

## Physique de la matière condensée

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

### A. Cours « Polymères aux interfaces »

Ce cours a été stimulé par la parution récente du livre de G.H. NAPPER « Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions ». NAPPER donne un résumé lucide des données actuelles sur les interactions entre grains recouverts de polymères adsorbés ou greffés. Mais son livre fait aussi sentir le besoin d'une conceptualisation théorique, que nous avons essayé de fournir, en regroupant certains résultats anciens et quelques idées récentes.

1) Pour les polymères greffés, il y a deux régimes : celui dit des « champignons » où les chaînes greffées ne se recouvrent pas, et celui dit des « brosses » où elles se recouvrent fortement. Le régime « champignons » est le plus facile à obtenir par des moyens chimiques usuels. Mais le régime « brosses » est plus intéressant : nous avons discuté quelques procédés d'obtention, notamment en écrantant les interactions répulsives entre chaînes par des chaînes mobiles (non réactives).

2) Pour les polymères adsorbés, on a encore une situation un peu polémique entre les théoriciens utilisant des méthodes de champ moyen (assez incorrectes pour une couche presque bidimensionnelle mais permettant des calculs numériques détaillés) et les méthodes d'échelle (donnant une meilleure vision d'ensemble, mais incapables de prévoir des coefficients numériques). Une revue expérimentale excellente de COHEN-STUART, COSGROVE et VINCENT nous a permis de faire un point actuel sur ces questions. Il y a peut-être maintenant une certaine réconciliation entre les mesures ellipsométriques et hydrodynamiques (qui mesurent chacune une épaisseur effective très différente). En outre, nous avons enfin des données aux neutrons (sur des chaînes suffisamment longues) établies par le groupe de Saclay en 1986 : il y a maintenant plusieurs preuves indépendantes de l'existence de *structures self similaires* à profil spatial  $\phi(z)$  décroissant lentement ( $\phi \sim z^{-4/3}$ ).

3) Un aspect tout nouveau est celui de la *cinétique des échanges* entre polymère adsorbé et polymère libre. Des expériences du groupe Varoqui à Strasbourg, avec des chaînes tritiées, ont fait apparaître une cinétique d'échange qui est relativement rapide (quelques heures) mais qui devient infiniment lente quand la concentration en solution tend vers zéro. Nous avons pu expliquer ces propriétés en deux étapes :

a) contrairement à une conviction répandue, la barrière pour l'entrée ou la sortie d'une chaîne de  $N$  monomères n'introduit pas de facteur du type  $e^{-kN}$ , mais seulement un facteur bien moins réducteur ( $\sim N^{-0.3}$ ). L'étude de ces barrières se fait en utilisant l'analogie (due à Edwards) entre chaînes et trajectoires d'une particule quantique : on est ramené à un problème *d'effet tunnel* un peu semblable à celui de la désintégration  $\alpha$  des noyaux ;

b) en écrivant le bilan des échanges, on voit que l'énergie libre croît très vite dès que l'on quitte la concentration optimum en surface : donc une chaîne ne peut sortir que si une autre rentre, ce qui explique la loi observée par VAROQUI.

Dans l'ensemble, ce cours a permis des discussions utiles, impliquant

- a) nos groupes du Collège qui étudient les interfaces par des méthodes d'ondes évanescentes (E.W.I.F.) ;
- b) un visiteur spécialiste de l'adsorption (M. COHEN-STUART) ;
- c) des expérimentateurs du neutron (L. AUVRAY, T. COSGROVE) ;
- d) certaines équipes intéressées à la stabilité des colloïdes.

#### B. Cours « *Interfaces solides/fluides* » (Strasbourg C.R.M.)

Ce cours a repris une discussion générale du mouillage (énergies interfaciales, paramètre d'étalement) en l'appliquant au cas de *surfaces traitées par des polymères* : le paramètre  $S$  est fortement modifié par l'addition d'homopolymères greffés, ou adsorbés, ou de copolymères avec une « ancre » insoluble et une bouée soluble : le calcul détaillé de ces effets a été effectué récemment par A. HALPERIN. On a aussi évoqué l'étalement de gouttes de *polymères en solution*, quand les interfaces sont tous non absorbants : il y a alors une stabilisation partielle des films liquides par le polymère (étudiée en détail par M. BOUDOSSIER) qui peut conduire à des situations pratiques intéressantes. Enfin, on a discuté (comme jadis à Paris) le glissement anormal d'un polymère *fondus* sur certaines parois solides, et ses conséquences attendues en étalement.

Ce cours a permis de resserrer les contacts entre les groupes très variés du Centre de Recherches sur les Macromolécules et certains groupes de la région parisienne (industriels et universitaires).

ACTIVITÉ DU LABORATOIRE EN 1985-1986

I. COLLOÏDES

A. SYSTÈMES DISPERSÉS

1) *Etude des propriétés du film interfacial dans les émulsions de silicones*

(A. MESSIER, R. OBER, C. TAUPIN)

Dans le but de mieux comprendre l'émulsification de mélanges eau-silicone, une étude des propriétés du film interfacial entre l'eau et l'huile silicone a été entreprise. Nous avons montré que des phases lamellaires (eau-tensioactif non ionique) pouvaient être gonflées par des huiles silicones à la suite d'une agitation modérée. La structure d'une phase lamellaire gonflée par des huiles silicones de différentes masses moléculaires a été suivie par la diffraction des rayons X. Pour les faibles masses moléculaires des silicones, toute l'huile s'incorpore dans les lamelles jusqu'à une limite où la structure lamellaire est détruite pour donner une structure de type liquide. Pour les masses moléculaires élevées, l'huile ne s'incorpore pas dans les lamelles. La taille des domaines lamellaires diminue avec l'addition d'huile. Les observations au microscope confirment les résultats obtenus avec les rayons X.

L'état local du film interfacial a été étudié par des mesures de la résonance paramagnétique électronique de marqueurs de spin. Le paramètre d'ordre S3 qui est d'autant plus grand que le film est mieux organisé, varie peu suivant les différents systèmes lors du gonflement. Ce paramètre d'ordre est plus petit pour les polydiméthylsilanols que pour les polydiméthylsiloxanes, les premiers désorganisant les structures de manière plus importante.

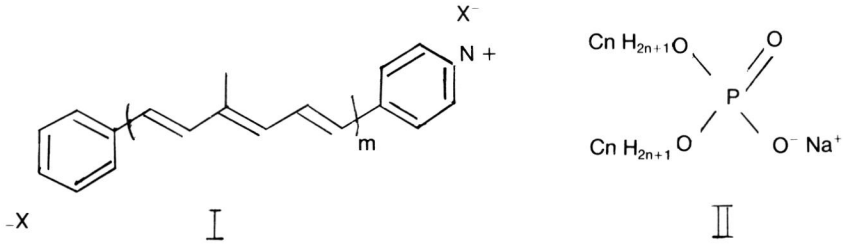
Les spectres montrent aussi l'existence de zones très courbées qui ont été interprétées comme des défauts, leur nombre augmentant au fur et à mesure que la phase gonflée s'enrichissait en huile.

2) *Incorporation de « caroviologènes » dans des vésicules de tensioactifs synthétiques*

(M. DVOLAITZKY en collaboration avec M. BLANCHARD)

Ce travail réalisé avec le laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires du Collège de France dirigé par le Professeur J.M. LEHN, concerne l'inclusion dans des membranes bicouches, de molécules capables de rendre la membrane perméable aux électrons, en jouant le rôle de fil moléculaire conducteur.

Ces molécules doivent répondre à trois exigences : 1) posséder une chaîne centrale lipophile conduisant les électrons, 2) comporter des extrémités hydro-solubles et électroactives permettant l'échange réversible des électrons de part et d'autre de la membrane, 3) être de longueur suffisante pour traverser la membrane lipidique. Dans cette optique, M. BLANCHARD a synthétisé des composés de type I, de longueurs différentes qui réunissent les caractéristiques structurales des caroténoïdes et des viologènes et ont donc été désignés sous le terme de caroviologènes :



Leur incorporation dans des bicouches membranaires de vésicules formées à partir de tensioactifs synthétiques, des phosphates à deux chaînes de type II ( $n = 12, 13, 14$ ) a été étudiée. Par une étude des spectres d'absorption dans le visible, en fonction de la température, il a été montré que seuls les caroviologènes de longueur suffisante sont incorporés *dans* la membrane, et qu'ils se comportent alors comme de bonnes sondes du film interfacial, révélant la température de transition gel  $\rightarrow$  cristal liquide.

Ces résultats représentent les deux premiers stades de la conception d'un fil moléculaire fonctionnel : le stade suivant consiste à tester son aptitude à conduire les électrons fournis par une phase réductrice située à l'extérieur des vésicules et à les délivrer à une phase oxydante localisée dans la phase aqueuse interne, à travers la barrière membranaire.

Quelques essais préliminaires ont été effectués en incluant dans la phase aqueuse interne, comme oxydant, un radical nitroxyde soluble dans l'eau, dont la réduction peut être suivie par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.).

Cette inclusion a déjà permis de mesurer le volume interne des vésicules, ce qui donne accès à la surface par tête polaire, connaissant le rayon des vésicules qui a été mesuré par microscopie électronique et diffusion de la lumière.

## B. MONOCOUCHE À L'INTERFACE EAU-AIR

1) Détermination de l'exposant  $\nu_2$  (dimensionnalité  $d = 2$  et à la température  $\Theta$ )

(R. VILANOVE, F. RONDELEZ, D. POUPINET)

Le problème de la valeur exacte de l'exposant  $\nu_2$  étant toujours ouvert théoriquement ( $0,505 < \nu_2 < 0,75$ ), sa détermination expérimentale a été entreprise. La valeur 0,57 mesurée en régime semi-dilué étant imprécise, une cuve de Langmuir performante a été construite. Cette nouvelle cuve devrait permettre de travailler en régime dilué où les pressions sont très basses ( $< 1\ 000\ \mu\text{N/m}$ ) et déterminer  $\nu_2$  de façon plus précise.

2) *Observation de la transition liquide-gaz par fluorescence*

(D. BROSETA, C. KNOBLER, F. RONDELEZ, B. MOORE)

La visualisation de la transition liquide-gaz a permis d'observer la cinétique de croissance d'îlots liquides dans la phase gazeuse. Cette croissance se fait par coalescence des petites gouttes avec les grosses. La variation du rayon  $R$  des gouttes avec le temps  $t$  ( $R \propto t^{1/22}$ ) suggère une analogie avec la croissance de joints de grains bidimensionnels.

## II. POLYMÈRES

### A. DYNAMIQUE DES POLYMÈRES

1. *Etudes théoriques*

a) *Interdiffusion*

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

Enfin, après quatre ans d'effort, nous sommes parvenus à comprendre certains régimes observés à Cornell, où des chaînes relativement courtes gonflent des chaînes longues.

b) *Réduction de traînée*

(M. TABOR, P.G. DE GENNES)

Un additif polymère de haute masse permet de réduire nettement les pertes en écoulement turbulent. L'interprétation traditionnelle (LUMLEY) était fondée sur une renormalisation des viscosités. Notre description, elle, décrit le comportement des chaînes à haute fréquence comme *élastique*, et fait apparaître des lois assez différentes.

## 2. Etude expérimentale des propriétés dynamiques des polymères à trois dimensions

Plusieurs systèmes ont été étudiés, par diffusion Rayleigh forcée de la lumière ou recouvrement de fluorescence après photolyse.

### a) Chaînes linéaires flexibles en solvant $\Theta$ (polystyrène/cyclopentane)

(L. LEGER)

Nous avons montré que :

i) le coefficient d'autodiffusion suit une loi d'échelle simple,  $D_S/D_O \sim (c/c^*)^{-3}$ , avec  $D_O$  coefficient de diffusion à dilution infinie, et  $c^*$  concentration de premier recouvrement, résultat non évident puisque plusieurs longueurs caractéristiques apparaissent en solvant  $\Theta$  et que d'autres grandeurs dynamiques ne suivent pas de loi d'échelle ;

ii) les effets de renouvellement du tube disparaissent plus vite qu'en bon solvant lorsque la concentration augmente, et sont toujours pilotés par le nombre d'enchevêtrements le long de la chaîne test.

### b) Chaînes linéaires flexibles incluses dans des gels chimiques (polystyrène, polystyrène-divinylbenzène, disulfure de carbone)

(M.F. MARMONIER, L. LEGER)

En collaboration avec J.M. WIDMAIER de l'E.A.H.P., Strasbourg, nous avons commencé l'étude du coefficient d'autodiffusion de chaînes linéaires marquées incluses dans des gels de masse moléculaire entre points de réticulation  $M_c$  variant entre 5 000 et 50 000, et gonflés à l'équilibre. Les inhomogénéités des gels actuellement obtenus rendent l'interprétation des résultats délicate, et des améliorations au niveau de la chimie sont en cours de réalisation.

### c) Chaînes linéaires semi-flexibles (xanthane/eau salée)

(P. AUROY, H. HERVET, L. LEGER)

La dépendance en concentration de  $D_S$  est différente du cas des chaînes flexibles : un nouveau régime apparaît lorsque la distance entre points d'enchevêtrements le long de la chaîne test devient comparable à la longueur de persistance des chaînes.

## 3) Polymères en situation confinée

(G. GUILLOT, L. LEGER, F. RONDELEZ)

Le transport de chaînes flexibles (rayon dynamique =  $R_H$ ) à travers des membranes poreuses modèles (pores cylindriques calibrés de rayon  $R_p$ ) a été étudié et modélisé.

• *En diffusion passive* : (transport des chaînes à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de pression osmotique, sans-flux de solvant). Le coefficient de diffusion effectif à travers la membrane,  $D_{\text{eff}}$ , est le produit d'un terme statique, probabilité pour une chaîne d'entrer dans le pore, par un terme dynamique, coefficient de diffusion dans le pore. Dans toute la gamme de concentrations explorées, c'est le premier terme qui est limitant. Pour une solution diluée à l'extérieur du pore, il n'est fonction que de  $R_H/R_p$  et devient très petit pour  $R_H/R_p \sim 1$ . Pour une solution semi-diluée à l'extérieur du pore, il croît de façon exponentielle avec la concentration, la barrière du potentiel d'origine entropique à l'entrée du pore étant fortement abaissée par le préconfinement des chaînes dans la solution. L'efficacité du transport est alors notablement augmentée. Le cas des solutions mixtes, mélanges de chaînes de longueurs différentes, a été étudié en détail.

• *En présence d'écoulement de solvant* : un seuil en débit a été mis en évidence, au-delà duquel des chaînes nettement plus grandes que le pore sont suffisamment déformées par le gradient élongationnel à l'entrée du pore pour traverser la membrane.

## B. POLYMÈRES AUX INTERFACES

### 1) *Etude théorique des couches adsorbées aux interfaces*

— Cinétique de l'échange polymère libre/polymère adsorbé. Interprétation d'expériences récentes de VAROQUI et al. (P.G. DE GENNES).

— Théorie de la diffusion des neutrons par les couches adsorbées : L. AUVRAY a noté le rôle possible des fluctuations de la couche. L'application de son idée aux couches self-similaires permet de classer les contributions à la diffusion (L. AUVRAY, P.G. DE GENNES). Des expériences (AUVRAY-COTTON) viennent d'être faites sur des chaînes très longues, et semblent confirmer les lois d'échelle.

— Modes de respiration d'une couche adsorbée (P.G. DE GENNES).

— Réflexions sur les polymères conducteurs en solution (P.G. DE GENNES). Rôle de la conductivité le long d'une chaîne et des sauts entre chaînes, effets spéciaux près des électrodes.

### 2) *Etude expérimentale des couches de déplétion sur des parois solides par la technique de fluorescence induite par une onde évanescente sous écoulement hydrodynamique*

(J. EDWARDS, H. HERVET, I. CAUCHETEU)

L'étude du profil de concentration de solutions aqueuses de xanthane, marqué avec de la fluoescéine, près d'une paroi de silice a été poursuivie. La

technique utilisée est la fluorescence induite par une onde évanescence qui permet de sonder des épaisseurs allant de 700 Å à 5 μ.

Les mesures de l'épaisseur de la couche de déplétion  $\xi$  ont été effectuées en présence d'un écoulement hydrodynamique. Nous avons observé :

a) En régime dilué,  $\xi$  est constant si le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est inférieur à  $100 \text{ s}^{-1}$ . Pour des valeurs de  $\dot{\gamma}$  supérieures à  $100 \text{ s}^{-1}$ ,  $\xi$  augmente avec  $\dot{\gamma}$ . Ce seuil correspond au moment où le taux de cisaillement est de l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion rotationnel.

b) En régime semi-dilué, dans la gamme de  $\dot{\gamma}$  étudiée,  $\xi$  est indépendant de  $\dot{\gamma}$ .

### 3) Tension superficielle de solutions de polymères

(R. OBER, A. MESSIER, J.M. DI MEGLIO, C. TAUPIN, L. LEGER)

Nous étudions des couples de polymère-solvant candidats à la transition spéciale : passage d'un comportement attractif où le polymère s'adsorbe à la surface à un comportement répulsif où on a formation d'une couche de déplétion. Lors de cette transition, la tension superficielle devrait montrer un comportement particulier. Après avoir étudié le couple P.D.M.S.-hexane, nous finissons l'étude du P.D.M.S.-heptane qui paraît être le bon système.

Par ailleurs, à l'occasion d'un séjour de quatre mois à U.C.L.A., L. LEGER a utilisé une expérience de diffusion de lumière par les ondes capillaires pour caractériser deux interfaces répulsives pour le polymère :

- interface solution/air du polystyrène dans le toluène ;
- interface solution/perfluorocyclohexane.

Le caractère répulsif de ces deux interfaces a été bien confirmé. La dynamique des ondes capillaires dépend de l'ensemble des propriétés viscoélastiques de la solution. Les relations de dispersions sont complexes, et le dépouillement des résultats en cours.

## III. CRISTAUX LIQUIDES

### A. SUBSTANCES MÉSOGÈNES ET PHASES MÉSOMORPHES

(J. BILLARD et collaborations extérieures)

#### 1) Changements de phase

— Utilisation du métabolomètre précédemment conçu et construit pour l'établissement de diagramme de phase.

— application de l'effet photoacoustique à la détection de changement de phase.



## 2) *Mésophases calamitiques*

— Identification des mésophases de 11 produits qui présentent, entre autres, une phase smectique C chirale ; détermination du sens de torsion. Définition de mélanges binaires sans torsion spontanée à la température de l'emploi.

— mise en évidence de miscibilité entre mésophase thermotrope et mésophases lyotrope (diéthylène glycol, eau, nématique thermotrope).

## 3) *Mésophases discotiques*

— Obtention de nouveaux matériaux : discophase de type C dans la série des hexaesters de rufigallol ; discophases fluides (type D<sub>F</sub>), mélange torsadé.

— mise en évidence d'une stratification dans les discotiques columnaires.

## 4) *Mésophases pyramidiques*

— Obtention de mésophases nouvelles par un type nouveau de molécules.

# B. POLYMÈRES MÉSOMORPHES

## 1. *Diagrammes de phase*

(C. CASAGRANDE, M.A. GUEDEAU, M. VEYSSIE)

Nous avons précédemment montré que des solutions binaires de polymères mésomorphes en peigne (P) dans un cristal liquide conventionnel (M) peuvent présenter une démixtion marquée en phase nématique. En essayant de déterminer, par plusieurs méthodes, le point critique correspondant, nous avons mis en évidence des effets qui ne peuvent s'interpréter que si les polymères présentent une distribution de longueur non négligeable : le point critique ne coïncide pas avec le sommet de la courbe de trouble ; il y a des courbes de coexistence différentes pour différentes concentrations initiales. Une vérification par G.P.C. a ultérieurement confirmé que ces polymères, malgré le soin apporté à leur synthèse, ont en fait une polydispersité assez importante ( $M_w/M_n \sim 2$ ).

## 2) *Cinétique de séparation de phases*

(C. CASAGRANDE, A.M. GUEDEAU, M. VEYSSIE)

Les points principaux que nous avons dégagés jusqu'ici sont les suivants :

— les premiers stades de la séparation de phase sont différents selon que l'on part d'une concentration inférieure ou supérieure à la concentration critique ;

— pour les concentrations supérieures, on observe l'apparition d'un réseau de striations périodiques (décomposition spinodale ?) dont le pas croît, à température ambiante, avec le temps ;

— aux stades ultérieurs, il se forme des gouttelettes de géométrie fortement anisotropes, même à des tailles de l'ordre de  $50 \mu$ . C'est la première fois, à ma connaissance, que l'on observe des objets non sphériques en milieu nématique. Nous proposons une interprétation semi-quantitative basée sur l'hypothèse d'une tension interfaciale très faible ( $< 10^{-3}$  cgs) entre deux nématiques.

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

(H. MATTOUSSI, R. OBER, A.M. GUEDEAU, M. VEYSSIE)

Par analogie avec les solutions classiques de polymères, nous avons montré que les propriétés hydrodynamiques d'un solvant nématique sont fortement modifiées par la présence d'un polymère, même à grande dilution ; une étude en fonction de la concentration montre deux régimes différents de la viscosité de torsion de ce milieu. Nous avons pu interpréter les résultats grâce à une étude parallèle par diffusion de rayons X aux petits angles, qui permet de déterminer les dimensions caractéristiques de la chaîne ; elle met en évidence une forte anisotropie de conformation, qui se relie quantitativement à l'incrément de viscosité. D'autre part, l'évaluation du rayon moyen fournit la valeur de la concentration dite de premier recouvrement ; on montre que cette valeur correspond au changement de régime observé sur les propriétés hydrodynamiques. Cette étude se poursuit pour tenter d'établir un modèle moléculaire, statique et dynamique, pour ce type de matériau.

### 4) *Propriétés mécaniques des polymères fondus*

(P. FABRE, L. LEGER, M. VEYSSIE)

Nous avons mesuré l'anisotropie des coefficients de diffusion,  $D_{//}$  et  $D_{\perp}$ , dans une expérience de Rayleigh forcé. En utilisant une sonde chromophore analogue aux groupements mésogènes, nous avons pu comparer la valeur de  $D_{//}/D_{\perp}$  pour un polymère et pour le cristal liquide « petite molécule » analogue. Il apparaît que cette anisotropie est renversée quand on passe au polymère ( $D_{\perp} > D_{//}$ ), résultat tout à fait inhabituel dans un nématique. Ceci confirme que la conformation de la chaîne principale intervient comme un effet antagoniste à l'ordre nématique.

#### IV. PHÉNOMÈNES DE MOUILLAGE

##### 1) *Etudes théoriques sur les phénomènes de mouillage*

###### a) *Statique*

— Mouillage des fibres, théorie des effets de courbure, transition entre un régime « goutte » et un régime « manchon ». Instabilités des films trop épais (F. BROCHARD). Expériences en cours (J.M. DI MEGLIO). Cas des fibres facettées (M. BOUDOISSIER).

— Mouillage par une solution de polymères (sans adsorption) : précision de transitions entre régimes de film solvant/film solution/goutte non étalée (M. BOUDOISSIER).

— Changement du pouvoir d'étalement par polymères adsorbés ou greffés (A. HALPERIN, P.G. DE GENNES).

###### b) *Dynamique*

— Modes de relaxation d'une ligne de contact en mouillage partiel (P.G. DE GENNES).

— Dépôt de couches de Langmuir-Blodgett : explication de l'existence d'une vitesse maximum de tirage (P.G. DE GENNES).

— Cellules de Hele SHAW imparfaites : rôle de la rugosité ou de contaminations chimiques (P.G. DE GENNES).

##### 2) *Etalement de liquides sur des surfaces solides lisses*

(D. AUSSERRE, A.M. PICARD, L. LEGER)

###### a) *Obtention de surfaces solides bien caractérisées*

Le travail entrepris à propos des interfaces solide-solutions de polymère a été poursuivi pour obtenir des surfaces de rugosité faible et contrôlée, et de tension interfaciale critique ajustée. Nous avons choisi d'utiliser des disques de silicium recouverts d'une fine couche d'oxyde de rugosité résiduelle inférieure à 30 Å. Plusieurs états de surface ont ensuite été réalisés par :

— nettoyage sous oxygène + U.V. (→ surface de haute énergie) ;

— greffage d'octadécyltrichlorosilane ou estérification (→ surface de basse énergie) ;

— transfert de couches de Langmuir-Blodgett, terminées soit par des CH<sub>3</sub> (→ basse énergie), soit par des doubles liaisons (→ moyenne énergie).

Sur les surfaces de basse énergie ainsi obtenues, des défauts localisés de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ , plus mouillants, ont ensuite été réalisés par évaporation métallique (couche de  $\sim 500 \text{ \AA}$ ).

b) *Mouillage partiel*

L'accrochage d'une ligne triple de contact liquide/solide/air sur de tels défauts chimiques isolés a été visualisé au microscope à contraste interférentiel. La forme exacte de la distorsion induite, et son extension spatiale sont en cours d'étude.

c) *Mouillage total*

Le liquide étudié est du polydiméthyl siloxane de haut poids moléculaire ( $6\,000 \leq M \leq 280\,000$ ) qui peut être considéré comme un modèle de liquide non volatil. Il s'étale totalement sur tous les substrats que nous avons réalisés, mais avec un paramètre d'étalement  $S$  grand sur substrat nu, et de l'ordre de 1 à 2 dynes/cm sur substrats silanisés. Nous avons :

— caractérisé les cinétiques d'étalement sur substrat horizontal de gouttes et de fils, en régime de capillarité pure, par mesure de taille et d'angle de contact apparent. Les résultats sont en bon accord avec les lois de Tanner, et les cinétiques indépendantes du paramètre d'étalement  $S$ .

— mis en évidence l'existence d'un film précurseur fin (épaisseur  $< 2\,000 \text{ \AA}$ ) s'étendant progressivement en avant des fronts macroscopiques de toutes les gouttes étudiées, par visualisation directe au microscope polarisant.

— caractérisé pour deux valeurs très différentes de  $S$  le profil de ces films par ellipsométrie résolue spatialement. Nos résultats sont en bon accord qualitatif avec les approches théoriques développées par DE GENNES et JOANNY. Ils montrent nettement le rôle des forces à longue portée sur les phénomènes d'étalement, et devraient permettre de tester les hypothèses de glissement du polymère à la paroi.

3) *Mouillage total de surfaces lisses ou rugueuses*

(A.M. CAZABAT, M.A. COHEN-STUART, A. BOUILLAULT, M.A. GUEDEAU)

L'étude du mouillage total de surfaces de verre hydrophiles ou hydrophobes par des huiles silicones de différentes viscosités a été entreprise.

— Les lois théoriques de l'étalement dans les régimes dominés par la capillarité et la gravité sont bien observées (c'est, à notre connaissance, la première mise en évidence expérimentale du second régime). La transition entre ces régimes fait intervenir le pouvoir d'étalement ce qui suggère que la séparation calotte/précurseur utilisée dans l'analyse théorique de l'étalement est une hypothèse trop approchée pour décrire cette transition.

— Dans le cas des surfaces rugueuses, de nouveaux régimes d'étalement ont été mis en évidence et une analyse semi-quantitative a été proposée. Une relation biunivoque entre les paramètres caractérisant l'étalement et l'amplitude des rugosités a été établie. L'étude a été faite pour des liquides mouillant ou non les surfaces lisses et la condition de mouillage sur surface rugueuse a été analysée.

#### 4) *Dynamique de la ligne de contact*

(M.A. COHEN-STUART, A.M. CAZABAT, A. BOUILLAULT, M.A. GUEDEAU)

La dynamique de la ligne de contact quand un plan solide avance (ou recule) dans un liquide non totalement mouillant à vitesse constante  $u$  a aussi été étudiée. Divers régimes sont observés, selon le nombre et le type de défauts présents, l'angle du plan avec l'horizontale, l'angle de contact d'équilibre du liquide sur le solide et la vitesse  $u$ . L'étude du régime correspondant à la propagation d'ondes de déformation le long de la ligne, et en particulier de ses conditions d'apparition et des paramètres contrôlant la vitesse de propagation des ondes est en cours.

#### 5) *Mouillage de fibres textiles*

(J.M. DI MEGLIO) (en collaboration avec F. BROCHARD et l'Institut Textile de France)

Nous avons commencé une étude expérimentale sur des fibres textiles de nylon ( $\phi$  19  $\mu\text{m}$ ) et une huile modèle d'ensimage (utilisée pour ses propriétés lubrifiantes). En utilisant une technique de marqueur fluorescent, nous avons mis en évidence l'existence d'un film mouillant dont l'épaisseur mesurée est en bon accord avec celle prédite à partir des forces à longue portée de VAN DER WAALS.

Donc, contrairement à l'opinion répandue, une fibre est bien *mouillée* entre les gouttes accrochées à la fibre qui se comportent comme des réservoirs.

### PUBLICATIONS 1985-1986

#### I. *Colloïdes*

F. BROCHARD, *Some surface effects in porous fractals* (*J. de Physique*, 46, 2117, 1985).

P.G. DE GENNES, *Adsorption de polymères linéaires flexibles sur une surface fractale* (*C.R.A.S.*, 299, 913, 1984).

P.G. DE GENNES, D. ANDELMAN, F. BROCHARD, J.F. JOANNY, *Transitions de monocouches à molécules polaires* (C.R.A.S., 301, 675, 1985).

P.G. DE GENNES, *Dynamique d'une couche de polymères adsorbés* (C.R.A.S., 302, 765, 1986).

P.G. DE GENNES, *Pénétration d'une chaîne dans une couche adsorbée : échanges solution/adsorbat et pontage de grains colloïdaux* (C.R.A.S., 301, 1399, 1985).

D. ANDELMAN, J.F. JOANNY, *Phase separation and metastability in binary liquid mixtures in gels and porous media* (Physics of finely divided matter, édité par N. Boccara et M. Daoud, Springer-Verlag, 1985).

L. AUVRAY, J.P. COTTON, R. OBER, C. TAUPIN, *Structure of concentrated Winsor microemulsions by S.A.N.S.* (Physica, 136B, 281, 1986).

D. GUEST, L. AUVRAY, D. LANGEVIN, *Persistence length measurements in middle phase microemulsions* (J. Phys. Lett., 46, L-1055, 1985).

M. ALLAIN et J.M. DI MEGLIO, *Highly curved defects in lyotropic lamellar phases* (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 124, 115, 1985).

C. TAUPIN, L. AUVRAY and J.M. DI MEGLIO, *Random bicontinuous microemulsion predictions of Talmon-Prager and de Gennes models. Structure experiments and determination of the rigidity of the interface* (Physics of finely divided matter, edited by N. Boccara and M. Daoud, Springer-Verlag).

A. DE FONTANGES, F. BONTE, C. TAUPIN, R. OBER, *Pressure-area curves of phospholipid monolayers in relation to pulmonary surfactant* (Colloids and Surfaces, 14, 309, 1985).

F. BONTE, M. DEHAN, A. DE FONTANGES, A. LINDENBAUM, L. PERRET, F. PUISIEUX, *Traitement de la maladie des membranes hyalines par apport de surfactant exogène* (Archives Françaises de Pédiatrie, 42, 397, 1985).

F. BONTE, A. DE FONTANGES, F. PUISIEUX, C. TAUPIN, *Monocouches de l'interface air-eau : modèle d'étude d'un surfactant pulmonaire exogène* (S.T.P. Pharma, octobre 2, 109, 1985).

B. MOORE, C. KNOBLER, D. BROSETA et F. RONDELEZ, *Studies of phase transitions in Langmuir monolayers by fluorescence microscopy* (Faraday Symp. Chem. Soc., 20, 1985).

## II. Polymères

F. BROCHARD, P.G. DE GENNES, *Polymer-polymer interdiffusion* (Europhysics Letters, 1(5), 221-224, 1986).

F. BROCHARD, A. HALPERIN, *Polymères confinés dans un aérosol* (C.R.A.S., 302, II, 1043, 1986).

P.G. DE GENNES, *Kinetics of collapse for a flexible coil* (*Journal de Physique (Lett.)*, 46, L-639-L-642, 1985).

P.G. DE GENNES, *Solutions de polymères conducteurs. Lois d'échelles* (*C.R.A.S.*, 302, 1, 1986).

M.F. MARMONIER, L. LEGER, *Reptation and tube renewal in entangled polymer solutions* (*Phys. Rev. Lett.*, 55, 1078, 1985).

G. GUILLLOT, L. LEGER, F. RONDELEZ, *Diffusion of large flexible molecules through model porous membranes* (*Macromolecules*, 18, 2531, 1985).

L. LEGER, *Dynamic properties of entangled polymers : the reptation model* (« *Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaires* », Mauruani et Daudel éditeurs, D. Reidel Publishing Company, 1986).

D. AUSSERRE, H. HERVET et F. RONDELEZ, *Depletion layers in polymer solution : influence of the chain persistence length* (*J. Physique Lett.*, 46, L-929, 1985).

D. AUSSERRE, H. HERVET et F. RONDELEZ, *Polymères aux interfaces : étude par une technique d'onde évanescente* (*Interactions Solide-Liquide dans les Milieux Poreux*, ed. Technip., Paris, 1985).

D. AUSSERRE, H. HERVET et F. RONDELEZ, *Concentration dependence of the interfacial depletion layer thickness for polymer solutions in contact with non-adsorbing walls* (*Macromolecules*, 19, 85, 1986).

### III. Cristaux liquides

J.M. BLOCH, M. SAMSONE, F. RONDELEZ, D. PEIFFER, M.W. KIM, P. PINCUS and P. EISENBERGER, *X-ray fluorescence study of the concentration profile of a dissolved polymer near the liquid-air interface* (*Phys. Rev. Lett.*, 54, 1039, 1985).

C. WEILL, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE and H. FINKELMANN, *Nematic solutions of nematic side-chain polymers : twist viscosity effect in the dilute regime* (*J. Physique*, 47, 887, 1986).

S. GASPARD, P. MAILLARD, J. BILLARD, *Influence du nombre de chaînes latérales sur les propriétés mésogènes de dérivés porphyriniques* (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 123 (1985), 369-375).

J. BILLARD, A. DAHLGREN, K. FLASTISCHLER, S.T. LAGERWALL, B. OTTERHOLM, *Miscibility and D.S.C. studies of some ferroelectric liquid crystals* (*J. de Phys.*, 46 (1985), 1241-1248).

J. BILLARD, *Mischbarkeit einer lyotropen nematischen Lösung mit einer thermotropen nematischen Verbindung.* (*Z.f. Chem.*, 26 (1986), 25).

#### IV. Phénomènes de mouillage

P. LEVINSON, J. JOUFFROY and F. BROCHARD, *Wetting transition for a thin cylinder* (*J. Physique-Lettres*, 46, L-21-L-26, 1985).

F. BROCHARD, *Spreading of a liquid droplet on a ultra thin cylinder* (*J. Chem. Phys.*, 84, 4664, 1986).

P.G. DE GENNES, *Dry spreading of liquids on solids (Physico-Chemical Hydrodynamics*, 6, n° 5/6, 579-583, 1985).

P.G. DE GENNES, J.F. JOANNY, *Upward creep of a wetting fluid : a scaling analysis* (*J. Phys.*, 47, 121-127, 1986).

P.G. DE GENNES, *Dynamique d'une ligne triple* (*C.R.A.S.*, 302, 731, 1986).

D. ANDELMAN, J.F. JOANNY, *Metastability in the random-field Ising model* (*Phys. Rev. B (U.S.A.)*, 32, 4818, 1985).

J.F. JOANNY, *Spreading of superfluid drops* (*J. de Phys.*, 46, 807, 1985).

J.F. JOANNY, *Wetting of a random surface : statistics of the contact line* (*Physics of finely divided matter*, édité par N. Boccara et M. Daoud, Springer-Verlag, 1985).

A.M. CAZABAT, M.A. COHEN-STUART, *Dynamique de l'étalement de gouttes sur une surface. Loi de Tanner et effet de la gravité* (*C.R.A.S.*, 301, 1337, 1985).

#### MISSIONS ET CONFÉRENCES 1985-1986

J.M. DI MEGLIO, M. DVOLAITZKY, R. OBER, L. PAZ and C. TAUPIN, « Highly curved defects in lamellar phases : non ionic lamellar phases and birefringent microemulsions », in the Proceedings of the Workshop « Progress in Microemulsions », Erice, octobre 26-novembre 1, 1985.

F. BONTE, A. DE FONTANGES, M. DEHAN, A. LINDENBAUM, F. PUISIEUX, « Influence of some parameters on the surface activity of an exogenous surfactant », communication ; American Thoracic Society Annual Meeting, 1985.

F. PUISIEUX, F. BONTE, A. DE FONTANGES, C. TAUPIN, « Liposomes, technical and biological problems in relation to their use in therapeutics. Their interest in respiratory distress syndrome therapy », 12<sup>e</sup> International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials, Genève, July 8-12, 1985.



A.M. CAZABAT

IX<sup>e</sup> Conférence Européenne sur la Chimie des Interfaces, Zakopane, Pologne, 19-25 mai 1986.

A.M. CAZABAT, M.A. COHEN-STUART, Euechem Conference « Molecular Interactions between Surfaces », Saltsjöbaden, Suède, 1-4 juin 1986.

A.M. CAZABAT, M.A. COHEN-STUART, Scandinavian Symposium on Surface Chemistry, Stockholm, Suède, 4-6 juin 1986.

M. VEYSSIE, C. CASAGRANDE, H. MATTOUSSI, R. OBER, « Some physical properties of side chain mesomorphic polymers in nematic phase (melt and solutions) », 6th Liquid Crystal Conference of Socialist Countries, Halle, R.D.A., août 1985.

M. VEYSSIE, F. BROCHARD, « Diagrammes de phases de mélanges nématogènes », Rencontre sur les Polymères Cristaux Liquides, Nice, décembre 1985.

P. FABRE, L. LEGER, « Anisotropie des propriétés mécaniques des polymères mésomorphes " en peigne " », Rencontre sur les Polymères Cristaux Liquides, Nice, décembre 1985.

H. MATTOUSSI, « Viscoélasticité des polymères nématiques en solvants nématiques », Rencontre sur les Polymères Cristaux Liquides, Nice, décembre 1985.

C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE, « Mécanismes de séparation de phases dans des solutions nématiques de polymères nématiques », Rencontre sur les polymères Cristaux Liquides, Nice, décembre 1985.

P.G. DE GENNES

« Polymers at interfaces », Conférence I.B.M. sur les Polymères, Leeh, août 1985.

« Reading and writing with macromolecules », Mainz, octobre 1985.

« Wetting properties of porous fractals », Materials Sciences Conference, Boston, novembre 1985.

« Polymer polymer interdiffusion », Materials Science Conference, Boston, novembre 1985.

« The dynamics of an adsorbed polymer layer », Exxon Research Center & Harvard University, octobre 1985.

« Phase transitions of Langmuir monolayers », M.I.T., octobre 1985.

Diverses conférences sur la Physique des Interfaces et des Milieux Poreux : Université Bar-Ilan, Institut Weizmann, Université de Jérusalem, Technion, et Colloque Franco-Israélien de Physique à Tel-Aviv (décembre 1985).

« Imperfect Hele Shaw cells », Bell Laboratories, mars 1986.

Cycle de conférences au Département de Chimie, Université de Columbia (New York) sur la Physique des Interfaces, mars 1986.

« The dynamic of wetting », University of Colorado, Boulder, mars 1986 ; Unilever Research, avril 1986.

« A cascade theory of drag reduction », Bristol, avril 1986.

« Exotic fluids », Colloque d'Hydrodynamique de la Fondation ARECES, Madrid, mai 1986.

« Une théorie nouvelle de la réduction de traînée », Université de Marseille Saint-Jérôme, mai 1986.

D. AUSSERRE, H. HERVET et F. RONDELEZ, « Study of the depletion layer by E.W.I.F. », Symposium on Adsorption of Protéins and Polyelectrolytes at Solid/Liquid Interfaces, Potsdam, N.Y., U.S.A., 1985.

H. HERVET, D. AUSSERRE, J.E. EDWARDS et F. RONDELEZ, « Influence of the hydrodynamic flow on the depletion layer of xanthane solutions near a solid wall : an E.W.I.F. study », Conference on Macromolecular Flexibility and Behaviour in Solution, Bristol, Grande-Bretagne, 1986.

D. AUSSERRE, H. HERVET, J.E. EDWARDS, J. LECOURTIER et F. RONDELEZ, « Profil de concentration de solutions de xanthane au voisinage d'une surface solide », Colloque R.C.P. : Rhéologie des Solutions de Polymère Utilisées en Récupération Assistée du Pétrole, Aussois, 1986.

L. LEGER, « Self-diffusion measurements in polymer systems », Gordon Conference : « Dynamics of Macromolecular and Polyelectrolyte Solutions », Santa Barbara, février 1986.

M.F. MARMONIER, L. LEGER, « Self-diffusion measurements as a test for both reptation and tube renewal in entangled polymer solutions », European Science Foundation Workshop : « Solution Conformations and Dynamics of Linear Polymers », Padove, octobre 1985.

G. GUILLOT, L. LEGER, « Relation between chain conformations and their transport properties through model porous membranes », European Science Foundation Workshop : « Solution Conformations and Dynamics of Linear Polymers », Padove, octobre 1985.

M.F. MARMONIER, L. LEGER, « Tracer diffusion measurements as a test for both reptation and tube renewal in entangled polymer solutions », Conference on Macromolecular Flexibility and Behaviour in Solution, Université de Bristol, avril 1986.

F. RONDELEZ, H. HERVET, D. AUSSERRE, « Dynamics of polymeric chains at the solid-liquide interface, as probed by optical evanescent wave techniques », Gordon Research Conference on Dynamics of Macromolecular and Polyelectrolyte Solutions, Santa Barbara, 1984.

F. RONDELEZ, « X-ray and optical evanescent wave spectroscopy to study polymer interfaces », Gordon Research Conference on Polymers, Santa Barbara, 1986.

J. BILLARD

Seventh International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Heraklion, Grèce, du 7 au 12 juillet 1985, communication en collaboration avec Messieurs H. Zimmermann, R. Poupko et Z. Luz : « Pyramidic mesophases ».

Journées françaises des cristaux liquides, Le Touquet, du 1<sup>er</sup> au 4 octobre 1985, communications en collaboration avec Messieurs P. Peretti, G. Louis et B. Mangeot : « Mesure de la diffusivité thermique de smectiques A par photoacoustique ».

Seventh International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Heraklion, Grèce, du 7 au 12 juillet 1985, communication : H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard : « Pyramidic mesophases ».

#### SÉMINAIRES

J. LYKLEMA (Wageningen, Pays-Bas), *Nouveaux développements dans le domaine des doubles couches électriques colloïdales* (3 septembre 1985).

B. WIDOM (Cornell University, Ithaca, U.S.A.), *Ising models and microemulsions* (4 septembre 1985).

D. BRÛSETA (Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle, Paris), *Transitions de phase dans les monocouches d'acides gras* (10 octobre 1985).

J.M. DI MEGLIO (Collège de France, Paris), *Instabilités de Taylor dans les cristaux colloïdaux* (18 octobre 1985).

G. GUILLOT (Collège de France, Paris), *Mélange polymères + membrane* (25 octobre 1985).

H. MÖHWALD (Fakultät für Physik der Technischen Universität München), *Domain structures of lipid monolayers* (6 novembre 1985).

M. COHEN-STUART (Collège de France, Paris), *Adsorption de polymères à la surface air/eau : (ir)réversibilité et gélation* (7 novembre 1985).

L.H. LEE (Xerox Corporation, Webster Research Center), *Recent development in adhesive and sealant chemistry* (8 novembre 1985).

F. BROCHARD (Collège de France, Paris), *Propriétés dynamiques des bâtons* (15 novembre 1985).

J.F. RABOLT (I.B.M. Research Laboratory, San José, California), *Structural characterization of thin polymer films and interfaces* (21 novembre 1985).

J. MEUNIER (Ecole Normale Supérieure, Paris), *Etude de la structure et de la flexibilité interfaciale des microémulsions par ellipsométrie* (28 novembre 1985).

J. EDWARDS (Collège de France, Paris), *Déplétion + écoulement* (31 décembre 1985).

H. MATTOUSSI (Collège de France, Paris), *Etude de polymères nématiques par transition de Fredericks et R.X.* (17 janvier 1986).

T. COSGROVE (University of Bristol), *Concentration profile of adsorbed polymers* (24 janvier 1986).

H. HERVET (Collège de France, Paris), *Effet de champ en électrophorèse de molécules semi-flexibles* (31 janvier 1986).

A.M. CAZABAT et M. COHEN-STUART (Collège de France, Paris), *Dynamique d'étalement : quelques expériences* (6 février 1986).

K. KREMER (Mainz Universität), *Phase diagram of colloidal crystals* (7 février 1986).

M. TELO DA GAMA (Universidade de Lisboa), *Surface phase transitions in complex fluids* (21 février 1986).

L. LÈGER (Collège de France, Paris), *Le point sur la reptation* (14 mars 1986).

M. BOUDOSSIER (Collège de France, Paris), *Mouillage sec des solutions de polymère* (21 mars 1986).

M. SCHOTT (G.P.S. - Ecole Normale Supérieure, Paris), *Polymères conducteurs* (29 mai 1986).

A. MESSIER (Collège de France, Paris), *Gonflement des phases lamellaires* (30 mai 1986).

D. STAUFFER (Institut für Theoretische Physik, Köln, R.F.A.), *Large scale simulations of the Eden growth model* (5 juin 1986).

D. AUSSERRE (Collège de France, Paris), *Expériences de mouillage* (20 juin 1986).