



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

Séance solennelle de l'Académie des sciences / 16 juin 2009
Réception des nouveaux Membres sous la coupole de l'Institut de France

Physico-chimie de la matière molle : science fondamentale et applications industrielles
Didier Roux

La recherche est la source de progrès de l'humanité, progrès technologique certes mais aussi progrès humain en général, ce qui passe par une meilleure compréhension du monde qui nous entoure. La recherche conduisant à de nouvelles technologies ou de nouveaux produits procède très largement des mêmes mécanismes que la recherche fondamentale et s'appuie très fréquemment sur ses progrès. Non seulement il n'y a pas d'opposition entre recherche industrielle et recherche fondamentale mais elles se nourrissent très largement l'une de l'autre. Dans cette présentation nous décrirons quelques éléments illustrant cette relation entre science fondamentale et applications industrielles basés essentiellement sur mon expérience personnelle.

Un sujet emblématique démontrant bien l'apport du monde industriel à la science fondamentale a été celui des colloïdes et en particulier les recherches sur les microémulsions. La découverte des microémulsions s'est faite dans un laboratoire de Chimie dans les années 40 par deux chercheurs américains (Hoar et Schulman¹) qui travaillaient sur les émulsions et qui, en cherchant à nettoyer leurs instruments, ont ajouté un alcool long (du pentanol) à une émulsion. Le résultat surprenant a été l'obtention d'un liquide limpide transparent non visqueux contenant autant d'eau que d'huile et sensiblement différent des émulsions dont il parlait. Supposant qu'il s'agissait d'émulsion de très petites tailles (ceci s'est longtemps après avéré faux²), ils ont décrit la stabilité de ces phases et quelques principes en régissant la fabrication¹. Ceci est resté une curiosité de laboratoire pendant plus de 30 ans jusqu'à ce que la crise du pétrole des années 70 ne contribue fortement à faire naître un intérêt grandissant pour ces phases. En effet, une des propriétés des microémulsions, lorsque ces phases sont en équilibre avec de l'eau ou de l'huile est d'avoir une tension superficielle extrêmement basse (de plusieurs ordres de grandeurs plus faible que la tension superficielle entre l'eau et l'huile). Or lorsque l'on tente d'extraire le pétrole d'un puits, plus de la moitié de ce pétrole reste piégé à l'intérieur de la roche. Même en essayant de "pousser" ce pétrole restant avec un gaz ou de l'eau, le succès de ces efforts reste très limité à cause de la tension superficielle qui garde les gouttelettes d'huile piégées dans les pores de la roche. Une façon efficace d'extraire ce pétrole est d'envoyer un liquide de basse tension superficielle permettant de débloquent ces gouttelettes. Les industriels du pétrole ont donc identifié l'intérêt d'utiliser les microémulsions pour "laver" cette roche et récupérer ainsi une partie de ce pétrole restant³.

¹ Hoar, T. P. and Schulman, J. H., *Nature*, 1943, 152, 102

² Friberg, S. E. and Bothorel, P. (eds), *Microemulsions: Structure and Dynamics*, CRC Press, Boca Raton, 1987.

³ *Handbook of Microemulsion Science and Technology* Par K. L. Mittal, Promod Kumar Edition: illustrated
Publié par CRC Press, 1999

Afin d'optimiser et de contrôler l'utilisation des microémulsions pour la récupération assistée du pétrole, les grands groupes pétroliers ont donc fortement incité les scientifiques universitaires à travailler sur la compréhension de la structure et de la stabilité de ces phases. Les outils incitatifs étaient bien évidemment classiques (contrats industriels, thèses, groupements mixtes etc.). On a ainsi vu se créer partout dans le monde des équipes de fondamentalistes (physico-chimistes d'origine chimistes au départ puis de physiciens et de physico-chimistes travaillant ensemble par la suite). Assez rapidement et au fur et à mesure de la compréhension fondamentale, les universitaires ont découvert que ces phases étaient extrêmement intéressantes d'un point de vue fondamental car elles correspondaient à une classe de problèmes illustrant le comportement thermodynamique de films minces soumis aux fluctuations thermiques et pouvant prendre différentes formes topologiques en fonction de la compétition entre l'énergie de courbure de ces films et l'entropie. J'ai eu la chance de pouvoir participer à toute cette aventure du côté de la recherche fondamentale et nous avons ainsi pu faire un certain nombre de découvertes. Avec un collègue américain, Cyrus Safinya, nous avons pu démontrer l'existence expérimentale d'interactions d'ondulations d'origine entropique lorsque des membranes flexibles soumises à des fluctuations thermiques entrent en interactions⁴. Interactions qui avaient été prédites quelques années auparavant par un théoricien, Wolfgang Helfrich. Nous avons ensuite, en collaboration avec une équipe internationale, et sur la base d'un modèle théorique de la stabilité des microémulsions, proposé l'existence d'une nouvelle phase de membranes connectées aléatoirement dans l'espace que nous avons appelé phase éponge⁵. L'existence expérimentale de cette phase a été découverte pratiquement en même temps par une équipe de Montpellier dirigée par Grégoire Porte. Enfin, la compréhension assez générale du comportement statistique de membranes fluctuantes a permis de mieux décrire les stabilités respectives des phases lamellaires/éponges et phases de vésicules. Ces études ont permis de tisser des liens avec d'autres domaines de la physique comme la théorie des cordes. Pierre Gilles de Gennes dans sa lecture de prix Nobel avait d'ailleurs noté cette connexion⁶. Cela a donné lieu à un foisonnement de travaux très fondamentaux et qui se sont développés en s'éloignant fortement des applications qui avaient motivé l'intérêt initial.

Du point de vue des applications, il faut noter qu'assez tôt (dès le début des années 80) la crise pétrolière étant achevée et le prix du pétrole ayant retrouvé un niveau trop bas pour rendre l'utilisation de microémulsions intéressante, les compagnies pétrolières ont laissé tomber leurs études (et les financements incitatifs qui allaient avec...) alors que les études fondamentales se développaient indépendamment et prenait de l'ampleur. D'autres applications industrielles que celles initialement visées ont cependant été réalisées⁷. Suite à ces travaux je me suis alors dirigé vers la physico-chimie hors d'équilibre en essayant de comprendre les structures de ces phases de membranes (en particulier les phases lamellaires) sous écoulement et nous avons pu ainsi mettre en évidence des transitions de phases hors d'équilibre très intéressantes conduisant entre autre à des organisations spontanées en

⁴ "Steric interactions in a model membrane system: a synchrotron x-ray study", C.R. SAFINYA, D. ROUX, G.S. SMITH, S.K. SINHA, P. DIMON, N.A. CLARK and A.M. BELLOCQ, Phys. Rev. Lett. 57, 2718 (1986)

⁵ "Random surface model for the L₃ phase of dilute surfactant solutions", M.E. CATES, D. ROUX, D. ANDELMAN, S. MILNER and S.A. SAFRAN, Europhysics letters 5, 733, (1988)

⁶ "One of the great successes in this field has been the invention of the "sponge phase" of microemulsions. But, more generally, it is amusing to learn from these people that there is some overlap in thought between the hightow string theories and the descriptions of soaps!" PG de Gennes, Nobel lecture : http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/gennes-lecture.pdf

⁷ Uses and applications of microemulsions Bidyut K. Paul* and Satya P. Moulik**, CURRENT 990 SCIENCE, VOL. 80, NO. 8, 25 April 2001

vésicules multilamellaires (phase "oignon"⁸) à partir de phases lamellaires classiques. Ceci nous a permis de développer un procédé de fabrication de ces vésicules multilamellaires (de type liposome) et de créer une entreprise afin d'en assurer la commercialisation.

En s'appuyant sur la présentation rapide de ces deux exemples, on peut illustrer les interactions entre applications industrielles et sciences fondamentales : dans le premier cas, ce sont les industriels qui, face à une problématique nouvelle, cherchent dans le monde fondamental des expertises et des compétences leur permettant de progresser. Ces recherches ont débouché après coup sur des travaux fondamentaux indépendants de l'intérêt industriel. Dans le second cas, c'est au contraire une découverte fondamentale d'un nouveau type d'instabilité hydrodynamique qui conduit à un nouveau procédé de fabrication de liposome qui a pu être industrialisé. En conséquence, on s'aperçoit que l'industrie peut être à la fois une source d'inspiration et le débouché naturel de la science fondamentale.

⁸ "Preparation of monodisperse multilayer vesicles of controlled size and high encapsulation ratio" Olivier DIAT and Didier ROUX Journal de Physique II France 3, 9 (1993)