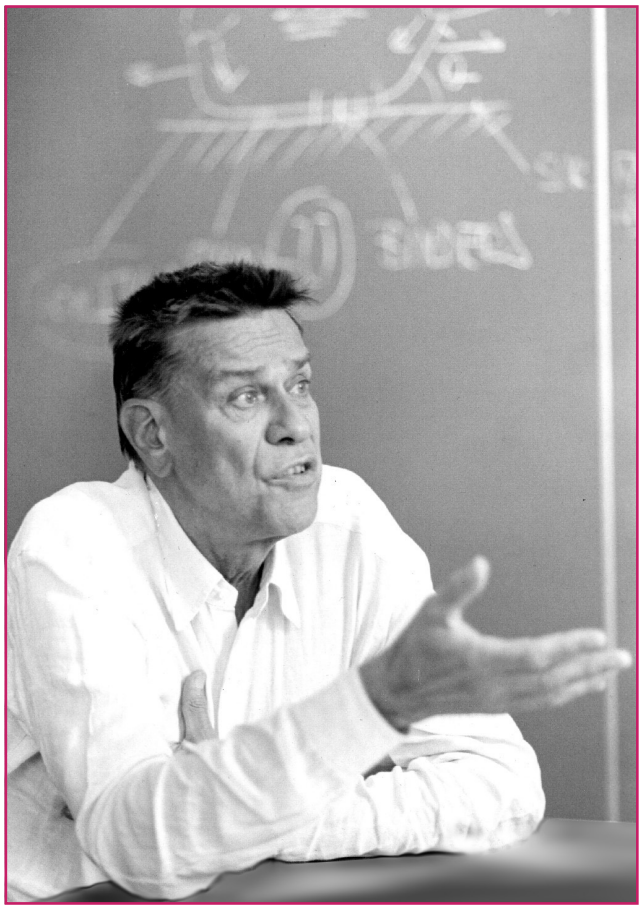
Pierre-Gilles de Gennes et l'innovation



© Marc Fermigier/ESPCI Paris.

Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique 1991 pour ses travaux sur les polymères et les cristaux liquides, nous a quittés le 18 mai 2007 : dix ans déjà… Ce grand chercheur a marqué son époque dans les champs de la physique et de la physicochimie de la matière condensée. Nombreux sont encore les témoins directs de son activité scientifique, collaboratrices et collaborateurs, élèves, en France et partout ailleurs. Plus nombreux sont encore les bénéficiaires de son activité d'enseignement aux multiples facettes, plus nombreuses sont les vocations scientifiques suscitées par la haute tenue associée à la simplicité de ton et à l'humour de ses causeries dans les médias et les lycées, et de ses articles de vulgarisation.

La Société Chimique de France et la Société Française de Physique ont souhaité lui rendre hommage en proposant conjointement aux lecteurs de leurs deux revues, *L'Actualité Chimique* et *Reflets de la Physique*, ce bouquet de courts articles sur le thème « L'impact des concepts de Pierre-Gilles de Gennes sur l'innovation en France dans le domaine des matériaux ». Il s'agit ici en particulier des matériaux à base de polymères et des matériaux granulaires. En amont d'un matériau innovant, c'est-à-dire trouvant un marché pour ses propriétés d'usage, sa conception rationnelle, ses procédés de préparation et ses caractérisations s'appuient en effet sur des savoirs qui se situent bien à l'intersection de nos deux sciences, savoirs auxquels Pierre-Gilles de Gennes a si magistralement contribué.

Ainsi, avons-nous pris le risque de solliciter avec ce thème-question les directions scientifiques et de l'innovation de grands groupes industriels nationaux, qui ont répondu avec beaucoup d'enthousiasme. Nous les en remercions très chaleureusement.

Tout d'abord, Didier Roux, membre de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies, ancien directeur de la R & D et de l'innovation du groupe Saint-Gobain, revient sur la caractérisation de Pierre-Gilles de Gennes, comme à la fois découvreur et inventeur, qu'il a établie récemment dans le cadre de son cours sur l'innovation au Collège de France. Patrick Maestro, directeur scientifique de Solvay, membre de l'Académie des technologies, nous résume vingt ans de collaboration avec Pierre-Gilles de Gennes, qui ont débouché sur des optimisations de produits très variés. L'impact profond de ses travaux dans le domaine des polymères en volume et aux interfaces est ensuite illustré dans les cas particuliers de la formulation des shampoings (Gustavo Luengo, Fabien Leonforte et Nawel Baghdadli, L'Oréal), de la fabrication de membranes de perméation (Pluton Pullumbi, Air Liquide), de la maitrise de l'adhérence des pneumatiques (Jean-Michel Vacherand, Michelin). Enfin, nos collègues d'IFP Energies nouvelles (Yannick Peysson et Benjamin Herzhaft) retracent les nombreux apports conceptuels de Pierre-Gilles de Gennes dans le domaine de l'exploitation des gisements pétroliers par récupération assistée.

Ce choix non exhaustif de thèmes veut ainsi illustrer encore une fois la fécondité de la libre recherche fondamentale, telle que Pierre-Gilles de Gennes la pratiquait, en termes de retombées économiques. Rappelons aussi qu'à l'inverse, les problèmes pratiques que se posent les ingénieurs, les systèmes réels complexes auxquels ils sont confrontés, sont une source inépuisable de questions inspirantes pour le théoricien qui cherche à comprendre, et nul n'a mieux identifié et souligné que Pierre-Gilles de Gennes cette dialectique motivante. Tels sont aussi nos messages à nos lecteurs, non seulement chimistes et physiciens « de terrain », acteurs du « système français de la recherche et de l'innovation », mais aussi, espérons-le, responsables politiques, économiques et sociaux.

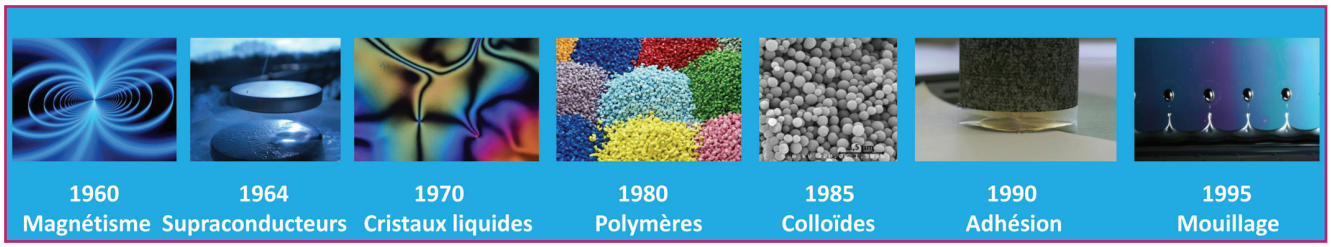
C. de Novion

H. Toulhoat

Charles de Novion, rédacteur en chef de *Reflets de la Physique*, ancien directeur du Laboratoire Léon Brillouin et **Hervé Toulhoat**, membre du Comité de Rédaction de *L'Actualité Chimique*, ancien directeur scientifique adjoint d'IFP Energies Nouvelles

Pierre-Gilles de Gennes : un découvreur et un inventeur passionné par l'innovation

Les *découvertes*, au sens où je l'entends, résultent des travaux de recherche fondamentaux correspondant aux efforts faits par les chercheurs pour comprendre le monde qui nous entoure. Les *inventions techniques* sont des dispositifs nouveaux qui fonctionnent, mais n'ont pas forcément trouvé une application grand public. Les *innovations technologiques* correspondent à des inventions pouvant résulter de découvertes et qui ont trouvé leur marché et leurs applications grand public. De ce point de vue,



Crédits des illustrations, magnétisme : © sakkmesterke - Fotolia.com ; supraconducteurs : Julien Bobroff, Frédéric Bouquet, LPS, Orsay, CC BY-SA 3.0. ; cristaux liquides : défauts topologiques dans un film de cristaux liquides, © Guillaume Durey, Laboratoire Gulliver, ESPCI Paris ; polymères : © raeva - Fotolia.com ; colloïdes : P. Lacroix-Desmazes, L'Act. Chim., DR ; adhésion : Rich Kaszeta, CC BY-SA 3.0. ; mouillage : accrochage d'un ligne de contact sur une série de défauts, © G. Delon, J. Snoeijer, B. Andreotti, P. Jenffer et M. Fermigier, Laboratoire PMMH, ESPCI Paris.

Pierre-Gilles de Gennes était résolument du côté des découvreurs. La recherche fondamentale était sa passion et il a développé dans son œuvre scientifique de nombreuses théories qui ont marqué la physique de la matière condensée pendant la seconde partie du XXe siècle. La caractéristique de ses travaux a été de toujours confronter les modèles théoriques qu'il proposait aux expériences, soit en interprétant ces dernières, soit en en suggérant de nouvelles. Cette proximité, pour ne pas dire complicité, avec les expérimentateurs a permis de faire d'immenses progrès dans tous les domaines qu'il a pu aborder.

La *figure* ci-dessus illustre la succession des sujets qu'il a traités en amenant à chaque fois une approche originale, laquelle par son élégance a éclairé d'un jour nouveau les phénomènes physiques auxquels il s'intéressait.

Mais son approche ne s'est pas seulement arrêtée à des découvertes et à la participation à des inventions. Pierre-Gilles de Gennes avait résolument en tête que l'innovation résultait de besoins technologiques du marché et qu'elle devait trouver, dans le monde de la connaissance, des solutions techniques à mettre en œuvre. Il s'est toujours beaucoup investi dans les relations avec les industriels qui étaient pour lui, non seulement une source inépuisable de problématiques fondamentales, mais aussi un champ merveilleux d'applications des connaissances qu'il avait développées.

Ses contributions ont touché un grand nombre d'industries, allant de la chimie aux matériaux. C'est en partie grâce à ses travaux que des technologies telles que l'affichage par des écrans à cristaux liquides (télévision LCD), les formulations chimiques (peintures, colles…) et alimentaires, les mécanismes d'adhésion et de glissement de surfaces (super hydrophobie, adhésion des pneus…) ont été comprises et améliorées.

Joseph Schumpeter a proposé avec son premier modèle économique de l'innovation que cette dernière est le fruit d'une réalisation économique de la connaissance acquise par des découvertes et des inventions, par un vecteur qu'il a nommé « l'entrepreneur ». En ce sens, Pierre-Gilles de Gennes s'est avéré un parfait exemple d'entrepreneur. Il a aussi démontré que les besoins d'innovations pouvaient enrichir les sciences fondamentales et élargir leur territoire. Nul doute qu'il a été la préfiguration du savant moderne, passant allégrement de la science à la pratique. La génération de scientifiques « start-upeurs » lui doit beaucoup.

Membre de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies, titulaire de la chaire « Innovation technologique Liliane Bettencourt 2016-2017 », **Didier Roux*** a été directeur de la R & D et de l'Innovation du groupe Saint-Gobain.

* Courriel : ddaroux1@gmail.com

1987-2007 : vingt ans de collaboration avec Pierre-Gilles de Gennes

« *Pour le progrès technique, quoi de mieux que de rapprocher la science et l'industrie* ? », disait Pierre-Gilles de Gennes. Cette citation, souvent reprise aujourd'hui, était beaucoup moins reconnue il y a trente ans lorsque nous commençâmes avec le futur prix Nobel, membre de notre conseil scientifique, une collaboration qui dura jusqu'à la veille de sa disparition.

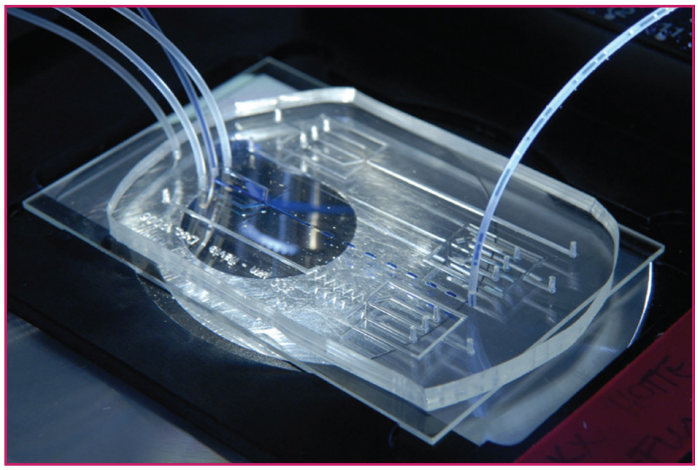
La rencontre avec Pierre-Gilles était une évidence pour notre groupe, compte tenu de sa connaissance encyclopédique de la physique, et de la science en général, mais aussi de son goût pour les applications. Il développa d'ailleurs largement les interactions entre les laboratoires de l'ESPCI et l'industrie.

Nos chercheurs ont bénéficié par dizaines des conseils de Pierre-Gilles de Gennes, de ses analyses pointues et sans concession, directement dans les laboratoires, devant les résultats et les expériences. Les quelques exemples qui suivent illustrent cette relation exceptionnelle.

Au niveau du magnétisme, il nous aida à comprendre pourquoi les aimants samarium-cobalt, puis néodyme-fer-bore possédaient des propriétés aussi exceptionnelles, *via* la combinaison des anisotropies, structurale liée à une structure quasi-2D, et magnéto-cristalline née des interactions magnétiques entre la terre rare et l'élément de transition. Ceci permit de définir les compositions optimales, permettant de stabiliser les propriétés magnétiques, champ coercitif et densité d'énergie magnétique, en particulier en température *via* des dopages appropriés. Ces aimants ont permis le développement exponentiel des moteurs électriques miniaturisés.

Sur les supraconducteurs à haute température critique, les connaissances théoriques de Pierre-Gilles furent un élément clé dans la définition des compositions et morphologies optimales (avec par exemple l'analyse du rôle des joints de grains sur les courants critiques). Malheureusement les performances des céramiques, malgré des progrès considérables, ne furent pas suffisantes pour assurer un développement à très grand échelle des applications.

Dans le domaine des pigments, il nous orienta à l'époque vers le Laboratoire d'Optique des Solides de Paris, grâce auquel nous comprîmes comment définir par la théorie (Mie, milieux effectifs...) les morphologies des pigments colorés pour en obtenir le meilleur pouvoir colorant dans les peintures et les plastiques. Car Pierre-Gilles était aussi d'un grand réalisme, n'hésitant pas à nous mettre en contact avec les meilleurs spécialistes à chaque fois que nécessaire. Évidemment, une introduction de sa part était le gage d'un excellent accueil scientifique !



Le laboratoire sur puce : génération de milliers de gouttes portant chacune une information différente. © LOF.

Pour le renfort des matériaux, c'est bien sûr grâce à son intérêt pour la physique de la matière molle et des milieux complexes qu'il nous aida à comprendre les effets dynamiques dans les polymères et élastomères chargés, mais aussi les phénomènes de mouillage et démouillage. Ceci nous permit d'une part de développer des gammes de silicones et de thermoplastiques chargés à haute performance, mais aussi de mettre au point des silices de haute dispersibilité pour le renfort des caoutchoucs, en étudiant les relations entre la morphologie des silices et les propriétés mécaniques de l'élastomère.

Enfin, c'est en nous aidant à créer le Laboratoire du Futur, le « LOF », que Pierre-Gilles apporta sa dernière contribution, majeure, à l'évolution de nos outils et méthodes de recherche. Nous avions souvent échangé début 2000 sur l'importance de pouvoir multiplier les essais pour tester les idées nombreuses des chercheurs, et aller plus vite vers les développements. Mais nous voulions aller au-delà de la simple « combinatoire », en essayant de coupler le haut débit avec une vision scientifique de la conduite des essais, pour mieux cibler les compositions optimales en formulation des fluides complexes ou en science des matériaux, ou les bonnes conditions opératoires de la réaction chimique, pour l'acquisition rapide des données de base (cinétiques ou thermodynamiques) de nos procédés.

L'idée fut alors de combiner dans un projet commun robotique et microfluidique, pour cette dernière en s'inspirant de ce qu'avaient lancé les biologistes. Ce croisement de compétences fut déterminant dans la mise au point de nos outils. Il ne fut pas évident d'instaurer de telles méthodes, faisant appel aux techniques et compétences de microélectronique, automatique, robotique, statistiques, modélisation, etc., dans un monde de chimistes ! Le projet fut précisé, en particulier *via* la création d'une unité mixte avec le CNRS et l'Université de Bordeaux, qui étudie la physique des écoulements en milieu très confiné – et leur application à l'étude du comportement de nos formulations dans les conditions de contraintes fortes auxquelles elles sont soumises en situation réelle : crèmes sur la peau, injection de fluides pour la récupération du pétrole, mise en œuvre de lubrifiants sous haute pression… Pierre-Gilles de Gennes, par sa force de conviction, son autorité scientifique, son support à la prise de risque, nous aida largement à valider l'investissement auprès de nos décideurs. Quinze ans après, le LOF est le laboratoire avancé de Solvay. Il a multiplié par des facteurs de dix à cent la productivité en recherche et diffuse ses résultats et outils vers nos laboratoires. Il a de plus généré des connaissances scientifiques de haut niveau sur la microfluidique et les écoulements, reconnues dans les meilleures revues internationales.

Pierre-Gilles de Gennes était un très grand scientifique, mais il avait cette capacité unique d'expliquer les choses simplement, de prendre position sans concession, et sa culture immense lui permettait de nous donner un avis, toujours humble disait-il, mais si pertinent, sur de nombreux sujets sur lesquels nous le sollicitions.

Patrick Maestro
est directeur scientifique de Solvay*, membre de l'Académie des technologies.

* Solvay, 310 avenue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles.
Courriel : patrick.maestro@solvay.com

From polymers at interfaces to shampoos in cosmetics

Résumé Les chaines, queues et boucles sont des concepts introduits par Pierre-Gilles de Gennes en vue d'expliquer le comportement des matériaux polymères. En particulier, l'effet de polymères adsorbés sur des surfaces est à la base de nombreuses productions industrielles où ces matériaux sont utilisés comme additifs modificateurs des propriétés intrinsèques d'un substrat. Le soin du cheveu est l'un de ces cas dans le domaine des cosmétiques, dans lequel l'emploi de polymères est essentiel pour obtenir la satisfaction du consommateur, par exemple en termes de facilité de peignage ou contrôle de la mise en forme.

De Gennes scenarios of polymers at interfaces

With his book *Scaling Concepts in Polymer Physics* [1], Pierre-Gilles de Gennes revolutionized the way of thinking about polymers. He realized that there are many generic features that all polymers have in common, especially when their length is long, that is when the polymer consists of many segments. These ideas have helped us to understand the behavior of polymers in the bulk as it is the case for example of rubbers and glues.

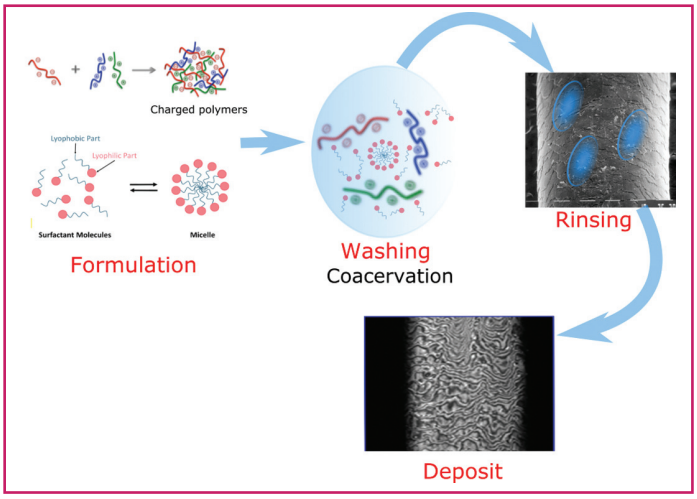
In the field of polymers at interfaces, P.-G. de Gennes recognized that his scaling ideas could be applied to understand how long polymers adhere to interfaces.

Thanks to this we know for instance that the thickness of the adsorbed layers is limited and related to magnitudes such as *coil size* and *radius of gyration*, inherent properties of the polymer itself, but also representative of its response to its environment.

The availability of experimental methods to characterize polymers at interfaces has helped to test some of the models predicted by de Gennes. Important advances have been obtained for instance using the surface force apparatus (SFA) technique [2].

Cosmetics and hair

Cosmetic industry realized long time ago the importance of polymers in shampoo formulations. The challenge of rinse-off products is achieving a highly durable thin polymer film on the surface of hair despite the repetitive washing procedures and in presence of formulations that contain a great variety of components, in particular surfactants which mission is to ensure the cleaning of the surface by a detergency mechanism.



The general process behind the deposition of polymers in shampoos. In formulations, polyelectrolytes interact with oppositely charged surfactant micelles to form, depending of the concentration of the charged compounds, soluble complexes that can separate in the liquid phase forming aggregates (coacervates). Phase separation occurring upon dilution, during the shampooing process, leads to its deposition on the hair. Plenty of polymeric loops and tails from de Gennes concepts to be applied.

The surface of hair is negatively charged comprising the presence of lipids at the surface that are partially or completely lost when hair is damaged. One important function provided by the polymers in shampoos is for example to restore sensorial attributes (i.e. smooth touch(1), manageability(2), etc.).

Structure of coatings, predictions and experimental of adsorption

In general, a shampoo formulation contains a cleaning base, conditioning agents and additives that confer the final appearance of the product. Cationic surfactants, in the form of quaternary ammonium salts, are widely used as conditioning agents in commercial products. They are very effective on damaged hair. The use of cationic polyelectrolytes is also a classical way to adsorb polymers on hair. They are incorporated at low concentration (< 3%) in conjunction with silicones, providing an optimal conditioning performance. Cationic polymers will interact with anionic surfactants to guarantee dispersion stability in formulations. It is after the application and water rinsing that their concentration diminishes abruptly and adsorption takes place.

Special effort is necessary to design model surfaces that take into account the basic elements of the hair's surface physical chemistry. From just negatively charged surfaces (i.e. mica) to more sophisticated (chemically modified with protein ionic groups and fatty acids for example), these substrates are essential elements to fully take advantages of de Gennes concepts in the formulation of these kind of products. In our own studies, and in addition to SFA, we have systematically used a great variety of surface analysis techniques (atomic force microscopy, contact angle, tribological, etc.). For example, quartz crystal microbalance (QCM) in conjunction with ellipsometry has helped us to determine the thickness of these polymer-surfactant aggregates as well as the amount of water that is immobilized. Much recently, we have demonstrated the utility of coarse grained computer simulations allowing for different scenarios of formulations to be studied regarding their potential for adsorption.

Towards tailored new materials

Breakthrough innovation requires vision. Pierre-Gilles de Gennes concepts have indicated the direction and illuminated the path to better design materials of exceptional performance. Natural polymers and proteins confirmed that sophisticated polymeric structures are at the origin of a great variety of functions. New materials discovery (natural or synthetic) is driven by the conviction that their structure and function can be inferred using the same concepts he explored.

(1) Sensorial attributes associated during the handling of hair (slipperness, tackiness, etc.).
(2) Ease of arranging hair in place and its temporary ability to stay in place.

[1] de Gennes P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, London, **1979**.
[2] Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Elsevier, New York, **2011**.

G.S. Luengo

F. Leonforte

N. Baghdadli

Gustavo S. Luengo, **Fabien Leonforte** and **Nawel Baghdadli** are research engineers at L'Oréal*.

* L'Oréal Research & Innovation, F-93600 Aulnay-sous-Bois.
Email: GLUENGO@rd.loreal.com

De la physico-chimie des polymères aux membranes pour la séparation des gaz

En science des matériaux, une membrane est définie comme une barrière sélective qui, sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, permet le passage ou l'arrêt de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. Parmi les différents types de membranes, celles constituées de polymères ont de nombreuses applications industrielles, en raison de leur faible coût de production et de leur facilité de traitement par rapport aux matériaux inorganiques.

Air Liquide conçoit et fabrique des modules de membranes polymères composées de fibres creuses asymétriques, ayant une première couche optimisée pour le support de la couche active et la résistance mécanique, et une couche fine externe supportée par la première et optimisée pour les propriétés de séparation. Un module contient environ un million de fibres creuses individuelles, qui sont installées dans des configurations géométriques permettant de répondre à des contraintes de perte de charge et de performance de la séparation envisagée. À l'échelle industrielle, la fabrication de membranes se fait traditionnellement par des itérations d'essais et d'erreurs, les paramètres de fonctionnement étant ajustés progressivement et empiriquement. La formalisation des mécanismes de formation de la membrane à travers des modèles systémiques est à la base de l'innovation dans la technologie de fabrication de membranes polymères. Dans ce contexte, les travaux de Pierre-Gilles de Gennes dans le domaine de la physico-chimie des polymères [1-3] constituent les fondements théoriques pour l'identification de paramètres importants, permettant ainsi de rationaliser le développement de membranes plus performantes.

Le potentiel des matériaux polymères peut être pleinement utilisé lorsqu'ils sont transformés en structures de fibres creuses, optimisant à la fois les performances de la séparation et la durée de vie du module membranaire. La fabrication des fibres creuses est obtenue par un procédé continu d'extrusion, suivi du processus de démixtion polymère/solvant/non-solvant induisant

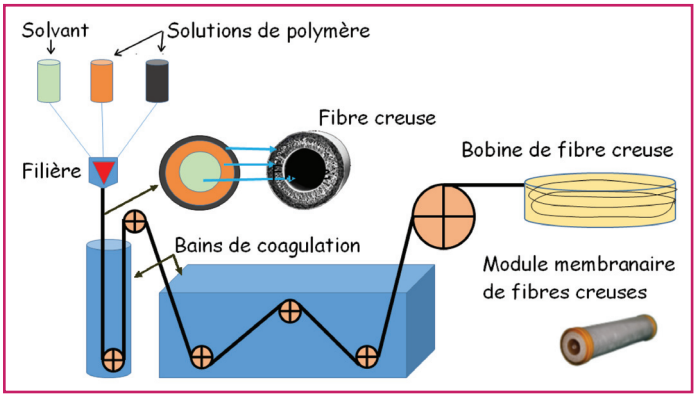


Schéma de fabrication de la membrane fibre creuse par la co-extrusion/coagulation d'un solvant de coagulation dans la partie centrale et deux solutions de polymères au travers d'une filière annulaire.

la formation d'une phase dense riche en polymère formant la couche de membrane active supportée autour d'une phase très diluée en polymère ayant une structure poreuse ouverte. La morphologie des membranes obtenues est liée aux caractéristiques rhéologiques et au comportement en phase des solutions de polymères pendant le filage. La séparation de phase des solutions polymères ou des polymères et des solvants est à l'origine des procédés TIPS (« séparation de phase induite par la température ») et SIPS (« séparation de phase induite par le solvant ») utilisés pour fabriquer les membranes, comme représenté schématiquement sur la *figure* ci-dessus. Le principe consiste à préparer les mélanges dans la région du diagramme de phase où il y a miscibilité totale, puis à provoquer la séparation de phase dans la région de décomposition spinodale du mélange polymère/solvant en changeant soit la température, soit la qualité du solvant.

Bien que l'énergie libre du mélange dans le formalisme Flory-Huggins-de Gennes puisse être utilisée comme une bonne ligne directrice pour formuler la décomposition spinodale dans le cadre de la thermodynamique d'équilibre, elle ne permet pas de prédire la dynamique du changement. P.-G. de Gennes a étendu l'étude de la dynamique de la décomposition spinodale aux mélanges de polymères [2] pour lesquels existe une variété d'échelles de longueur qui sont importantes, avec une dépendance en mobilité de la longueur d'onde des fluctuations dans le mélange de polymères. La dynamique de la séparation de phase est étroitement liée à la morphologie de la membrane résultante, et la compréhension des paramètres contrôlant la structure poreuse est un des axes d'amélioration des performances des membranes en forme de fibres creuses. Un deuxième axe d'amélioration consiste en la modulation contrôlée de la perméabilité de la membrane en introduisant dans la couche externe de polymère des charges inorganiques dispersées, dont l'effet principal est la modification de la distribution du volume libre dans les interfaces particules inorganiques-chaine de polymères comme décrit dans les modèles développés par Pierre-Gilles de Gennes [4-5].

[1] de Gennes P.-G., *Scaling Concepts In Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**.
[2] de Gennes P.-G., Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, p. 4756.
[3] Jannink G., de Gennes P.-G., Quasielastic scattering by semidilute polymer solutions, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, p. 2260.
[4] Mechanical properties of polymer interfaces, in *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, I.C. Sanchez (ed.), Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**.
[5] de Gennes P.-G., Solvent evaporation of spin cast films: "crust" effects, *Eur. Phys. J. E*, **2002**, *7*, p. 31.

Pluton Pullumbi*

* Air Liquide, Centre de Recherche Paris-Saclay, BP 126, Les Loges-en-Josas, F-78354, Jouy-en-Josas Cedex.
Courriel : pluton.pullumbi@airliquide.com

Apports de Pierre-Gilles de Gennes à la compréhension physique du pneumatique

Les contributions de Pierre-Gilles de Gennes à la physique de la matière molle sont considérables, à la fois sur le plan fondamental et sur celui de ses applications industrielles qui l'ont toujours guidé. Il a notamment révolutionné la physique des polymères et a contribué à clarifier les effets liés au mouillage, en particulier en ce qui concerne Michelin aux interfaces pneu-chaussée.

Mouillage

Nos échanges sur l'effet des énergies interfaciales et de la déformabilité [1] dans les transitoires de frottement gomme-sol sont à l'origine des travaux sur le démouillage intercalé que nous avons menés avec l'équipe de Françoise Brochard-Wyart à l'Institut Curie, et qui ont fait l'objet d'un chapitre de livre [2]. Après des études sur les élastomères modèles, le démouillage de l'eau intercalée entre une surface de verre et des caoutchoucs industriels a pu être visualisé et compris (voir *figure*).

La compréhension du rôle de l'élasticité et de la pression osmotique dans la rhéologie des émulsions [3] a permis le développement de celle-ci. La robustesse de cette forme de lubrification justifie son usage dans l'industrie ; elle sert par exemple pour le tréfilage des renforts d'acier utilisés dans les pneumatiques. Elle cause également le « gras mouillé », à savoir la perte d'adhérence due à l'intercalation d'un mélange d'eau et de graisse (typiquement du gazole) entre la route et le pneu, bien connu des motards.

Rhéologie des polymères

Les travaux de Pierre-Gilles de Gennes sur la structure et la dynamique des polymères [4-5] sont fondateurs. La notion de reptation – dont la mise en évidence par simulation moléculaire est fort difficile et dont il a étendu la compréhension aux polymères étoilés ou polydisperses – a donné lieu à des lois de comportement utilisées pour la simulation d'écoulements (modèles BKZ), y compris pour les mélanges industriels de caoutchouc [6].

La principale difficulté pratique pour l'industriel est bien entendu la caractérisation de systèmes souvent complexes : l'utilisation des outils d'analyse dont nous disposons (notamment la RMN dynamique) repose largement sur des idées initiées par de Gennes.

Interfaces et fracture

Ses travaux sur la tension superficielle des fondus, la diffusion mutuelle [7] et la cicatrisation(1) sont essentiels à la compréhension de l'adhésion polymère-polymère [8].

Ses travaux sur la conformation des polymères aux parois [9] et leurs transitions de repliement [10] illustrent l'influence des conditions aux parois sur la stabilité des écoulements dans les outils de mise en forme [11], bien que d'autres phénomènes soient également évoqués. Le frottement sec entre les élastomères et les charges renforçantes greffées ou non est à l'origine de l'effet « Payne », c'est-à-dire la viscoélasticité non linéaire

et thixotrope[2] des élastomères chargés aux petites déformations.

Les réflexions de P.-G. de Gennes sur l'importance de la dissipation en champ lointain [12] pour la résistance au décollement et sur le rôle des connecteurs dans la résistance des joints adhésifs [13] ont initié de nombreux travaux ultérieurs de toute une école « matière molle », en particulier sur le rôle de la fibrillation et plus généralement de la mixité de modes et des grandes déformations dans la résistance des joints adhésifs ; cette extraction de chaines se manifeste dans l'effet « Mullins » ou pseudo-endommagement aux grandes déformations des élastomères chargés, ainsi que dans le frottement sur des surfaces routières engommées. Un résumé de ses travaux peut être trouvé dans l'article de Hugh Brown dans *P.G. de Gennes' Impact on Science* [14].

Au-delà, son étude avec Ko Okumura sur la fracture de la nacre [15] démontre l'existence d'un émoussement particulier de la pointe de fissure lié à la flexion de la phase dure et constitue une source d'inspiration sur le rôle de l'hétérogénéité et de l'anisotropie dans la résistance à la fracture des caoutchoucs renforcés de charges nanométriques.

Bien que tous les mystères de la transition vitreuse ne soient pas éclaircis, les travaux de P.-G. de Gennes constituent une entrée en matière à des sujets essentiels pour la maitrise de l'adhérence des pneumatiques.

Mais plus encore, Pierre-Gilles de Gennes reste une source d'inspiration par la façon qui lui est si particulière de réduire un problème complexe à son épure, et par son style fait d'économie de moyens et d'une grande élégance, qui donne à ses articles une saveur toute particulière et qui évite au lecteur de se noyer dans les détails.

Observation en microscopie interférentielle du démouillage d'un film intercalé entre une plaque de verre et un élastomère modèle derrière une ligne de nucléateurs. Image obtenue à l'Institut Curie.

Notes et références

(1) *Cicatrisation* : reformation d'une cohésion suite à la refermeture d'une fracture.
(2) *Thixotropie* : évolution rhéologique due à une évolution structurale lente par rapport aux temps caractéristiques de l'écoulement.

[1] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Dewetting of a water film between a solid and a rubber, *J. Phys. Cond. Mat.*, **1994**, *6*, p. A9.
[2] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2005**.
[3] Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G., Hydrodynamic properties of fluid lamellar phases of lipid/water, *Pramana*, suppl. 1, **1975**, p. 1.
[4] de Gennes P.-G., Exponents for the excluded volume problem as derived by the Wilson method, *Phys. Lett.*, **1972**, *38A*, p. 5.
[5] de Gennes P.-G., Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles, *J. Chim. Phys.*, **1971**, *55*, p. 572.
[6] McLeish T.C.B., Larson R.G., Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: the pom-pom polymer, *J. Rheol.*, **1998**, *42*, p. 81.
[7] Wool R.P., *Polymer Interfaces: Structure and Strength*, Hanser, New York, **1995**.
[8] Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G., Molécules coulissantes à un interface polymère-polymère, *C.R. Acad. Sci.*, série 2, **1993**, *317*, p. 13.
[9] Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G., Shear dependent slippage at a polymer-solid interface, *Langmuir*, **1992**, *8*, p. 3033 ; Brochard-Wyart F., Gay C., de Gennes P.-G., Slippage of polymer melts on grafted surfaces, *Macromolecules*, **1996**, *29*, p. 377.
[10] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Coil-stretch transitions of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients, *J. Chim. Phys.*, **1974**, *60*, p. 5030.
[11] Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G., Viscosity at small scales in polymer melts, *Eur. Phys. J. E*, **2000**, *1*, p. 93 ; de Gennes P.-G., Conformation of polymers attached to an interface, *Macromolecules*, **1980**, *13*, p. 1069 ; de Gennes P.-G., Polymers at an interface: a simplified view, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **1987**, *27*, p. 189.
[12] de Gennes P.-G., Soft adhesives, *Langmuir*, **1996**, *12*, p. 4497 ; de Gennes P.-G., Pégosité, adhésion transitoire d'un polymère fondu sur un solide passif, *C.R. Acad. Sci.*, **1988**, *307*, p. 1949.
[13] Raphaël E., de Gennes P.-G.,, Rubber-rubber adhesion with connector molecules, *J. Chim. Phys.*, **1992**, *96*, p. 4002 ; Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G., Léger L., Marciano Y., Raphaël E., Adhesion promoters, *J. Chim. Phys.*, **1994**, *98*, p. 9405.
[14] *P.G. de Gennes' Impact on Science*, vol. II, *Soft Matter and Biophysics*, J. Bok, J. Prost, F. Brochard-Wyart (eds), Series on Directions in Condensed Matter Physics, vol. 19, World Scientific, **2009**.
[15] Okumura K., de Gennes P.-G., Why is nacre strong ? Elastic theory and fracture mechanics for biocomposites with stratified structures, *Eur. Phys. J. E*, **2001**, *4*, p. 121.

Jean-Michel Vacherand
est référent en science des matériaux chez Michelin*.

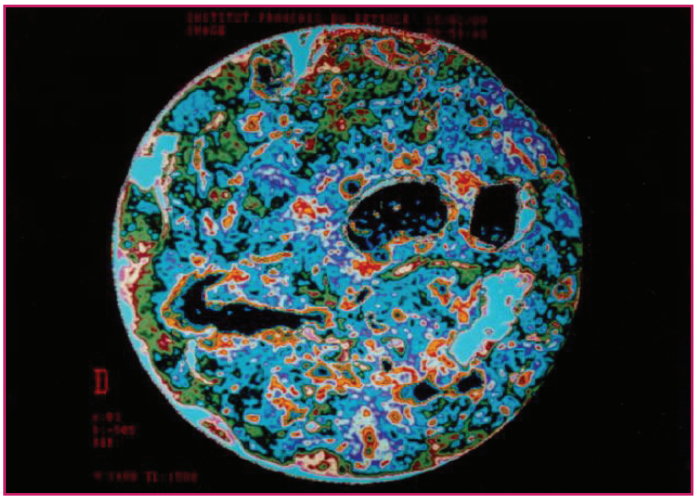
* Michelin, CERLadoux F19, 23 place des Carmes Déchaux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09.
Courriel : jean-michel.vacherand@michelin.com

L'impact des concepts développés par Pierre-Gilles de Gennes sur la recherche à IFPEN

Étudiants à l'ESPCI au début des années 1990, nous avons pu rencontrer Pierre-Gilles de Gennes, alors directeur de l'école, et être ainsi confrontés pour la première fois à la profonde originalité de son approche scientifique. Tout frais émoulus des classes préparatoires où nous étions devenus des champions de l'intégrale triple et du calcul différentiel, son discours d'accueil en première année nous faisait percevoir un monde nouveau, où le sens physique, l'appréciation des ordres de grandeur et les lois d'échelles permettaient des raisonnements audacieux et des résolutions élégantes de problèmes complexes. Volontiers provocateur, il répondait à la question d'ouverture de son discours d'accueil aux nouveaux étudiants : « *Combien y a-t-il d'accordeurs de piano à New York ?* », par un raisonnement par ordre de grandeur qui donnait des solutions dont la pertinence nous laissait pantois.

Ces concepts et approches innovants, développés et mis en application dans des domaines très variés, ont trouvé une résonance particulière avec la recherche menée à IFP Energies Nouvelles, en particulier à partir des années 1980.

À cette époque, les chocs pétroliers propulsent le prix du baril vers des sommets jamais atteints et le monde découvre sa dépendance aux ressources fossiles. Un domaine de recherche



Écoulements polyphasiques dans un échantillon de roche, visualisation au scanner X. Photo de février 1989 avec couleurs artificielles représentant les variations de contrastes de densité. © IFPEN.

émerge : la récupération assistée du pétrole. Il s'agit alors de mieux comprendre pourquoi près de 70 % du pétrole reste dans le milieu poreux. Quels sont les mécanismes de piégeage et quelles sont les conditions de remobilisation ?

En 1980, Pierre-Gilles de Gennes travaille depuis une dizaine d'années sur les polymères, pour lesquels il a proposé des concepts comme la reptation permettant de mieux comprendre leur comportement viscoélastique. Il s'intéresse alors à d'autres systèmes complexes en procédant par analogie et étudie notamment trois sujets liés à la récupération assistée du pétrole : les écoulements de fluides en milieu poreux, les tensioactifs et la mouillabilité. Il entre d'ailleurs à cette époque au conseil scientifique d'IFPEN, où il apporte son expérience et ses idées.

L'exploitation d'un gisement pétrolier est un problème scientifique complexe mettant en œuvre de nombreux mécanismes couplés où interviennent les concepts de percolation, de mouillabilité, de tension interfaciale entre eau et huile. L'exploitation pétrolière est toujours associée à une production d'eau et il est donc nécessaire de comprendre les propriétés des milieux poreux en présence de deux fluides. Dans cette configuration, l'un des fluides sera plus « mouillant » que l'autre vis-à-vis des interfaces minérales qui composent les pores. L'autre fluide se regroupe sous forme de gouttes et gouttelettes sous l'action des forces de surface. Se pose alors une question de « percolation », concept qui a passionné la communauté des physiciens et notamment Pierre-Gilles de Gennes, et qui pourrait être résumée ainsi : à partir de quel volume du fluide non mouillant dans l'espace poreux les gouttes se touchent-elles, formant un chemin continu tout au long du milieu poreux ?

Au seuil de percolation, un certain nombre de propriétés peuvent être déduites. C'est ainsi que Pierre-Gilles de Gennes fait en 1983 [1] une proposition d'estimation du coefficient de dispersion d'un traceur en écoulement dans un milieu poreux en présence de deux fluides. Il étudie également la différence de pression entre les deux fluides due aux courbures d'interfaces [2], ce qui lui permet de discuter l'effet de la vitesse d'écoulement sur la pression capillaire lors de l'imbibition d'un fluide mouillant dans un échantillon poreux.

Enfin, dans son article de 1982 sur les tensioactifs [3], il apporte des éléments clés sur les paramètres contrôlant l'apparition d'une phase microémulsion d'eau et d'huile en présence de surfactant. Cette configuration résulte d'un changement dans l'organisation du système eau/huile/tensioactif, qui annule quasiment les forces de surface et rend alors possible la remobilisation d'huile d'un gisement.

Son approche, mêlant analyse des ordres de grandeur et détermination des mécanismes physiques dominants dans un formalisme mathématique minimal, reste un guide puissant pour éclaircir des situations complexes telles que celles rencontrées dans la recherche à vocation industrielle. Cette approche est plus que jamais d'actualité pour aborder les nouveaux défis d'IFP Energies Nouvelles, liés à la transition énergétique et aux énergies renouvelables.

[1] de Gennes P.-G., Hydrodynamic dispersion in unsaturated porous media, *J. Fluid Mech.*, **1983**, *136*, p. 189.
[2] de Gennes P.-G., Dynamic capillary pressure in porous media, *Europhys. Lett.*, **1988**, *5*, p. 689.
[3] de Gennes P.-G., Taupin C., Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, p. 2294.

Y. Peysson

Yannick Peysson est chargé de mission auprès de la Direction générale d'IFPEN, et **Benjamin Herzhaft**, responsable de programme Recherche fondamentale à la Direction scientifique d'IFPEN*.

B. Herzhaft

* IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Courriels : yannick.peysson@ifpen.fr ; benjamin.herzhaft@ifpen.fr