restent posées pour corrélérer les propriétés physiques du film interfacial à la structure du polymère : rôle des nœuds covalents, des enchevêtrements, etc. Pour faire varier de façon contrôlée les propriétés de la membrane, nous avons synthétisé un diester monofonctionnel de formule :



qui donne, par irradiation, des chaînes linéaires. Dans l'étape suivante, nous essayons de contrôler la réticulation par un mélange de cet diester acrylique avec des molécules bifonctionnelles :



Le nombre de nœuds covalents dépend de la relation entre les deux sortes des diester acryliques. Par des mesures de tension interfaciale, nous avons mis en évidence que les deux diester acryliques montrent les mêmes phénomènes à l'interface et qu'un mélange de ces deux molécules sera possible.

Il y a deux questions qui sont intéressantes à étudier :

- 1° La transition sol  $\rightarrow$  gel à une interface plane,
- 2° La transition sol  $\rightarrow$  gel de la membrane des émulsions.

Pour observer la transition sol  $\rightarrow$  gel à l'interface plane, nous utilisons un rhéomètre qui a été construit par K. Miyano. Pour déduire les propriétés visco-élastiques de la membrane des émulsions, nous sommes en train de construire deux rhéomètres à cylindres co-axiaux qui permettent de déterminer la viscosité des émulsions avec une incertitude de 0,2 %. Les résultats expérimentaux pourront être comparés d'une part aux modèles de percolation 2-d, d'autre part à un modèle micro-rhéologique de capsules déformables dû à D. Barthes-Biesel.

## II. POLYMERES

### 1) Propriétés statiques

a) *Interactions entre chaînes chimiquement différentes en bon solvant*  
(J.F. JOANNY, P.G. DE GENNES)

On étudie le coefficient du viriel entre chaînes chimiquement différentes et entre copolymères séquencés en solution diluée en bon solvant.

b) *Gels polymériques en présence d'un mélange de solvants proche de la démixion*  
(P.G. DE GENNES)

On propose l'apparition d'un état « vitreux » dans un certain domaine de températures : dans cet état, les observables intéressantes ne sont plus fournies par des expériences de diffraction, mais plutôt par des expériences de *pénétration forcée* d'un des solvants dans le gel.

c) *Polymères nématiques flexibles : rigidification près du point de clarification (isotrope  $\rightarrow$  nématique)*  
(P.G. DE GENNES)

### 2) Propriétés dynamiques

a) *Diffusion mutuelle de deux polymères en phase fondue*  
(F. BROCHARD, J. JOUFFROY, P. LEVINSON)

On a incorporé les effets de rétro-courant dans la description et montré qu'ils ont peu d'effet en régime de reptation.

b) *Mobilité électrophorétique de particules colloïdales couvertes d'une couche de polymère adsorbé*

(P.G. DE GENNES)

Les écoulements sous champ électrique près d'un grain chargé sont fortement perturbés par le polymère et ne peuvent être prédits par les approximations usuelles de champ moyen.

c) *Propriétés dynamiques des polymères flexibles*

(L. LEGER, M.F. MILLET)

L'étude du coefficient d'autodiffusion des chaînes a été poursuivie dans plusieurs directions :

— *en solvant  $\theta$*  : les résultats acquis au cours de la thèse de troisième cycle de H. Deschamps ont été affinés et confirmés. La forte amplification du signal Rayleigh forcé, caractéristique du solvant  $\theta$ , a pu être attribuée à la construction progressive dans l'échantillon d'un réseau d'indice, la qualité du solvant étant localement modifiée par la présence des marqueurs photo-excités polaires. La relaxation du signal aux temps longs est bien pilotée par l'autodiffusion des chaînes, mais, étant liée à la présence d'un réseau d'indices, devient très sensible à des effets thermiques parasites. Des expériences où ces effets thermiques étaient contrôlés ont permis de montrer que  $D_s \sim N^{-2} c^{-3}$  ( $N$  est l'indice de polymérisation des chaînes et  $c$  la concentration de la solution). Ce résultat montre que l'échelle spatiale sur laquelle les chaînes sont confinées par leurs voisines en régime enchevêtré  $\theta$  est la longueur de corrélation des fluctuations de densité  $\xi \sim 1/c$ .

— *en bon solvant : effet des mouvements de la matrice* : les résultats obtenus antérieurement en bon solvant montrent un bon accord avec les prédictions du modèle de reptation. Toutefois, ce modèle suppose que la chaîne test se déplace par mouvement brownien contraint parmi des obstacles fixes. Dans une solution semi-diluée de polymère, ce n'est évidemment pas le cas, puisque toutes les chaînes de la solution se déplacent simultanément.

Nous avons entrepris des mesures systématiques du coefficient d'autodiffusion des chaînes marquées (indice de polymérisation  $N$ ) en fonction de la masse moléculaire des chaînes constituant la matrice semi-diluée (indice de polymérisation  $P$ ) et de leur concentration  $c$ . On attend que pour  $P \gg N$ , la matrice soit figée (limite reptation pure).

Nous avons obtenu :

— une importante diminution du coefficient d'autodiffusion  $D_s(N,P)$  pour  $N > P$  ;

une saturation de cet effet pour  $P \gtrsim 3N$ .

Ce résultat est une première mise en évidence des effets de renouvellement du tube dans une solution semi-diluée de polymère et nous tentons actuellement d'en dégager les caractéristiques (dépendances en P et c).

— *propriétés dynamiques de solutions de polyélectrolytes* :

Nous démarrons l'étude de l'autodiffusion des chaînes de polyélectrolytes par la technique de recouvrement de fluorescence après protolyse mise au point au laboratoire l'an passé. Nous espérons obtenir ainsi des informations sur l'organisation des chaînes, en particulier dans la limite faible concentration en polymère et en sel, limite délicate à atteindre par les techniques plus conventionnelles de diffusion de lumière, à cause de la grande rigidité osmotique du milieu.

d) *Polymères en situation confinée*

(G. GUILLOT, L. LEGER)

L'étude des propriétés de transport de chaînes de polymères à travers des membranes poreuses modèles (pores cylindriques calibrés) a été poursuivie.

— En diffusion passive, nous avons montré que le transport de chaînes de rayon hydrodynamique  $R_H$  plus grand que le rayon de pore était empêché à faible concentration et rétabli au-delà d'une concentration seuil  $c_s$ .  $c_s$  est indépendant de la masse des chaînes et dépend du rayon de pore,  $R_p$ .

— En diffusion forcée par un écoulement, nous avons mis en évidence l'existence d'un débit seuil  $Q_s$  au-dessus duquel des chaînes bloquées en diffusion passive peuvent traverser la membrane.

Ces deux résultats peuvent être interprétés dans le cadre de l'approche des lois d'échelle : l'échelle de longueur importante à comparer à  $R_p$  est  $R_H$  en régime dilué ou la distance moyenne entre enchevêtrement  $\xi$  en régime semi-dilué. Sous écoulement, le gradient élongationnel à l'entrée du pore peut déformer la chaîne et lui permettre de pénétrer dans le pore même si  $R_H > R_p$ .

e) *Diffusion quasi-élastique de la lumière*

(L. LEGER)

Un banc de diffusion quasi-élastique de la lumière a été mis au point et rendu autonome afin de pouvoir être utilisé par les différentes équipes du laboratoire.

## II. CRISTAUX LIQUIDES

### 1) Molécules mésogènes

#### a) Mésophases discotiques

(J. BILLARD)

Observées en 1977, les mésophases discotiques constituent le premier état de la matière découvert intentionnellement. L'examen critique de la littérature a permis d'étendre de quatre à sept le nombre de types de discophases irréductibles. Les études sont actuellement ralenties par un choix de matériaux, encore trop restreint. Avec trois équipes différentes de chimistes, la recherche de nouveaux discogènes a été poursuivie. L'évaluation des potentialités discogènes de neuf noyaux aromatiques a permis de définir de bons candidats : en leur fixant des chaînes latérales convenables, de nouveaux discogènes devraient être obtenus. Les complexes métalliques sont aussi un moyen d'obtention de parties centrales de discogènes. Dans la série des hexaesters de rufigallol, nous avons trouvé le premier exemple de composé présentant une discophase de type C thermodynamiquement stable.

Les composés connus pour présenter une discophase fluide (type  $D_F$ ) sont rares. L'emploi de chaînes cinnamoyloxy substituées en para aboutit à un discogène qui présente une discophase  $D_F$  sur le plus grand intervalle de température (de 146 à 242 °C). Les exemples de discophases torsadées ( $D_F^*$ ) sont encore plus rares que ceux de phase  $D_F$  ; on a élaboré un mélange binaire qui présente une phase  $D_F^*$  à forte torsion. Au cours de ces recherches, cinq diagrammes de phase de mélanges binaires à comportement fortement non idéal ont été observés et un premier exemple de discophase intermédiaire où les molécules sont empilées en colonnes a été trouvé.

#### b) Mésophases calamitiques

(J. BILLARD)

Les études microscopiques de deux énantiomères ont montré l'existence de deux mésophases smectiques nouvelles. La première ( $S_0$ ) est stratifiée, les centres de masse des molécules sont disposés sans ordre dans les strates et la direction d'allongement des molécules est unique et oblique par rapport aux strates. La différence entre cette phase et la mésophase smectique C est l'anisotropie de l'orientation des plans moléculaires autour de la direction d'allongement. La seconde phase smectique ( $S_Q$ ) a un arrangement tridimensionnel de symétrie quadratique. C'est un nouvel exemple de mésophase à supermaille : environ 340 molécules par maille. Son domaine de température de stabilité est compris entre ceux des smectiques D et A.

Le sens de torsion de huit phases smectiques I (sur les quatorze identifiées) a été déterminé.

c) *Amélioration des méthodes de détection des transitions de phase*

(J. BILLARD)

On mesure, en fonction de la température, la pression d'un petit échantillon enfermé dans une cellule. Cette méthode ne fait intervenir que des grandeurs intensives, la limite inférieure de la masse de l'échantillon ne dépend donc que de phénomènes parasites comme les variations du volume de l'enceinte. Un appareil a été construit sur ce principe. Il permet, avec des échantillons de 1 mg ou plus, de détecter les changements d'état même lorsqu'ils ne sont que du second ordre ou faiblement du premier ordre. L'effet photoacoustique n'a été que peu utilisé pour étudier les transitions de phase des mésogènes. Une étude préliminaire montre qu'il permet la mise en évidence de transitions même du second ordre ou faiblement du premier ordre avec des échantillons de 2 mg.

2) *Polymères mésomorphes*

a) *Phase nématique d'un copolyester*

(J. BILLARD)

Etude par microscopie optique, effets d'orientation sous champ et par traitement de surface.

b) *Polymères en milieu anisotrope*

(C. WEILL, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE)

Pour déterminer le couplage entre une chaîne flexible et un solvant anisotrope, on étudie l'effet de polymères solubilisés dans un nématique sur les propriétés élastiques (coefficients de Frank  $K$ ) et dynamiques (coefficient de viscosité de torsion  $\gamma_1$ ) du cristal liquide. Une étude en fonction de la concentration montre un changement de comportement, aussi bien sur  $K$  que sur  $\gamma_1$ , qui s'interprète comme le passage du régime dilué au semi-dilué. Par ailleurs, il apparaît, même à très faible concentration, un incrément de viscosité  $\Delta\gamma_1$ , qui varie avec le paramètre d'ordre et la longueur de la chaîne polymérique. Les résultats sont en accord avec un modèle hydrodynamique développé par F. Brochard, et qui implique une conformation anisotrope de la chaîne. Des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles ont démarré à Lure, en collaboration avec L. Auvray. Elles devraient mener à une détermination directe des dimensions caractéristiques des pelotes dans cette situation anisotrope.

c) *Propriétés viscoélastiques de polymères en peigne*

(P. FABRE, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE)

Nous avons, depuis trois ans, établi une coopération suivie avec H. Finkelmann (Université de Clausthal, R.F.A.), qui a « inventé » une classe de polymères mésomorphes : il s'agit de chaînes de polysiloxane, de longueur  $N$ , sur laquelle sont greffés des groupes mésogènes, par l'intermédiaire d'espacement, de longueur contrôlée  $n$ . Les propriétés physiques de ces systèmes sont encore peu connues. Nous avons mesuré les constantes élastiques et le coefficient de viscosité de torsion de ces matériaux, pour différentes longueurs de chaîne, et différentes valeurs de l'espacement. Les résultats montrent que les grandeurs statiques (élasticité de Frank) sont du même ordre de grandeur que dans les cristaux liquides conventionnels ; le rôle de la chaîne principale n'apparaît que dans une analyse plus fine de l'anisotropie des constantes de Frank. Par contre, la viscosité de torsion  $\gamma_1$  est considérablement augmentée et varie très rapidement avec la température. Bien que ce coefficient soit typique de l'état nématique (couplage visqueux entre le fluide et la rotation du directeur), il apparaît que son comportement est très proche de celui d'une viscosité de cisaillement usuelle dans les polymères fondus usuels (dépendance en masse du type Zimm, dépendance en température du type W.L.F.). On en conclut que, dans ces composés, la rotation de l'orientation nématique s'accompagne d'un mouvement d'ensemble de la chaîne principale.

d) *Processus de démixtion en phase nématique*

(C. CASAGRANDE, C. KNOBLER, M. VEYSSIE)

Une étude antérieure avait mis en évidence des séparations de phase nématique-nématique dans des solutions de polymères mésomorphes. Nous essayons d'étudier le processus et la cinétique de cette séparation de phase, assez inusuelle, au voisinage du point critique. Des résultats préliminaires sont encourageants mais une analyse quantitative nécessite la détermination précise de la température et de la concentration critique ; ce travail, fort long vu la lenteur des retours à l'équilibre, au voisinage du point critique, se termine actuellement.

#### IV. PHÉNOMÈNES DE MOUILLAGE

Il s'agit d'un thème nouveau, dans un domaine qui a une importance technologique considérable : peintures, adhésifs, cosmétiques, textiles, etc.

1) *Statique*

a) *Existence d'une transition de mouillage pour un solide en forme de cylindre fin*

(F. BROCHARD, J. JOUFFROY, P. LEVINSON)

*But* : problèmes de gels polymériques en fibre.

Discussion en champ moyen.

b) *Etude des films mouillants dans un capillaire fin*

(B. LEGAIT, P.G. DE GENNES)

*But* : interprétation d'expériences de Moldover et Gammon.

c) *Modèle pour l'hystérésis des angles de contact*

(J.F. JOANNY, P.G. DE GENNES)

Le modèle est basé sur des défauts dilués (rugosité ou composition chimique) et décrit l'ouvrage de la ligne de contact sur ces défauts. Une construction graphique simple détermine l'hystérésis pour un « profil de défaut » quelconque.

d) *Angle de contact des solutions sur support solide silané par une méthode optique nouvelle*

(D. AUSSERRE, M.A. GUEDEAU, D. MILES, F. RONDELEZ)

La technique de mesure des angles de contact sur des gouttes sessiles par réflexion d'un faisceau laser développée en 1981 a fait l'objet d'une demande de brevet auprès de l'A.N.V.A.R. L'utilisation de cette technique devrait permettre l'étude des phénomènes de mouillage, et peut-être permettre de vérifier les prédictions théoriques de P.G. de Gennes et de J.F. Joanny concernant la forme de gouttes mouillant parfaitement une surface.

Cette année a été consacrée à étudier la qualité des traitements de surface effectués sur des lames de silice et de « wefers » de silicium et, en particulier, une étude systématique des diverses méthodes de préparation :

- influence de la méthode de nettoyage (U.V. - O<sub>2</sub>, acides, bases) ;
- influence des divers réactifs (trichlorosilanes, monochlorosilanes, alcools pour estérification) ;
- différentes techniques de réactions (solution en phase vapeur).

En plus de l'étude de l'angle de contact obtenu avec de l'hexadécane

et du toluène, des mesures d'ellipsométrie ont été réalisées sur les surfaces traitées.

Des mesures de tension interfaciale solide-liquide avec des solutions de polymère (PS/toluène) en régime semi-dilué sur les lames traitées ont été entreprises afin de vérifier la dépendance de  $\gamma_{LS}$  avec la concentration en polymère. Les résultats expérimentaux donnent  $\gamma_{LS} \sim c^{1,4}$  (prévision théorique  $c^{1,5}$ ). Il apparaît aussi que  $\gamma_{LS}$  dépend de la masse moléculaire, ce que ne prévoit pas la théorie. Une des raisons de cette dépendance anormale serait un mauvais état de surface des lames, ce qui a motivé l'étude systématique effectuée cette année. Par la suite, après avoir mis au point les traitements de surface, nous continuerons l'étude de  $\gamma_{LS}$  des solutions de polymère. Nous projetons aussi d'étudier les effets d'hystérésis des angles de contact : mesure des angles d'avancée et de recul.

## 2) Dynamique de l'étalement

### a) Nature du film précurseur en régime stationnaire d'étalement

(P.G. DE GENNES, H. HERVET, J.F. JOANNY)

Le film a été observé depuis longtemps, mais il faut discriminer avec soin différentes situations physiques (effets van der Waals à longue portée, doubles couches, ...). Le cas de compétition avec la gravitation (paroi verticale) a été aussi analysé ainsi que certains régimes où la capillarité n'intervient plus.

### b) Cas particulier des films de polymères fondus

(F. BROCHARD, P.G. DE GENNES)

Ici, on trouve un « pied » macroscopique précédant la goutte en étalement. Notre interprétation est fondée sur une proposition antérieure : un liquide enchevêtré s'écoule près d'une paroi lisse avec *glissement*, ceci étant moins coûteux que de bloquer la vitesse à la paroi et de cisailer l'intérieur du liquide.

L'absence de distinction entre les cas (1) et (2) a paralysé les recherches théoriques pendant dix ans.

### c) Cas des superfluides : échange entre énergies capillaires et énergies cinétiques. Lois d'échelle pour l'étalement

(J.F. JOANNY)

PUBLICATIONS 1983-1984

I. Colloïdes

P.G. DE GENNES, *Theory of slow biphasic flows in porous media (Physico Chemical Hydrodynamics, 4, 175, 1983).*

P.G. DE GENNES, *Hydrodynamic dispersion in unsaturated porous media (J. Fluid Mech., 136, 189, 1983).*

F. BROCHARD, P.G. DE GENNES, *Phase transitions of binary mixtures in random media (J. Physique-Lettres, 44, 785, 1983).*

F. BROCHARD, P.G. DE GENNES, *Transitions de phase en présence de perturbations spatialement périodiques (C.R.A.S., 297, 223, 1983).*

R. OBER, L. PAZ, C. TAUPIN, P. PINCUS et S. BOILEAU, *Study of the surface tension of polymer solutions : theory and experiments : good solvent conditions (Macromolecules, 16, 50, 1983).*

C. TAUPIN, M. DVOLAITZKY and R. OBER, *Structure of microemulsions : role of the interfacial flexibility (Il Nuovo Cimento, D, 3, 62, 1984).*

C. TAUPIN, *New ideas for microemulsion structure, in : « Physics of amphiphiles » (Ed. by V. de Giorgio & M. Corti, North Holland, 1984).*

L. AUVRAY, J.P. COTTON, R. OBER et C. TAUPIN, *Concentrated Winsor microemulsions : a S.A.X.S. study (Journal de Physique, 45, 913, 1984).*

R. VILANOVE, H. HERVET, H. GRULER et F. RONDELEZ, *Photochromism of monolayers of poly(methylmethacrylate) having spirobenzopyran side groups (Macromolecules, 16, 825, 1983).*

K. MIYANO et M. VEYSSIE, *Observation of gelation process in two dimensions (Phys. Rev. Let., 52, 1318, 1984).*

II. Polymères

P.G. DE GENNES, *Some neutron experiments on flexible polymers (Physica, 120 B, 407, 1983).*

P.G. DE GENNES, *Diffusion controled reactions in polymer melts (Radiation Physics Chemistry, 22, 193, 1983).*

P.G. DE GENNES, *Mobilité électrophorétique de grains avec polymères adsorbés (C.R.A.S., 297, 883, 1983).*

G. GUILLOT, L. LEGER, F. RONDELEZ, *Diffusion et écoulement de chaînes*

*de polymère flexibles dans des milieux poreux modèles* (compte rendu du Colloque Interactions Solides-Liquides dans les Milieux Poreux, Nancy, 1984).

P. VIDA KOVIC et F. RONDELEZ, *Temperature dependence of the hydrodynamic radius of flexible coils in solution. III : the coil → globule transition* (*Macromolecules*, 17, 418, 1984).

### III. Cristaux liquides

A.M. LEVELUT, C. GERMAIN, P. KELLER, L. LIEBERT, J. BILLARD, *Two new mesophases in a chiral compound* (*J. de Phys.*, 44, 623, 1983).

A.M. GODQUIN-GIROUD, J. BILLARD, *Thermotropic transition metal complexes discogens and their smectogenic intermediates* (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 97, 287, 1983).

J.M. BUISINE, B. SOULESTIN, J. BILLARD, *The metabolemeter II Detection of mesogenic polymorphism under pressure using small quantities* (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 97, 397, 1983).

C. NOEL, C. FRIEDRICH, F. LAUPRETRE, J. BILLARD, L. BOSIO, C. STRAZIELLE, *Polymers with mesogenic elements in the main chain : a nematic aromatic copolyester* (*Polymer*, 25, 263, 1984).

G. LOUIS, P. PERETTI, J. BILLARD, *Détection photoacoustique des transitions de phase d'un mésogène* (*C.R.A.S.*, 298, 435, 1984).

P. MARTINOTY, A. DUBAULT, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE, *Flexible polymers in a nematic medium : ultrasonic measurements* (*J. Phys. Let.*, 44, 935, 1983).

### IV. Phénomènes de mouillage

P.G. DE GENNES, *Effet des forces à longue portée sur les transitions de mouillage* (*C.R.A.S.*, 297, 9, 1983).

P.G. DE GENNES, *Dynamique d'étalement d'une goutte* (*C.R.A.S.*, 298, 111, 1984).

P.G. DE GENNES, *Comment s'étaile une goutte ?* (*Pour la Science*, 79, 88, 1984).

P.G. DE GENNES, *Film mouillant en ascension verticale* (*C.R.A.S.*, 298, 439, 1984).

P.G. DE GENNES, *Lois d'étalement pour des gouttes microscopiques* (*C.R.A.S.*, 298, 475, 1984).

S. LEIBLER, J.F. JOANNY, *Le mouillage* (*Bulletin de la S.F.P.*, 1984).

MISSIONS ET CONFÉRENCES 1983-1984

P.G. DE GENNES, « Percolation, problème de la fourmi, et effets de champ sur les supraconducteurs granulaires » (deux cours à l'Ecole des Arcs, juin 1983).

— « Reptation et nœuds serrés » (exposé au colloque D.S.M. sur la physique des polymères, juin 1983).

— « Lois d'échelle statiques et dynamiques en physique des polymères flexibles » (cours à l'Ecole d'Eté de Varenna, juillet 1983).

— « Les problèmes de l'adhésion » (trois cours à l'Ecole de Physique des Surfaces, Pise, septembre 1983).

— « Transitions de connectivité » (symposium ibérique, Lisbonne, septembre 1983).

— « Tight knots » (colloque de Mécanique Statistique, Boston, octobre 1983).

— « Tight knots » (exposé au département Polymères, Université du Massachusetts, Amherst, octobre 1983).

— « Biphasic flows in porous media » (colloque Schlumberger, Ridgefield, octobre 1983).

— « Les cristaux liquides » (exposé à l'Académie de Lyon, décembre 1983).

— « Physique des milieux poreux » (exposé au laboratoire central des Ponts et Chaussées, janvier 1984).

— « Dynamics of wetting » (a) colloque de Pakatoa, Nouvelle-Zélande, b) centre australien sur les colloïdes (Canberra), février 1984).

— « La dynamique du mouillage » (I.B.M. Zurich, mars 1984).

— « 50 ans de statistique des chaînes flexibles » (symposium Werner Kuhn, Bâle, mars 1984).

C. TAUPIN, Conférence invitée à la Gordon Conference, « Physics and chemistry of liquids » (Plymouth NH, U.S.A., août 1983).

— International Workshop on Microemulsions, Lund, « The structure of microemulsions » (Conférence invitée, juin 1984).

— Institute of Physics, Université d'Oslo, deux conférences, « Microémulsions » (février 1983).

— Deux conférences à l'Ecole d'Eté Enrico Fermi à Varenna (Italie), « Structural investigations of microemulsions » (juillet 1983).

— Kodak, Rochester, New York, U.S.A., « Les microémulsions » (août 1983).

— Exxon, Linden, New Jersey, U.S.A., « Propriétés du film interfacial de microémulsions » (août 1983).

L. AUVRAY, R. OBER, C. TAUPIN, Workshop on Microemulsion, Lund, « Structure of concentrated Winsor microemulsions » (juin 1984).

— 5° Symposium International sur les Surfactants en Solution, Bordeaux, « Structure of concentrated Winsor microemulsions » (juillet 1984).

— Congrès de la Société Française de Physique, Grenoble, « Etude des microémulsions concentrées par diffusion centrale des rayons X » (septembre 1983).

— Symposium on « Small Angle Scattering and Related Methods », Hambourg, « Small angle scattering by concentrated microemulsions » (août 1984).

L. AUVRAY, série de quatre conférences au Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, Paris, « Physique des tensioactifs et des microémulsions » (février-mars 1983).

— Exxon Research and Engineering Company, Watfield, New Jersey, U.S.A., « Structure des microémulsions de Winsor » (août 1983).

— Workshop Colloidal Crystals, Les Houches (France), conférence sur « La structure des microémulsions, expériences de rayons X et neutrons » (février 1984).

J.M. DI MEGLIO, International Workshop on Microemulsions, Lund, « Flexibility and curvature in surfactant films », communication orale (juin 1984).

— 5° Symposium International sur les surfactants en Solution, Bordeaux, « Flexibility and curvature in surfactant films », communication orale (juillet 1984).

J.M. DI MEGLIO, M. ALLAIN, 10th International Liquid Crystal Conference, York (Grande-Bretagne), « A pretransitional effect : defects in lamellar phases of lyotropic (non ionic) surfactants », communication orale (juillet 1984).

J.M. DI MEGLIO, R. OBER, C. TAUPIN, P. PINCUS, S. BOILEAU, Poster au Congrès de la S.F.P., Grenoble, « Etude de la tension superficielle de solutions de polymères : théorie et expériences en solvant Theta » (septembre 1983).

J.M. DI MEGLIO, M. DVOLAITZKY, C. TAUPIN, Poster au Congrès de la S.F.P., Grenoble, « Courbure de films d'amphiphile à une interface liquide-liquide » (septembre 1983).

A. DE FONTANGES, F. BONTE, C. TAUPIN, R. OBER, Physico-chimie des colloïdes et interfaces : Biotechnologies et Médicaments, Ministère de l'Industrie et de la Recherche, Paris, « Pressure-area curves of phospholipidic monolayers in relation to the pulmonary surfactant » (septembre 1983).

L. LEGER, 13<sup>e</sup> Colloque national du G.F.P., conférence invitée au pré-colloque, Strasbourg, « Théories moléculaires de la visco-élasticité et reptation » (novembre 1983).

— Séminaire, Laboratoire P.C.S.M., E.S.P.C.I., Paris, « Autodiffusion et dynamique des chaînes enchevêtrées » (janvier 1984).

— Communication à la table ronde sur la Rhéologie des polymères utilisés en récupération assistée du pétrole, Moissac, « Propriétés dynamiques de solutions aqueuses de polyacrylamide : mesure du coefficient d'autodiffusion des chaînes » (mai 1984).

L. LEGER, H. HERVET, J. DAVOUST, Communication affichée à la réunion internationale de la Société de Chimie Physique sur la Physico-chimie des colloïdes et interfaces, biotechnologie et médicaments, Paris, « Fringe pattern photobleaching : a new method to measure mass transport coefficient » (septembre 1983).

R. GUILLOT, L. LEGER, F. RONDELEZ, Colloque Interactions solides-liquides dans les milieux poreux, Nancy, « Diffusion et écoulement de chaînes de polymère flexibles dans des milieux poreux modèles » (février 1984).

— Communication à la table ronde sur la rhéologie des polymères utilisés en récupération assistée du pétrole, Moissac, « Diffusion et écoulement de chaînes de polymère flexibles à travers des membranes poreuses modèles » (mai 1984).

— Communication affichée, 27th Symposium on Macromolecules : Physical optics of dynamic phenomena in macromolecular systems, Prague, « Diffusion and flow of large flexible macromolecules through model porous membranes » (juillet 1984).

— Communication affichée, Colloque C de la S.F.P., Grenoble, « Diffusion et écoulement de chaînes de polymères flexibles dans des milieux poreux modèles » (septembre 1983).

H. HERVET, D. AUSSERRE et F. RONDELEZ, Conférence invitée, 21th Tutzing Symposium der Dechema, Tutzing (R.D.A.), « Polymers at liquid-solid interfaces : adsorption and depletion case » (1984).

H. HERVET, U.S. France joint seminar on the Physics and Chemistry of Gelation, Conférence invitée, Sophia Antipolis (France), « Motion of D.N.A. fragments through agarose gels » (1984).

D. AUSSERRE, H. HERVET et F. RONDELEZ, Colloque bilan sur les Interactions solide-liquide dans les milieux poreux, Nancy, « Polymères aux interfaces : étude par une technique d'onde évanescente » (1984).

— Congrès de la Société Française de Physique, Grenoble, « Polymères aux interfaces : conformation et dynamique par les techniques d'ondes évanescentes » (1983).

C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE, C. WEILL, H. FINKELMANN, A.C.S. Meeting, Washington, U.S.A., « Some physical properties of side chain mesomorphic polymers in nematic phase (melt and solutions) » (1983).

C. CASAGRANDE, P. FABRE, M. VEYSSIE, C. WEILL, 4th European winter conference in liquid crystals, Bovec, « Viscoelastic properties of side chain mesomorphic polymers » (1984).

M. VEYSSIE, Journées d'étude sur les Polymères mésomorphes, Bordeaux, « Polymères et cristaux liquides » (1983).

M.F. MILLET, H. HERVET, L. LEGER, Communication affichée, 27th Symposium on macromolecules : Physical optics of dynamic phenomena in macromolecular systems, Prague, « Dynamic properties of entangled polymer solutions by forced rayleigh light scattering » (juillet 1984).

F. RONDELEZ, D. AUSSERRE et H. HERVET, R.C.P. Polymères hydrosolubles, Paris, « Interactions xanthane-verre : un cas réversible » (1983).

R. VILANOVE, H. HERVET et F. RONDELEZ, Congrès de la Société Française de Physique, Grenoble, « Propriétés interfaciales de films polymériques photochromes » (1983).

F. BROCHARD, Gordon conference on polymers, Santa Barbara, U.S.A., « Polymers dissolution » (janvier 1983).

— Congrès franco-israélien, Paris, communication sur « la diffusion mutuelle d'un mélange de deux liquides polymériques » (mars 1983).

— Congrès du G.F.P., Strasbourg (France), communication « Fluctuations critiques d'un mélange binaire en présence d'un gel » (novembre 1983).

— « Diffusion des polymères », conférence, Cavendish Laboratory, Cambridge (avril 1984).

J.F. JOANNY, Aussois (France), « Introduction aux polymères » (1983).

— Orsay (France), « Hystérésis des angles de contact » (1984).

C. WEILL, C.R.M., Strasbourg (France), « Propriétés des solutions de polymères nématiques » (1984).

#### SÉMINAIRES

W. BROWN (Université d'Uppsala, Suède), *Size and shape of non ionic amphiphile micelles in dilute solution* (12 septembre 1983).

A. PARSEGHIAN (National Institute of Health, Bethesda, U.S.A.), *Direct measurements of forces between polyelectrolytes* (29 septembre 1983).

K. KREMER (Jülich, R.F.A.), *Recent work on polymer adsorption at interfaces at Jülich* (30 septembre 1983).

Pr. SZEKRENYESI (Université Technique de Budapest, Hongrie), *La tension de vapeur d'un liquide à surface courbée* (5 octobre 1983).

M. VEYSSIE et C. NOËL (Collège de France et Ecole supérieure de Physique et Chimie, Paris), *Les polymères cristaux liquides thermotropes* (13 octobre 1983).

M. FITCH (Johnson Wax, U.S.A.), *Dynamic mechanical properties of polymer monolayers at liquid interfaces* (20 octobre 1983).

C. SANDROFF (Exxon Research and Engineering Company, Linden, New Jersey, U.S.A.), *Molecules at complex interfaces* (21 octobre 1983).

J. WHEELER (Collège de France, Paris et Université de Californie, La Jolla, U.S.A.), *From brimstone to lodestone. Polymerization of sulfur as a magnetic critical point* (28 octobre 1983).

C. KNOBLER (Collège de France, Paris et Université de Californie, Los Angeles, U.S.A.), *Nucleation and growth of droplets near the critical point of a binary mixture* (4 novembre 1983).

Y. COUDERC (Physique des Solides, Ecole Normale Supérieure, Paris), *Caractéristiques bidimensionnelles de l'hydrodynamique dans les membranes de savon* (18 novembre 1983).

H. REHAGE (Collège de France, Paris et Université de Bayreuth, R.F.A.), *Shear induced phase transitions in highly dilute aqueous detergent solutions* (25 novembre 1983).

D. BEYSSENS (C.E.A. Orme des Merisiers), *Décomposition spinodale périodique de fluides critiques sous cisaillement* (2 décembre 1983).

D.W. POHL (I.B.M. Zürich, Suisse), *Fluid mixtures in capillaries and gels : experiments and considerations on wetting and phase separation* (9 décembre 1983).

J.P. MONFORT (Université de Pau), *Effet de relâchement des contraintes sur la dynamique des polymères linéaires enchevêtrés* (16 décembre 1983).

S. ALEXANDER (Université de Jérusalem, Israël), *Mechanical properties of fractals* (5 janvier 1984).

J. BASTIDE (Centre de Recherche sur les Macromolécules, Strasbourg), *Etude par diffusion de neutrons de la conformation des chaînes dans les gels et les caoutchoucs* (6 janvier 1984).

B. DELOCHE (Physique des Solides, Orsay), *Ordre orientationnel dans les caoutchoucs sous contrainte uniaxiale : étude par résonance magnétique du deutérium* (20 janvier 1984).

S. FENEUILLE (Lafarge Coppée Recherche, Paris), *Les matériaux de construction vus comme des milieux macroscopiques aléatoires : porosité, conductivité thermique, résistance* (27 janvier 1984).

S. FAUVE (Ecole Normale, Paris), *Systèmes dynamiques et transition vers la turbulence* (3 février 1984).

D. SENATRA (Université de Florence, Italie), *Thermodynamic and dielectric properties of water/oil microemulsions* (9 février 1984).

P. CHAIKIN (Université de Pennsylvanie, U.S.A.), *Wigner crystals liquids and glasses from polyballs* (27 février 1984).

P.E. WOLF (Ecole Normale, Paris), *Quelques propriétés de la surface des cristaux d'hélium* (2 mars 1984).

S. LEIBLER (C.E.N. Saclay), *Transition spéciale : prévisions théoriques et possibilités d'observation expérimentale* (9 mars 1984).

J. MAHER (Université de Pittsburgh, U.S.A.), *The effect of turbulence on binary liquid critical phenomena* (12 mars 1984).

G. MARET (Institut Max-Planck, R.F.A.), *Transition nématique isotrope et orientation magnétique de polymères mésogènes* (16 mars 1984).

J. MAHER (Université de Pittsburgh, U.S.A.), *Phase separation in a binary liquid gel* (23 mars 1984).

T. WITTEN (Exxon Research and Engineering Company, Linden, New Jersey, U.S.A.), *Agrégation à grande dimension* (20 avril 1984).

A. LE MEHAUTE (C.G.E. Marcoussis), *Stockage d'énergie et structures fractales* (4 mai 1984).

R.P. WOOL (Université de Milan, Italie), *Reptation and crack healing* (25 mai 1984).

D. NELSON (Université de Harvard, U.S.A.), *The structure and statistical mechanics of glass* (19 juin 1984).

R.D. NEUMAN (Université de Minnesota, U.S.A.), *Surface diffusion in myristic acid monolayers* (4 juillet 1984).