

15

SYSTÈMES MOLÉCULAIRES COMPLEXES

JACQUELINE APPELL

Présidente de la section

YVES GNANOU

Rapporteur

François Boué

Monique Brunet

Jean-Yves Cavaillé

Alain Domard

Lydie Dorthe

Émile Franta

Sylvie Henon

Dominique Langevin

Frédéric Leising

Pierre Lutz

Bernard Meurer

Michèle Millequant

Jean-Pierre Montfort

Yvette Naninck

Jacques Schultz

Roger Spitz

Cécile Sykes

Jean-Pierre Vairon

Thomas Zemb

INTRODUCTION

La communauté des chercheurs que représente la section 15 du Comité National s'est structurée autour de l'idée que les systèmes moléculaires de taille "mésoscopique", construits à partir de véritables liaisons chimiques (polymères) ou à travers des interactions moléculaires fortes (micelles, cristaux liquides), peuvent être décrits et étudiés à l'aide de concepts et d'outils communs. Même quand ces systèmes apparaissent désordonnés à un examen macroscopique, ils sont ordonnés à une échelle très supérieure à l'échelle atomique (de quelques nanomètres à quelques micromètres). Leurs propriétés remarquables (en particulier leurs réponses à de faibles perturbations) sont liées à cette organisation et justifient pleinement qu'ils soient rassemblés dans une même famille, celle des systèmes moléculaires complexes. Mais au-delà des caractéristiques communes qui permettent de les identifier, ces systèmes sont variés et le champ des recherches qu'ils engendrent couvre un spectre extrêmement large. Du matériau polymère à usage structural au système moléculaire destiné à mimer une fonction du monde vivant en passant par l'étude des mécanismes de synthèse ou d'autoassociation et les préoccupations liées à la transformation, les problématiques sont, en effet, très diverses. C'est ainsi que chimistes, physico-chimistes et physiciens sont amenés à travailler ensemble pour assurer un véritable continuum entre la synthèse et

la compréhension du comportement de ces systèmes moléculaires complexes.

La chimie des polymères connaît un renouveau marqué, en particulier à travers l'étude des mécanismes de polymérisation. La polymérisation par coordination et la polymérisation radicalaire sont les deux mécanismes de synthèse des polymères qui ont fait l'objet des progrès les plus significatifs. Grâce à l'émergence des métallocènes et à leur utilisation en polymérisation par coordination, les polymères ainsi produits ont gagné en homogénéité. Quant à la polymérisation radicalaire, elle est en train d'acquérir le statut de mécanisme contrôlé ou "vivant" qui est réservé aux processus dont les centres actifs ont un caractère pérenne. Certaines réactions de polycondensation ont également bénéficié de l'émergence de nouveaux catalyseurs organométalliques qui ont ainsi permis d'améliorer leur sélectivité. Ces avancées sont favorisées par les collaborations entre chimistes des polymères, chimistes organiciens et spécialistes des composés organométalliques. Parallèlement à cette chimie de base, se développe une chimie utilisant des catalyseurs issus du monde du vivant : elle s'applique aussi bien à la synthèse et à la modification des polymères qu'à leur dégradation sous l'action d'enzymes. Par exemple, la mise en évidence de l'activité enzymatique en milieu non aqueux qui catalyse la réaction inverse de celle se produisant en milieu aqueux devrait conduire à des développements importants.

L'ingénierie macromoléculaire a connu des avancées spectaculaires sous l'impulsion des progrès accomplis dans le domaine des mécanismes de polymérisation. Cette meilleure compréhension des mécanismes et leur maîtrise permet de préparer des architectures macromoléculaires et des polymères de spécialité (définis comme présentant une propriété spécifique d'usage) originaux. Le fruit de ces recherches se traduit par l'émergence de toute une classe de matériaux polymères à haute valeur ajoutée (technologie de l'information, secteur biomédical, stockage de l'énergie, conducteurs ioniques et électroniques, barrières de transport-membranes, gels). Les polymères biodégradables et ceux obtenus par valorisation de la biomasse fournissent, eux aussi, une illustration éloquente de cette articulation entre études mécanistiques et développement de nouveaux matériaux.

Les procédés de polymérisation sont en pleine évolution. La polymérisation en émulsion ou en microémulsion est bien maîtrisée et la synthèse de latex (particules de polymères) bien calibrés et fonctionnalisés en surface connaît un fort développement (un exemple : la préparation de tests biomédicaux). Un effort de recherche existe au plan mondial et national sur la polymérisation par le procédé sol-gel qui relève de la chimie douce et qui permet par exemple de préparer des matériaux hybrides (organiques/inorganiques). Les procédés sans solvant qui visent au respect de l'environnement (chimie à l'état fondu, polymérisation en milieu aqueux ou supercritique) suscitent un intérêt grandissant.

Dans la physique et la physico-chimie des systèmes moléculaires complexes, que ce soit la "matière molle" (polymères en solution, gels, systèmes moléculaires organisés, cristaux liquides...), les polymères à l'état solide ou les composites, les efforts portent sur la compréhension du passage de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique. Les propriétés de ces systèmes sont souvent dominées par l'existence d'interfaces (par exemple, entre le milieu continu et les structures supramoléculaires ou les nanocomposites qu'il contient). L'étude des interfaces s'est donc considérablement développée, et ce d'autant plus que les progrès en instrumentation permettent les manipulations et les mesures à l'échelle moléculaire (assemblage de monocouches et bicouches moléculaires, mesure de forces à l'échelle nanométrique etc.). Parallèlement le comportement dynamique de milieux complexes (systèmes hétérophasés, fluides complexes etc.), c'est-à-dire leur réponse à des sollicitations telles que des déformations mécaniques, l'action d'un champ électrique, magnétique etc., fait l'objet de nombreuses études. La description de systèmes capables de répondre rapidement à une sollicitation physique ou physico-chimique (gels intelligents, polymères thermoépaississants, électro ou magnéto-rhéologie) en est une illustration.

Dans le domaine des cristaux liquides (CL) thermotropes (petites molécules ou polymères mésomorphes), l'action concertée des physiciens et des chimistes a permis d'explorer le rôle de la chiralité sur les propriétés des phases CL. Par ailleurs, le nouveau regard porté sur l'interface

solide/CL a montré la nécessité d'approfondir l'influence du confinement du CL sur son orientation. Une meilleure compréhension du phénomène d'orientation permettra aussi d'améliorer les afficheurs à CL.

Les comportements mécaniques et thermomécaniques des homopolymères à l'état fondu et à l'état solide ont été examinés expérimentalement et théoriquement. L'accent est mis sur les liens entre la déformation macroscopique et la dynamique moléculaire plus ou moins collective. L'apport de la RMN à l'état solide pour caractériser cette dynamique est important. Les études émergentes concernent le domaine non linéaire des grandes déformations. Dans les mélanges de polymères, l'étude des phénomènes de ségrégation et de compatibilisation grâce à l'addition de copolymères est largement avancée.

La compréhension des phénomènes impliquant les interfaces (adhésion, mouillage, tribologie), qu'il s'agisse des mélanges de polymères, des hybrides organiques/inorganiques, des multicoches ou des cristaux liquides, a progressé ; physiciens et physico-chimistes d'une part et mécaniciens d'autre part s'impliquent dans ces recherches, les uns apportant la compréhension fine de la dynamique locale et du rôle des interfaces, les autres intégrant ces données dans leurs approches de la déformation et de la rupture.

Les fluides complexes sont un domaine où la contribution française est particulièrement significative. La solidité des connaissances acquises sur les solutions de polymères, de tensioactifs et sur les gels permet d'aborder des systèmes plus complexes. Des recherches actives sont engagées sur les solutions de polyélectrolytes, de polymères amphiphiles, de systèmes mixtes (tensioactifs/polymères, tensioactifs/microparticules) sur les émulsions concentrées, sur les mousses. Les retombées prévisibles au niveau des applications se situent dans le domaine de la formulation, des matériaux etc. L'étude de la structure des fluides complexes en écoulement a permis de souligner l'importance du couplage écoulement-thermodynamique hors équilibre-structure, couplage qui doit maintenant être précisé.

Parmi les systèmes moléculaires complexes, ceux appartenant au monde du vivant sont particulièrement fascinants. D'une part, on constate que les techniques et les théories développées par les physiciens et les chimistes sont transposables, engendrant des collaborations dans le cadre, en particulier, de la biologie cellulaire (étude de l'ADN, micromanipulations et mesures de forces, dynamique de la cellule...) ; d'autre part, les systèmes biologiques sont en eux-mêmes source de réflexion pour les physico-chimistes (moteurs moléculaires, migration à travers les membranes etc.).

Les évolutions décrites ci-dessus sont liées au développement de nouvelles techniques expérimentales : observation directe à l'échelle moléculaire (microscopies à champ proche) ; micromanipulations (pinces optiques ou magnétiques), microscopie électronique (avec trempe contrôlée). Ces techniques s'ajoutent aux méthodes plus classiques accessibles au laboratoire et à celles pour lesquelles les grands instruments jouent un rôle crucial (diffusion des RX ou des neutrons). Enfin les modélisations et simulations numériques occupent une place grandissante qui devrait croître dans l'avenir. Nous tenons à souligner le rôle bénéfique des actions concertées (GDR, etc.) sur les collaborations engagées et les résultats obtenus dans la communauté française.

La suite du rapport reprend les thèmes ci-dessus en les développant, pour faciliter la lecture, en trois parties : la chimie des systèmes moléculaires complexes, la physico-chimie et la physique des systèmes moléculaires complexes, et enfin leurs moyens d'étude.

1 - CHIMIE DES SYSTÈMES MOLÉCULAIRES COMPLEXES

La chimie pratiquée en section 15 est avant tout celle des polymères. La chimie macromoléculaire occupe, en effet, une place prépondérante à côté d'activités telles que la préparation de cristaux liquides et de tensioactifs ou la synthèse de macro-

molécules par reconnaissance moléculaire (chimie supramacromoléculaire).

Dans l'élaboration d'un système polymère qui soit en mesure de répondre de façon idoine à une sollicitation extérieure (mécanique, photons, variation de la force ionique, du pH, etc.), il est de coutume de distinguer trois niveaux d'"interventions" – toutes trois placées au cœur de l'activité du chimiste – :

- la sélectivité (chimio-, régio-, stéréo-) du processus de polymérisation ou de la modification chimique, et son corollaire, le contrôle des défauts de structure du polymère ;

- le type d'architecture envisagé et le contrôle de l'assemblage effectivement réalisé ;

- le procédé de polymérisation et de mise en œuvre qui peut grandement affecter le comportement d'un matériau.

Après un tour d'horizon de ces trois aspects, il sera alors temps d'aborder le volet consacré aux polymères dans leur fonction.

1. 1 MÉCANISMES DE POLYMÉRISATION

C'est à un véritable renouveau de l'étude des mécanismes de polymérisation que nous assistons aujourd'hui, aussi bien à l'étranger qu'en France. Cette rupture avec une époque antérieure, plutôt marquée par un engouement pour les polymérisations ioniques, se ressent de façon éloquente sur trois fronts qui sont la polymérisation par coordination moderne, la polymérisation radicalaire contrôlée et la biocatalyse.

Avec la polymérisation par coordination telle qu'elle est pratiquée dans les années 90 et la polymérisation radicalaire contrôlée, les polyméristes s'attaquent à des problèmes longtemps considérés comme insolubles. C'est bien la chimie de base de la polymérisation, celle qui génère des matériaux polymères à raison de centaines de millions de tonnes à partir des monomères éthyléniques les plus courants, qui fait l'objet de recherches les plus

intenses. A côté de ces activités pour lesquelles aspects fondamentaux et appliqués sont parfois indissociables, un nouvel axe de recherche émerge, celui de la synthèse des polymères utilisant des enzymes ou des micro-organismes.

Polymérisation par coordination

Avec l'avènement de la catalyse par les métallocènes (un ion métallique en sandwich entre deux cycles insaturés), des polymères mieux définis et plus homogènes – jusque-là totalement hors de portée – deviennent accessibles avec des productivités proches de celles des systèmes conventionnels. La principale nouveauté réside dans le fait que chaque métallocène n'est porteur que d'un seul site réactif. Ce gain significatif dans l'homogénéité des échantillons (homopolymères et copolymères) s'accompagne, cependant, d'un certain nombre de limitations qui font l'objet des recherches actuelles. La première des difficultés tient au type de cocatalyseur (méthylaluminoxane) et à sa concentration dans le milieu. Il ne fait guère de doute que la recherche trouvera à terme une solution à ce problème. La seconde est d'adapter cette nouvelle génération de catalyseurs homogènes à des procédés de polymérisation sans solvant. Mais le véritable défi qui est posé en matière de polymérisation par coordination concerne les monomères autres que les simples hydrocarbures.

Polymérisation radicalaire contrôlée ou "vivante"

Les prémisses de l'engouement actuel pour la polymérisation radicalaire sont à trouver dans une idée vieille d'une quinzaine d'années, selon laquelle la durée réelle de vie des radicaux – très brève – peut être considérablement augmentée à condition de les transformer momentanément sous la forme d'espèces "dormantes". Cette idée d'une désactivation réversible et temporaire du radical est à l'origine des progrès accomplis dans la chimiosélectivité de l'étape de propagation ; ainsi est né le concept de polymérisation radicalaire contrôlée.

Deux axes de recherche se sont avérés porteurs pour le contrôle des polymérisations radicalaires :

- le premier est fondé sur l'utilisation des radicaux stables du type nitroxyle,
- le second fait appel à des complexes organométalliques et procède par transferts successifs d'atomes.

Même si les mécanismes intimes de ces polymérisations sont seulement en passe d'être dévoilés, il est indéniable que des progrès considérables ont été accomplis au cours de ces trois dernières années. Après avoir réussi à maîtriser la polymérisation de monomères aussi divers que le styrène, les diènes et les (méth)acrylates, les chercheurs s'intéressent maintenant aux problèmes encore en suspens, à savoir par exemple la polymérisation de l'acétate de vinyle ou du chlorure de vinyle, la polymérisation dans l'eau ou la stéréospécificité de l'addition radicalaire.

Biocatalyse

Par ce vocable, il faut entendre la synthèse, la modification et la dégradation des polymères non naturels par des biocatalyseurs. Il était connu depuis longtemps que des bactéries pouvaient produire des polymères du type polyhydroxyalcanoates ; plus d'une centaine de polyesters ont ainsi été préparés à partir de diverses bactéries et de sources différentes de carbone. Parce qu'une telle synthèse est onéreuse, l'idée est venue de faire produire le même polymère par les plantes et pour cela modifier leur patrimoine génétique. Du polyhydroxybutyrate a ainsi été préparé dans les feuilles de soja et l'objectif est d'en produire dans les graines de soja.

Le fait de montrer que des enzymes pouvaient catalyser des réactions en milieu non aqueux – en fait la réaction inverse de celle qu'elles catalysent dans l'eau *in vitro* – a marqué le début de leur utilisation en synthèse des polymères. L'utilisation de biocatalyseurs ne se limite pas à la synthèse et à la modification des polymères ; elle concerne aussi la biodégradation des macromolécules synthétiques.

Ces trois thèmes de recherche qui ont connu des développements importants ces dernières années ne doivent pas masquer les progrès réalisés dans d'autres secteurs. Des avancées importantes

ont été obtenues dans le domaine de la polymérisation cationique des monomères vinyliques, de la polymérisation anionique des (méth)acrylates, ou encore des réactions de polycondensation pour lesquelles la tendance est de trouver des catalyseurs plus efficaces, propres à permettre la synthèse dans des conditions plus douces. Ces différentes études mécanistiques sont également abordées du point de vue théorique par le biais de modélisations (calcul *ab initio*).

1. 2 INGÉNIERIE MACROMOLÉCULAIRE

La manière d'assembler des éléments de chaîne dans une topologie donnée affecte, on le sait, le comportement physico-chimique de la macromolécule formée. La synthèse d'architectures macromoléculaires complexes est aussi motivée par l'espoir que des propriétés encore insoupçonnées pourraient en résulter tant à l'état solide qu'en solution. Trois exemples permettent d'illustrer les avancées en ingénierie macromoléculaire.

Avec les dendrimères, macromolécules hautement ramifiées, les chimistes réalisent un vieux rêve qui est celui de préparer des objets de dimension macromoléculaire, sans fluctuation de taille, de composition et de forme. Leur densité en points de ramification et la présence des fonctions réactives sur leur pourtour conditionnent l'essentiel de leurs propriétés totalement originales de solubilité, reconnaissance moléculaire, piégeage, etc.

La synthèse de copolymères triblocs (une séquence centrale molle flanquée par deux blocs durs) a permis de mettre en évidence des morphologies jusque-là ignorées et a relancé les recherches sur le renforcement de la résistance au choc des matériaux à température de transition vitreuse élevée.

Les polymères auto-associatifs (amphiphiles) suscitent également un effort appréciable de synthèse ; des systèmes amphiphiles d'architectures variées (copolymères greffés et à blocs, copolymères en étoile, copolymères "Janus") sont élaborés dans l'espoir d'engendrer des ensembles auto-associatifs à propriétés originales.

A côté de ces quelques exemples, de nombreuses autres architectures ont été obtenues avec une bonne sélectivité (rotaxanes, macrocycles, polymères en étoile), en vue à chaque fois d'une finalité déterminée.

1. 3 PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION

La polymérisation en émulsion est le procédé le plus répandu parmi les polymérisations conduites en milieu dispersé. La synthèse de latex atteint aujourd'hui un degré de sophistication grâce auquel des particules de même calibre et fonctionnalisées à leur surface sont désormais accessibles. C'est un secteur en fort développement. Le suivi en ligne, la corrélation entre paramètres structuraux et propriétés sont encore des éléments qui sont mal maîtrisés, même si des efforts de modélisation ont permis de mieux les contrôler. Par ailleurs, l'effort cognitif du processus de nucléation doit être poursuivi. Les polymérisations en mini ou microémulsion ont également connu des évolutions marquées ces dernières années (polymères associatifs).

Avec la chimie à l'état fondu, les réactions chimiques ont lieu en machine sans la présence d'un solvant. Il peut s'agir aussi bien de modification de polymère que de synthèse à partir de monomères. Le véritable verrou de ce domaine est d'origine technologique, à savoir l'absence de capteurs rapides de détection de l'avancement de la réaction.

La polymérisation en milieu supercritique est un autre exemple de polymérisation sans solvant. Par son aspect écologique, ce procédé suscite un grand intérêt mais il se heurte à la difficulté de trouver des milieux supercritiques dans lesquels les polymères formés seraient solubles.

La technique sol-gel (procédé de chimie douce qui permet d'inclure des particules colloïdales au sein de la matrice polymère) entre peu à peu dans la panoplie des procédés de polymérisation qu'est amené à utiliser le chimiste. Ce procédé permet la réalisation de matériaux hybrides organiques/inorganiques pour lesquels un grand effort de recherche prend corps à travers le monde. La France a une bonne carte à jouer, compte tenu de la qualité de ses équipes sol-gel.

1. 4 POLYMÈRES DE SPÉCIALITÉ

Les polymères définis comme présentant une propriété spécifique d'usage - ou polymères de spécialité - ont investi un grand nombre de secteurs industriels : électronique et technologie de l'information, secteur biomédical, stockage de l'énergie, conductions ionique et électronique, barrière de transport (membranes), etc.

Les matériaux polymères destinés à l'industrie spatiale et l'industrie de l'électronique réunissent la caractéristique commune d'être, pour l'essentiel, des thermostables et notamment des polyimides. C'est dire que le problème des réactions secondaires liées à toute polycondensation (cyclisation) et la question de la mise en œuvre de ces matériaux sont cruciaux et que les solutions passent par des études mécanistiques sur le moyen d'éviter ces réactions secondaires et par la synthèse préalable d'oligomères.

Le domaine biomédical est un autre grand secteur consommateur de polymères à propriétés spécifiques : lentilles cornéennes, implants intraoculaires, ciments chirurgicaux, tests immunologiques, etc. sont quelques-unes des applications issues de collaborations avec l'industrie. Parmi les problèmes non encore résolus, il faut citer les cataractes secondaires induites par les implants polymères. Des matériaux à indice de réfraction très élevé et des ciments suffisamment stables sont également à trouver.

Les problèmes posés par les polymères dans l'environnement, c'est-à-dire leur accumulation, la contamination des sols et des effluents amènent à utiliser des polymères naturels et issus de la biomasse. Les polymères naturels sont biorésorbables et peuvent même être incinérés. Au laboratoire, un certain nombre d'études portant sur la mise au point de biosorbants destinés à fixer les métaux - qui se retrouvent à haute concentration dans les polluants -, ou s'intéressant au traitement des eaux et à l'utilisation de bactéries pour la dégradation de polymères se poursuivent. Dans le domaine de l'emballage, l'utilisation de matériaux à base de polymères naturels est freinée par une certaine méconnaissance de l'impact réel sur les écosystèmes des résidus non bioassimilables contenus dans ces matériaux. A long terme, il n'est pas impossible que la

préservation de l'environnement exige des produits d'emballage entièrement bioassimilables, contenant exclusivement des polymères naturels.

Tant pour ce qui concerne les polymères conducteurs électroniques ou ioniques que les polymères à propriétés d'optique non linéaire, les recherches se poursuivent dans l'espoir d'aboutir à des matériaux commercialisables.

des phases antiferroélectriques, des phases ferriélectriques, des phases ferroélectriques longitudinales. Structure, texture et défauts, propriétés électro-optiques, propriétés élastiques, organisation des molécules dans un échantillon ont été décrits à partir des résultats obtenus par des méthodes expérimentales très diverses : diffractométrie X, spectroscopie infrarouge, microscopie optique, mesures diélectriques, mesures photométriques.

La découverte de nouvelles phases n'a pas occulté l'étude des phases "classiques". Même si l'action de certains traitements de surface sur les propriétés du cristal liquide en géométrie confinée est connue depuis longtemps, elle suscite actuellement un certain regain d'intérêt : les raisons peuvent être attribuées à l'émergence de nouvelles techniques d'exploration telles que la microscopie à champ proche, et aussi aux nouvelles possibilités de mise en œuvre de couches d'orientation telles que les couches de Langmuir-Blodgett (empilement successif de couches monomoléculaires sur un substrat solide) ou les couches polymérisées par lumière ultraviolette polarisée. La compréhension et la maîtrise de l'orientation conduisent à de nouvelles applications et, de ce fait, suscitent des interactions avec l'industrie ; ces dernières ne sont, cependant, pas toujours aussi fortes qu'on pourrait le souhaiter.

L'étude des divers types de composites polymères/cristaux liquides ou polymères cristaux liquides/cristaux liquides est aussi en pleine expansion.

Les cristaux liquides thermotropes restent un modèle de choix, relativement simple, pour l'étude de phénomènes complexes comme par exemple les comportements hors d'équilibre.

2. 1 SYSTÈMES EN MASSE

Cristaux liquides de petites molécules ou de polymères cristaux liquides

Les cristaux liquides thermotropes, qu'ils soient "petites molécules" ou polymères cristaux liquides, ont suscité un effort particulier de recherche de nouvelles phases et de nouvelles propriétés. La mise en évidence de l'influence des centres chiraux sur les propriétés des phases a conduit les chimistes à synthétiser de nouveaux composés ferroélectriques, des composés présentant des phases torsadées à joints de grains (TGB),

Polymères en masse

Homopolymères usuels : rhéologie

A l'état fondu, la dynamique et la rhéologie en régime linéaire de chaînes enchevêtrées sont de mieux en mieux décrites grâce aux modifications de la théorie de reptation (double reptation), adaptées au cas des mélanges de différentes masses molaires. La transition entre le régime

enchevêtré et non enchevêtré (chaînes courtes) n'est pas encore parfaitement décrite. Reste le cas émergeant d'architectures plus sophistiquées (polymères en étoiles ou à structure ramifiée complexe) aux caractéristiques rhéologiques encore intrigantes.

La compréhension des écoulements à fort gradient de vitesse ou à taux d'elongation important fait l'objet d'efforts expérimentaux (rhéométrie élongationnelle par exemple) et théoriques (mécanismes de déformation macromoléculaire) en relation avec une modélisation numérique.

A l'état solide, les homopolymères peuvent être soit totalement amorphes, soit semi-cristallins. Dans le premier cas, on peut les considérer comme homogènes jusqu'à une échelle de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le deuxième cas, ces systèmes sont hétérogènes, avec de plus un effet de réticulation physique de la phase amorphe par les cristaux. Cette morphologie particulière joue un rôle essentiel sur leur comportement dans le domaine de température compris entre la transition vitreuse et la fusion. Pour ce qui concerne l'état vitreux, la situation d'écart à l'équilibre thermodynamique, son évolution avec la température et la déformation à travers des effets coopératifs, recèlent des progrès potentiels. Le point clé consiste à relier la déformation macroscopique (linéaire, correspondant à la viscoélasticité, ou non linéaire impliquant de plus un comportement plastique) à la dynamique moléculaire, et à prendre en compte son aspect plus ou moins collectif. Il faut noter l'apport de la RMN à l'état solide pour identifier et caractériser ces mouvements moléculaires. L'évolution future concerne surtout les grandes déformations, en régime non linéaire, où le spectre des temps caractéristiques est modifié de plusieurs ordres de grandeur. Un des verrous ici est celui de la simulation numérique et de la modélisation de la dynamique moléculaire.

Par ailleurs, les grandes déformations provoquent l'apparition d'hétérogénéités dans le matériau, pouvant conduire à l'endommagement et à la rupture. L'analyse du comportement macroscopique passe par une prise en compte de ces hétérogénéités par un travail de modélisation. Ceci concerne non seulement les matériaux *a priori*

homogènes à l'état vitreux, mais aussi les matériaux hétérogènes par construction (*voir plus loin*).

Polymères de spécialité

La statique de certains polymères de spécialité (à propriétés spécifiques) a été récemment bien étudiée ainsi que l'illustrent les travaux sur les polymères cristaux liquides ; on comprend maintenant mieux comment se concilient dans les polymères cristaux liquides la tendance à une conformation aléatoire de la chaîne et l'association des mésogènes en phases anisotropes métamorphiques. Ce type de démarche gagnerait à être entrepris pour d'autres polymères de fonction : conducteurs, ferroélectriques, ou à propriétés optiques. Limitées lorsque ces polymères ne sont ni thermofusibles ni solubles, ces possibilités seront plus nombreuses pour les nouvelles générations de matériaux que tout oriente vers une plus grande "maniabilité". Il apparaît, en effet, beaucoup de polymères nouveaux, et les négliger pourrait être regrettable. Leur rhéologie en est également à ses balbutiements.

Mélange de polymères

Même s'ils ne se prêtent pas à la formation d'une interface nette, les polymères compatibles ont naturellement tendance à se ségrégner. Deux méthodes générales permettant de limiter cette séparation ont récemment été identifiées : blocage par refroidissement ou réticulation.

Le phénomène de séparation de phases (spinodale ou par nucléation) et son blocage ont été largement étudiés en volume. Leur étude devrait encore progresser dans les années à venir, en particulier l'aspect couches minces. L'utilisation de copolymères à blocs ou greffés reste la voie privilégiée de compatibilisation de mélanges polymères incompatibles. La structure de copolymères à blocs induit une ségrégation en microphases, à la différence de la macroséparation de phases qui interviennent en leur absence. Ces phases en équilibre sont de structure analogue à celles que l'on rencontre dans les systèmes auto-associatifs. Il est apparu une deuxième génération de théories prenant en compte les effets de fluctuation.

La démarche qui consiste à concevoir des mélanges compatibilisés pour induire une fonction est très générale : elle permet de faire l'économie d'une modification chimique des constituants individuels du mélange. Dans ce dernier cas, les effets de tension de surface, résultant de la présence des copolymères à l'interface et des différences dans les coefficients d'expansion thermique, deviennent importants, ce qui peut nuire aux propriétés mécaniques de ces mélanges. La rhéologie de ces systèmes, de type "systèmes complexes", en est à ses débuts : la prise en compte des interactions inter-modules, ou encore la modification de l'écoulement de la phase matrice dans le cas de mélanges à forte concentration en phase dispersée, souffrent d'un déficit théorique important.

Solutions de polymères et gels

L'étude des solutions de polymères concerne, pour l'essentiel, les milieux aqueux ou très polaires. Dans le cas des polyélectrolytes (~ polymères porteurs de charge), la compétition entre interactions électrostatiques, liaisons hydrogène et interactions "hydrophobes" et son effet sur le comportement en solution sont mieux distingués expérimentalement. Ces études s'appliquent aux polymères de synthèse comme aux polymères naturels. Elles ont progressé grâce à l'utilisation des concepts récents de la "matière molle".

Les polymères amphiphiles, qui sont à la base des épaisseurs et des gels, regroupent les polytensioactifs et les polymères associatifs. Le mécanisme-clef est la transition de polymères isolés ou d'agrégats de polymères à un réseau connecté de polymères, les connections ayant des durées de vie variables. Cette transition gouverne les propriétés mécaniques. La même description s'applique aux copolymères en solution dans un solvant sélectif pour un des constituants.

L'autoassociation en réseau peut conduire à une phase "gel" : dans les gels physiques, la chaîne polymère est engagée dans des zones fortement agrégées et denses (fibre, par exemple) ; dans les gels chimiques, les chaînes sont réticulées par des liaisons covalentes. Une image moins simpliste que celle du filet de pêche à trois dimensions apparaît progressivement ; les réseaux chimiques sont beau-

coup moins homogènes qu'on pouvait le penser (la concentration et le module élastique local fluctuent de manière importante). Ceci se retrouve en l'absence de solvant dans le cas des élastomères.

Le gel est souvent une phase intermédiaire cruciale dans les procédés sol-gel qui sont des méthodes douces de préparation de composites polymères/particules colloïdales, de céramiques, de zéolithes et autres phases mésoporeuses. Issues de ces procédés émergent actuellement des techniques de synthèse sol/gel en milieu structuré par un tensioactif (microémulsion, phase lamellaire lyro-trope...) qui conduisent à l'obtention de nouveaux matériaux mésoporeux ou de matériaux hybrides.

Matériaux fortement hétérophasés : mécanique

Les matériaux composites à l'échelle nanométrique : systèmes hétérogènes de polymères incompatibles, de copolymères, de polymères semi-cristallins ou de polymères chargés de particules inorganiques présentent des performances mécaniques intéressantes et parfois inédites (ex : mélange de polymères durs/mous). La description théorique est encore insuffisante : elle devrait s'appuyer sur des concepts récents (percolation) et sur la modélisation. La réponse des interfaces à la déformation et les mesures des interactions entre les différents constituants des composites rejoignent les thématiques des paragraphes suivants.

2. 2 SYSTÈMES INTERFACIAUX

Une interface macroscopique

Polymères aux interfaces

La compréhension des propriétés des polymères à une interface (liquide-air, liquide-solide, ...) a progressé au point de vue théorique (prise en compte des boucles et des bouts, adsorption ou greffage conduisant à des "brosses", importance de la déplétion) et expérimental grâce aux nouvelles techniques d'exploration des surfaces

(cf. ci-dessous). L'étude des propriétés des copolymères, des polytensioactifs et des polyélectrolytes à une interface est en développement.

Systèmes bien organisés

Récemment, le problème de l'auto-assemblage à l'interface macroscopique eau-air a connu un regain d'intérêt à travers l'étude du comportement d'un amphiphile à la surface de l'eau. Ce regain d'intérêt s'explique par le développement des méthodes de diffraction de rayons X et d'imagerie (fluorescence, ellipsométrie). Une grande variété de "phases 2d intermédiaires" ont ainsi pu être identifiées sans ambiguïté entre le gaz et le solide. L'observation de la croissance, les mesures micromécaniques, les observations de la fracture et de la fusion font apparaître des propriétés encore inexpliquées de phases solides-2d aux interfaces non seulement de l'eau, mais aussi de liquides modèles comme le formamide. Enfin les monocouches denses fonctionnalisées sont utilisées pour la cristallisation-2D des protéines.

L'interface eau-solide – dont la maîtrise par adsorption de tensioactifs est la clef de procédés comme la flottation des minéraux – est de plus en plus étudiée par des méthodes thermodynamiques (isothermes d'adsorption) et structurales. Entre l'adsorption de molécules isolées et la monocouche saturée, on trouve des situations intermédiaires de type "hémimicelles" observables par microscopies à champ proche.

Les couches de Langmuir-Blodgett sont maintenant réalisées à partir de mélanges de plus en plus complexes : polymères, centres réactionnels, molécules chargées, colloïdes avec un contrôle croissant de l'organisation des molécules au sein de chaque couche (contrôle de l'orientation entre molécules et de couche à couche). Ce contrôle est d'autant plus nécessaire que le rôle des défauts a été récemment mis en évidence : les joints de grains contrôlent de nombreuses propriétés comme par exemple la conductivité électrique.

Échelle macroscopique

La maîtrise et la compréhension des systèmes hors équilibre comme les mousses et les émulsions

bénéficient des études précédentes et de celles qui se développent sur le mouillage aux interfaces fluides, sur le drainage du liquide confiné entre deux surfaces liquides (films de tensioactifs). L'écoulement de gouttes liquides sur un autre liquide est également étudié.

Problèmes à deux interfaces

Pour stabiliser des dispersions colloïdales, il faut que les particules dispersées exercent entre elles des forces répulsives. L'un des moyens les plus classiques est de conférer une charge électrique suffisante à ces particules pour que la répulsion électrostatique soit supérieure à l'attraction de Van der Waals. Ceci n'est plus possible lorsque le solvant est apolaire. On utilise alors des forces répulsives de nature stérique, en absorbant par exemple des chaînes de polymères sur la particule. Seules les forces électrostatiques et celles de Van der Waals sont décrites à peu près correctement. Les autres forces (stériques, hydratation, hydrophobes etc.) sont beaucoup moins bien connues. Les études actuelles portent sur les mesures de ces forces à des distances entre surfaces très faibles (le nm, ou moins), beaucoup plus petite que la taille des particules colloïdales que l'on veut modéliser, ce qui rend négligeable les effets de courbure. De nombreuses méthodes existent ou se développent actuellement :

- mesure de la force entre deux lames de mica, nues ou recouvertes d'une couche adsorbée à travers un solvant,
- microscopie à force atomique, moins précise, mais permettant le balayage de la surface,
- mesure de "pression de disjonction" ou pression appliquée à un film liquide supporté (à l'équilibre, la pression est équilibrée par la répulsion entre les deux surfaces du film),
- mesure de distance entre gouttes d'émulsions de ferrofluides soumises à une force magnétique attractive (à l'équilibre, la force magnétique est contrebalancée par la répulsion que l'on veut connaître),

- mesure avec deux pinces optiques ou deux micropipettes (en développement).

Certaines de ces méthodes peuvent être adaptées pour étudier les effets dynamiques aux très faibles séparations : modules de compression et de cisaillement dans le temps. On aborde ainsi le champ peu exploré de la nanorhéologie. Des liens intéressants avec la tribologie seront à développer.

Adhésion

Les travaux conduits ces dernières années ont permis des progrès notables dans la compréhension des mécanismes fondamentaux de l'adhésion et dans la prédition des propriétés de l'interface. Plusieurs éléments ont concouru à ces avancées : l'essor des outils de caractérisation et d'analyse de surfaces solides (microscopies à champ proche, ondes évanescentes ou réfléchies, machines de force et nanorhéologie...) ; les approches énergétiques traduisant l'irréversibilité des processus de séparation d'une interface ; les concepts d'interdigitation et d'extraction de molécules connectrices ; un meilleur contrôle de la nature et de la densité des espèces superficielles créées grâce une connaissance plus précise des mécanismes de modification de surface ; une approche quantitative des interactions interfaciales en termes d'accepteur-donneur.

A partir de ces bases solides, l'effort cognitif doit maintenant viser à mieux appréhender des points qui apparaissent aujourd'hui essentiels, à savoir : les mécanismes de formation des interphases et leur rôle dans l'adhésion ; les phénomènes de mouillage, et en particulier ceux relatifs à la dynamique du mouillage-démouillage des liquides simples et des polymères ; enfin les mécanismes d'interactions spécifiques et les phénomènes de structuration qu'ils impliquent.

S'inscrivant dans le contexte très ambitieux de l'élaboration de nouveaux multimatériaux (assemblages adhésifs, revêtements, matériaux multicoches, composites, etc.), il est essentiel que les recherches sur l'adhésion se développent dans un cadre interdisciplinaire (chimie, physique, mécanique, biologie).

Systèmes à interfaces multiples

Pour ces systèmes qui appartiennent aux "fluides complexes", la très bonne contribution française a été cimentée par une succession cohérente, depuis 1978, d'actions de type GRECO ou GDR. La compréhension du rôle de la courbure spontanée et de l'élasticité de l'interface hydrophile-hydrophobe, ainsi que de celui des fluctuations thermiques sur la structure des agrégats et la confrontation des modèles issus de la thermodynamique statistique aux données structurales, ont été utiles à la description des solutions de tensioactifs et des systèmes plus complexes comme les microémulsions. Ceci a permis de rationaliser le comportement de trois types de structure : micelles globulaires, micelles géantes unidimensionnelles et phases de bicouches. Les micelles géantes sont des systèmes modèles pour l'étude des solutions de polymères à l'équilibre thermodynamique. A deux dimensions, il a été montré que les transitions ordre-désordre pour les phases de films flexibles de tensioactifs sont pilotées par la compétition entre les propriétés élastiques de courbure et l'entropie. Ces phases présentent une grande richesse de textures, des phases lamellaires smectiques aux vésicules et aux liposomes sans oublier les différents types de phases "éponge". L'existence de ces phases ouvre un très grand nombre de possibilités pour la formulation de milieux compartimentés. A partir de cette compréhension, l'utilisation de nouvelles molécules tensioactives (bolaformes, écardeurs, oligosurfactants, polysurfactants, etc.) permet un contrôle accru de la morphologie.

Actuellement et grâce aux connaissances acquises dans l'étude des systèmes simples (solvant/tensioactif et éventuellement cotensioactif en solution), les recherches sur les systèmes mixtes (tensioactifs/polymères, tensioactifs/particules colloïdales, polymères/particules colloïdales) se développent activement. L'accent est mis sur la synergie entre les constituants et sur la détermination de la structure et des propriétés des nouvelles phases formées. Dans tous les cas, la compréhension des équilibres stables observés permet de préciser la compétition entre les exigences des différents constituants (par exemple géométrie et charge des particules solides et contraintes du film tensioactif). Cette compréhension doit déboucher, en particulier,

sur une meilleure utilisation des fluides complexes comme milieux réactionnels.

La compréhension des phases diluées de polysavons conjuguent les aspects auto-associatifs et polymères. Ces polysavons sont intermédiaires entre le couple tensioactif/cotensioactif et les polymères amphiphiles. On retrouve là l'organisation en différentes phases des copolymères.

L'évolution en cours dans plusieurs laboratoires est la possibilité d'utiliser des fluides complexes soit pour la reconnaissance moléculaire (films de tensioactifs à tête sucre), soit pour le transport (liposomes multilamellaires monodisperses), soit pour la fonctionnalisation (synthèse de nanolatex, particules de semi-conducteurs ou de métal).

Systèmes inspirés de la biologie

L'intérêt que portent les physiciens à la biologie s'exprime tant à travers leurs travaux sur des techniques clés de caractérisation telles que la cristallisation des protéines (qui est un problème de colloïdes, voir le GDR "Interactions faibles") ou l'électrophorèse que par les recherches sur la conformation et la dynamique des polymères (actine, ADN), les moteurs biologiques (étude détaillée des forces et du rendement du système actine/myosine), le rôle du cytosquelette (actine, croissance des microtubules autour du centrosome), ou la mesure des forces (entre paires de bases, étirement d'une molécule d'ADN). Ces sujets donnent lieu à de belles expériences de micromanipulation. L'étude des membranes d'origine biologique ou de synthèse s'étoffe également avec d'une part l'étude des propriétés mécaniques des membranes et d'autre part l'inclusion et le transport dans ou à travers la membrane de molécules, d'ions ou macromolécules (protéines, drogues...). Elle rejoint celle des systèmes moléculaires organisés à travers l'étude de vésicules ou la réalisation de liposomes.

2. 3 POINTS FORTS COMMUNS AUX SYSTÈMES PRÉCÉDENTS

À l'équilibre thermodynamique

La compréhension de tous ces systèmes auto-organisés est liée à la maîtrise des interactions moléculaires. Les forces supramoléculaires mises en jeu sont soit répulsives (origine stérique, électrostatique, entropique...), soit attractives (forces faibles de dispersion omniprésentes mais mal comprises) ; les liaisons chimiques de surface entraînent, elles, des effets spécifiques. Le bilan des forces mises en jeu est mal connu. Les modèles théoriques existant n'expliquent qu'une partie des observations expérimentales, qu'elles soient directes : mesure des forces, ou indirectes : stabilité des systèmes etc.

Les machines de mesure de force permettent aussi d'accéder directement à des mécanismes spécifiques de reconnaissance moléculaire où, dans certaines situations expérimentales, une attraction plus forte que celle prédicta théoriquement est observée. La description précise de mécanismes généraux serait très importante, y compris industriellement.

Pour toutes ces interactions, on assiste à l'identification progressive des paramètres pertinents tels la condensation des contre-ions, la longueur de persistance, la courbure spontanée, la compétition pour l'eau.

Comportement hors d'équilibre

Un système de structure connue peut être soumis à une excitation extérieure. Ce peut être un champ électrique statique (mesure de la mobilité électrophorétique) ou dynamique (effet électroacoustique, effet Kerr), un champ magnétique, une déformation mécanique.

Soumise à une sollicitation mécanique comme un cisaillement, la structure d'un fluide complexe évolue et les lois générales de cette évolution sont mal connues ; des transitions de phase peuvent même être induites. L'étude de ces évolutions et de

ces transitions constitue la rhéophysique des fluides complexes. C'est un point émergent, en fort développement. La rhéophysique concerne des systèmes comme les micelles vermiculaires (des modèles prédictifs des différents comportements observés sont développés), les assemblées de billes de gels gonflées (un cas de système à seuil d'écoulement), les phases de cristaux colloïdaux, etc. Elle doit également permettre de comprendre le comportement de différents types de gels, de systèmes très concentrés et finalement des systèmes granulaires.

Enfin, comme nous l'avons évoqué plus haut, la mécanique des systèmes solides hétérogènes est particulièrement intéressante en régime de déformation ultime pour des systèmes à haute teneur en particules dures ; toutes conditions impropre à une description du type champ moyen et pour lesquelles de grands efforts de modélisation sont nécessaires.

2. 4 MOYENS D'ÉTUDE COMMUNS

La caractérisation expérimentale de systèmes moléculaires complexes, qu'ils soient constitués de polymères linéaires ou fortement réticulés ou de systèmes moléculaires auto-organisés dans un solvant, est accessible :

- par des méthodes bien établies : diffusions X, lumière ou neutrons, pour lesquelles outre les moyens "mi-lourds" des laboratoires, les quatre grands instruments situés en France jouent un rôle crucial : LLB, ILL pour les neutrons, trois lignes ESRF, LURE, et - nous l'espérons - son successeur "Soleil" pour les rayons X ;

- par la microscopie électronique - bien soutenue par les programmes "Ultimatech" - à travers la trempe contrôlée et le cryodécapage ;

- par de nouvelles méthodes d'observation directe à champ proche : appareil de mesures de forces moléculaires ou de microscopie à force atomique. De proches cousins de ces techniques expérimentales sont en cours d'émergence.

Un important effort de formation et d'information devrait être promu à travers l'organisation d'écoles pratiques, compte tenu des investissements en équipements mi-lourds à effectuer dans l'avenir.

Les méthodes d'observation directe trouvent aussi un prolongement dans les expériences de micromanipulation :

- la centrifugation analytique, qui mériterait d'être maintenue en France,

- la nanorhéologie ou la tribologie sur des machines de force,

- les techniques assez légères de pinces optiques ou magnétiques qui permettent la micromanipulation directe d'objets de taille colloïdale, ou de ceux issus de la biologie.

D'autres techniques provenant de "croisements" sont en développement : électronique à blocage de Coulomb à un électron, microtomographie ou suivi microscopique de particules individuelles, pour lesquelles les techniques classiques de microscopie à fond noir ou de contraste Nomarski sont exploitées grâce à l'automatisation du traitement d'images.

L'étude des phénomènes diffusifs par échos de spins en gradient de champ et la RMN du solide à haute résolution sont deux autres pôles forts des moyens de caractérisation physico-chimique des systèmes moléculaires complexes. Parallèlement, l'emploi de molécules sondes fluorescentes, paramagnétiques, phosphorescentes etc. est de plus en plus fréquent dans tous les cas où une visualisation directe est possible.

Les méthodes thermodynamiques (observation des zones de stabilité, établissement des diagrammes de phases), qui sont bien maîtrisées en France, sont des techniques indispensables : l'établissement des isothermes d'absorption, la mesure quantitative des énergies libres associées aux transitions observées fournissent, en effet, des paramètres pertinents aux modèles de thermodynamique statistique.

Finalement, la demande et les possibilités de modélisations et simulations numériques sont en forte croissance (transition vitreuse, déformation, adhésion) et il est bien certain qu'une plus grande attention doit leur être apportée.

En chimie des polymères, l'émergence de la spectrométrie de masse du type "MALDI-TOF"

comme outil de caractérisation est à noter : elle permet non seulement d'identifier précisément chacune des molécules dans une population donnée, mais elle est également utile pour l'étude des mécanismes de polymérisations (caractérisation précise des extrémités de chaîne).