



HAL
open science

Études des propriétés mécaniques d'empilements désordonnés de billes de gel

Touria Lachhab

► **To cite this version:**

Touria Lachhab. Études des propriétés mécaniques d'empilements désordonnés de billes de gel. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994. Français. NNT: . tel-00529715

HAL Id: tel-00529715

<https://pastel.hal.science/tel-00529715>

Submitted on 26 Oct 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NS 19172 (4)

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

Spécialité: structures et matériaux

par

Touria LACHHAB

**ETUDES DES PROPRIETES MECANQUES D'EMPILEMENTS
DESORDONNES DE BILLES DE GEL**

Soutenue le 28 Février 1994 devant la Commission d'Examen composée de

MM. E. GUYON	Président
J.C BACRI	Examineur
S.J CANDAU	Examineur
B. CAMBOU	Examineur
N. RIVIER	Rapporteur
H. VAN DAMME	Rapporteur
C. VERNET	Examineur
C. WEILL	Examineur

5

15



A ma mère

A mes frères et soeurs

A Assya et Fatiha

A Ahmed

Et à tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etude et de Recherche en Analyse des Matériaux et au Laboratoire des Matériaux et Structures en Génie Civil. Je tiens à remercier les Directeurs de ces laboratoires, Messieurs A. ERLACHER et M. FREMOND de m'avoir accueillie au sein de leur équipe.

Je remercie tout particulièrement Madame C. WEILL qui a dirigé constamment cette étude; qu'elle trouve ici le témoignage de ma gratitude, et ma reconnaissance pour la formation scientifique que j'ai pu acquérir avec elle, ainsi que le soutien permanent qu'elle m' a prodigué.

Monsieur le Professeur E. GUYON m'a fait un grand honneur en acceptant de présider ce jury. Je lui en suis très reconnaissante.

Que Messieurs J.C. BACRI, B. CAMBOU, S.J. CANDAU, N. RIVIER, H. VAN DAMME et C. VERNET, qui ont bien voulu participer à mon jury et examiner mon travail, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs D. BIDEAU, S. ROUX et D. MAUGIS auxquels je suis redevable de nombreuses explications et discussions multiples et répétées.

Je voudrais également associer à mes remerciements Messieurs J. BASTIDE et F. SCHOSSELER dont les remarques et suggestions m'ont été très utiles.

Je remercie vivement F. CHEVOIR de m'avoir encouragée et soutenue tout au long de mon travail.

Que Monsieur P. MOUCHERONT trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a fournie au début de ce travail.

Je remercie également tous les techniciens qui ont aidé à la réalisation de ce travail.

J'ai été très heureuse d'avoir réalisé une grande partie de ce travail au sein de l'équipe du LMSGC. Je suis particulièrement reconnaissante à tous mes amis et collègues de m'avoir aidée à finir ce travail dans une très bonne ambiance de camaraderie.

PLAN

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES ET THERMODYNAMIQUES DES GELS MONOLITHIQUES D'ACIDE POLYACRYLIQUE

<u>INTRODUCTION</u>	10
---------------------	----

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des gels monolithiques d'acide polyacrylique

I - Introduction	14
------------------	----

II - Synthèse et résultats	14
----------------------------	----

II - 1 - Méthode de préparation des gels monolithiques	14
--	----

II - 2 - Résultats de synthèse	18
--------------------------------	----

III - Caractérisation des gels	21
--------------------------------	----

III - 1- Gonflement à l'équilibre	21
-----------------------------------	----

a - Introduction

b - Modèles

c - Expériences et résultats

III - 2 - Module élastique	28
----------------------------	----

a - Modèle

b - Expériences effectuées et résultats

IV - Conclusion	35
-----------------	----

CHAPITRE 2 : Mesure directe de la pression osmotique dans les gels d'acide polyacrylique

I - Introduction	37
------------------	----

II - Modèles théoriques	38
-------------------------	----

III - Mesure directe de la pression osmotique dans les gels	43
III - 1- Dispositif expérimental	43
III - 2- Mesure de la pression osmotique	45
III - 3 - Expériences effectuées et résultats	49
IV - Conclusion	57
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 1</u>	58

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES D'EMPILEMENTS DÉSORDONNÉS DE BILLES DE GEL

<u>INTRODUCTION</u>	62
<u>CHAPITRE 1</u> Propriétés mécaniques d'empilements polydisperses de billes de gel soumis à une compression oedométrique	
I - Introduction	69
II - Comportement mécanique d'empilements de billes de gel soumis à une compression oedométrique (échantillons gonflés dans une solution de salinité donnée)	
II - 1 - Rappels théoriques	72
<i>a - loi locale</i>	
<i>b - Comportement global</i>	
II - 2 - Le matériau	75
II - 3 - Préparation des échantillons et techniques de mesure	75
<i>a - Préparation des échantillons</i>	
<i>b - Dispositif expérimental et techniques de mesure</i>	
II - 4 - Expériences effectuées et résultats de mesure	80
<u>II- 4 - A - Cycles de compression quasi-statiques</u>	83
A - 1 Caractéristique globale et effet des cycles de pression	83
A - 2 Effet d'une variation de Δt	84

<u>II - 4 - B - Cycles de compression dynamiques</u>	87
B - 1 - Effets des cycles de pression et de la vitesse de déformation	
B - 2 - Effet de paroi	91
B - 3 - Effet d'une augmentation de la déformation maximale	93
II - 5 - Interprétation et Discussion des résultats	96
5 - 1 - Caractéristique Force-Déformation et stabilisation	96
5 - 2 - Comportement global et effet de paroi	97
5 - 3 - Comportement aux très grandes déformations	102
5 - 4 - Quelle est l'origine de la dissipation d'énergie ?	106
<i>a - Relaxation des contraintes dans l'empilement</i>	106
<i>b - Dissipation d'énergie dans l'empilement</i>	111
III - Empilements gonflés dans une solution saline puis plongés dans l'huile silicone	
III - 1 - Introduction	113
III - 2 - Préparation des échantillons et expériences effectuées	116
III - 3 - Résultats de mesure	117
3 - 1 - Caractéristiques F (ϵ): comparaison avec les empilements plongés dans une solution saline	117
3 - 2 - Etude de la relaxation des contraintes dans l'empilement plongé dans l'huile	126
V - Conclusion	128
<u>CHAPITRE 2 : Etude du comportement mécanique de l'empilement de billes de gel sous compression isotrope</u>	
I - Introduction	133
II - Principe de l'expérience et expériences effectuées	133
II - 1 - mode opératoire	133
II - 2 - Expériences effectuées	137
III - Résultats de mesure et interprétation	137
CONCLUSION	146
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 2</u>	151
<u>ANNEXE 1</u>	154

INTRODUCTION GENERALE

La matière granulaire est partout présente sur la terre sous des formes variées : les sables secs du désert, les sols saturés, les sédiments au fond des océans et dans le lit des fleuves, en constituent des exemples. Une grande partie des matières premières se trouve également dans l'état granulaire, qu'il s'agisse des minerais, des sables ou des granulats.

D'une manière générale, sous le terme d'"état granulaire" sont regroupés des milieux très complexes, aux comportements très riches et très variés : un sable saturé d'eau et un sable sec, un ensemble de particules nanométriques ou millimétriques, n'auront pas du tout les mêmes propriétés. La connaissance de celles-ci est très importante pour pouvoir maîtriser le transport et le stockage de la matière en grains, qui pose des problèmes souvent difficiles à résoudre, comme la ségrégation sous vibrations, ou le phénomène de blocage des céréales ou du ciment dans les silos, qui peut conduire à la ruine de ces installations. Des pans entiers de l'industrie, tels que l'industrie chimique et la sidérurgie, sont concernés par ces problèmes. Le traitement et l'utilisation des milieux granulaires joue un rôle central dans le domaine du génie civil, pour la fabrication des bétons: en particulier, on cherche à modifier leurs propriétés mécaniques en variant les granulats que l'on emploie, soit pour des raisons techniques (dans la fabrication des bétons légers par exemple), soit pour des raisons économiques (en diminuant les coûts de construction en utilisant des matières premières locales, comme le sable). Dans les industries à valeur ajoutée comme l'industrie pharmaceutique, ou dans l'élaboration des céramiques, par exemple, les grains utilisés peuvent être très petits. Il en résulte des interactions spécifiques à prendre en compte dans le traitement des poudres en général.

Les milieux granulaires sont par ailleurs un sujet d'intérêt pour les scientifiques depuis de nombreuses années. Depuis plus de cent ans, les mécaniciens des sols, d'une part, et les hydrodynamiciens, d'autre part, ont observé ces systèmes et se sont attachés à la compréhension de leurs lois de comportement.

Depuis une dizaine d'années également, les physiciens se sont penchés sur les propriétés tout à fait singulières de ces systèmes, que l'on peut difficilement traiter dans une approche unifiée. Cette difficulté provient en partie du fait que l'état granulaire n'est pas classifiable dans la terminologie habituelle des différents états de la matière: il n'est ni solide, ni liquide, ni gazeux. Selon les interactions entre les particules, liées à leur taille et au fluide dans lequel elles sont plongées (eau, air, solvant organique...), leur densité, les conditions aux limites et les sollicitations imposées au système, une assemblée granulaire pourra se comporter localement plutôt comme un solide, comme un liquide, ou comme un gaz dense.

L'écoulement des milieux granulaires est également un vaste sujet d'études. Dans l'air, plusieurs régimes de comportement peuvent être observés. Si le flot est rapide et le milieu peu dense, sa description fait surtout intervenir les chocs entre les particules, et le problème peut être traité comme celui d'un gaz dense de particules. Si, au contraire, il s'agit du déplacement lent d'un milieu dense, la durée du contact entre les particules peut être très variable, et l'importance du frottement entre les particules, individuelles ou regroupées en amas qui se déplacent les uns par rapport aux autres, devient très important.

La description des propriétés moyennes du système en écoulement pose des problèmes que l'on ne rencontre pas habituellement en hydrodynamique. Les particules étant macroscopiques, elles ne sont pas soumises à l'agitation thermique, et on ne peut pas simplement définir une température dans le système. Les expériences exigent en outre d'étudier des systèmes très grands, qui ne sont pas ergodiques.

Un autre problème important, caractéristique des milieux constitués de particules macroscopiques, qu'il s'agisse de l'espace des grains ou de l'espace des pores, est le fait qu'on puisse difficilement visualiser ce qui se passe au coeur du système (c'est aussi le cas des milieux poreux en général). A moins d'utiliser des méthodes de visualisation très lourdes, qui sont souvent destructrices (qui comportent la fabrication d'échantillons, le moulage, puis des coupes et l'analyse de celles-ci par traitement d'image pour reconstituer le système

tridimensionnel), on est souvent conduit à simplifier le problème en étudiant des milieux bidimensionnels.

Si on s'intéresse au problème du comportement mécanique d'un empilement de particules, on doit prendre en compte l'hétérogénéité et le désordre du milieu. L'observation par photoélasticité de milieux granulaires sous compression a mis en évidence l'existence d'un réseau hétérogène des particules contraintes, qui croît avec la force appliquée. D'une façon générale, les propriétés de transport dans le milieu dépendent fortement de sa géométrie, qui varie elle-même avec les contraintes appliquées. Il résulte de ce couplage intime entre la structure et les déformations, ou les forces imposées, des propriétés mécaniques (ou électriques, ...) non-linéaires, qui dépendent en particulier de la taille du système. Ceci a conduit les physiciens à essayer d'utiliser certains concepts issus de la physique statistique pour décrire le comportement global du système, en particulier au voisinage du seuil de rigidité, où le système commence à supporter des contraintes (ou des déformations) imposées non nulles. Le simple problème de la description des forces intergranulaires dans un tas de sable est un problème complexe. C'est aussi un thème de recherche qui intéresse actuellement de nombreux physiciens et mécaniciens.

Les problèmes de stabilité mécanique et de transmission des forces dans un empilement ont été abordés théoriquement en essayant d'utiliser des modèles de type percolation, qui sont pertinents dans les systèmes très désordonnés et à fort contraste lorsque le système devient stable mécaniquement et présente une rigidité non nulle, ainsi que des modèles de type champ moyen, qui rendent compte du comportement non-linéaire dû à l'accroissement des contacts qui transmettent des forces dans le système quand la contrainte appliquée augmente. Malheureusement, il est très difficile d'effectuer des simulations numériques d'un grand nombre de particules formant un empilement désordonné à trois dimensions.

Aussi avons nous choisi d'aborder dans notre travail le problème du comportement mécanique d'un système modèle tridimensionnel par une approche expérimentale. Nous avons étudié le comportement mécanique d'empilements désordonnés de sphères. Le matériau qui constitue les particules est un gel de polymère chargé gonflé dans l'eau, qui présente plusieurs propriétés intéressantes. Les particules gonflées ont une densité très proche de celle du solvant, ce qui permet d'annuler pratiquement l'effet de la gravité dans le système. Cela nous permet de disposer d'empilements très lâches, car très peu précontraints par la gravité lors de leur construction, et donc raisonnablement isotropes. En outre, nous contrôlons de manière réversible la taille des particules en faisant varier la salinité du solvant. En construisant un empilement dans une cellule poreuse rigide, on peut induire des réarrangements en gonflant et dégonflant successivement les particules. On mesure alors la force exercée par les particules, contraintes à occuper un volume constant, à déplacement nul, sur la partie supérieure de la cellule, en fonction de la salinité, qui est le paramètre de contrôle dans notre expérience. On génère ainsi une contrainte de nature isotrope dans l'empilement.

Nous avons essayé d'aborder l'étude du comportement au voisinage du seuil de rigidité dans le système, qui est un problème difficile. En effet, dans ce régime, il existe très peu de contacts qui transmettent des forces, et la distribution de celles-ci est très large. Le comportement de l'empilement est critique, et le déplacement d'une particule gonflant dans l'empilement est alors ressenti en tout lieu du système, car la longueur de corrélation caractéristique du phénomène diverge au seuil. Par conséquent, les forces exercées par les particules sur les parois de la cellule sont très faibles, et le temps que met le système à se stabiliser est très long. En outre, la détermination d'un exposant caractérisant l'évolution de la force avec le paramètre de contrôle nécessite de connaître avec précision le seuil de rigidité dans le système. Il faut donc pouvoir mesurer avec une très grande précision la force, ainsi que le paramètre de contrôle, dans les expériences.

Connaissant par avance toutes ces difficultés, nous avons choisi d'aborder cette étude des empilements en effectuant des expériences de compression oedométrique à salinité donnée; le terme oedométrique est généralement utilisé pour désigner une compression verticale dans laquelle la condition aux limites imposée est une déformation latérale nulle. Nous avons alors étudié l'effet de certains paramètres sur la caractéristique globale (force-déformation) dans le système. Nous nous sommes intéressés aux effets de la taille du système (nombre de particules) et à l'effet de structuration par les parois planes de la cellule. Nous avons ensuite étudié le comportement aux fortes déformations en regardant comment évolue la caractéristique avec la déformation maximale imposée. Parallèlement, la caractéristique locale a été mesurée sur une particule. Par ailleurs, nous avons également abordé le problème de la dissipation qui se produit au cours des cycles de compression par des expériences de relaxation de la force sous déformation imposée. Cette étude a été facilitée par l'étude des propriétés mécaniques d'empilements prégonflés dans l'eau, puis plongés dans un solvant hydrophobe, qui est une huile silicone. Dans ce cas, on élimine le problème complexe du couplage des particules avec le solvant dans lequel elles sont gonflées, qui complique la description de leurs propriétés mécaniques.

Dans une première étape de notre travail, nous avons étudié les propriétés mécaniques et thermodynamiques du matériau gel qui constitue les billes, qui sont utiles à la compréhension du comportement mécanique des empilements. Il s'agit d'un gel d'acide polyacrylique fortement ionisé. Ce système physico-chimique a été étudié récemment dans la littérature. On dispose en particulier de données concernant le module élastique, le taux de gonflement à l'équilibre, et le coefficient de diffusion coopératif de gels monolithiques d'acide polyacrylique en fonction des paramètres du système, qui sont : la concentration en polymère et le taux de réticulation dans le gel, ainsi que la concentration en sel dans la solution dans laquelle il est gonflé. En outre, des expériences de diffusion statique de la lumière et de neutrons aux petits angles fournissent également des renseignements sur la structure microscopique du système.

La méthode de synthèse des billes de gel, et celle des gels monolithiques que l'on fabrique au laboratoire, sont différentes. Les billes de gel sont synthétisées de façon industrielle, dans une suspension inverse d'eau dans l'huile stabilisée par agitation. Pour cette raison, il ne nous est pas possible de fabriquer des gels ayant la même formulation que celle des billes. Toutefois, les résultats obtenus sur les gels monolithiques donnent des ordres de grandeurs et des formes de variation des différentes propriétés physiques du gel en fonction des paramètres du système qui sont précieux pour la compréhension ultérieure du comportement mécanique des billes de gel plongées dans l'eau salée.

Dans les expériences de compression isotrope de l'empilement, on part d'un état d'équilibre de gonflement. En diminuant la salinité de la solution la pression osmotique dans les billes augmente provoquant un gonflement des billes qui se déforment au contact les unes des autres. La pression osmotique apparaît donc comme la source de la déformation dans notre système.

Nous avons mesuré la pression osmotique, en fonction de la concentration en polymère et du taux de neutralisation, dans des gels monolithiques d'acide acrylique synthétisés au laboratoire. Nous avons pour cela mis au point un dispositif original de mesure directe de la pression osmotique dans les gels. Pour ces mesures, ainsi que pour les mesures du module élastique, il est nécessaire de disposer de gels de forme bien définie. Dans ce but, nous avons élaboré une méthode de synthèse qui nous permet d'obtenir des gels cylindriques homogènes. Nous avons ensuite caractérisé les gels obtenus par des mesures du taux de gonflement à l'équilibre et du module élastique. Puis nous avons réalisé des expériences de mesure de la pression osmotique sur ces gels.

Cette thèse comprend deux parties. La première partie est consacrée à l'étude des gels monolithiques d'acide polyacrylique partiellement ionisés. Nous présentons dans un premier chapitre la méthode de synthèse des gels, et les résultats obtenus pour les mesures de taux de gonflement à l'équilibre et de module élastique effectuées sur ces gels. Ces résultats sont

ensuite comparés à ceux existant dans la littérature. Le second chapitre traite des mesures de pression osmotique. On y donne tout d'abord l'expression théorique de la pression osmotique dans une solution semi-diluée de polyélectrolyte. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental, le protocole de mesure, et les expériences effectuées. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à la théorie, d'une part, et à des valeurs de compressibilité osmotique obtenues par des expériences de diffusion de lumière existant dans la littérature sur le même système physico-chimique, d'autre part.

Dans la seconde partie du mémoire, nous étudions les propriétés mécaniques d'empilements de billes de gel. Dans le premier chapitre, nous présentons tout d'abord les expériences de compression oedométrique sur des empilements de particules gonflées et maintenues dans l'eau salée. Nous présentons le dispositif expérimental que nous avons réalisé pour cette étude, et les expériences effectuées. On étudie ensuite le cas particulier où le solvant dans lequel les particules, après gonflement dans l'eau salée, sont immergées, est de l'huile silicone. Le second chapitre est consacré aux expériences de compression isotrope. Les résultats obtenus dans cette partie sont comparés en particulier à ceux d'expériences de compression oedométrique d'empilements bidimensionnels de cylindres existant dans la littérature.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES GELS MONOLITHIQUES D'ACIDE POLYACRYLIQUE

INTRODUCTION

De façon générale, un gel est constitué d'un ensemble de chaînes de polymère gonflé dans un solvant. Les chaînes sont attachées les unes aux autres en des points appelés points de réticulation et forment un réseau tridimensionnel. Ce mode de liaison, ou réticulation, peut être d'origine chimique. Dans ce cas, les points de branchement du réseau sont assurés par des molécules particulières de fonctionnalité supérieure ou égale à trois, qui portent le nom de réticulant. Les gels chimiques peuvent alors être fabriqués de deux façons différentes. Une première méthode consiste à disposer initialement de chaînes portant des groupements réactifs à leurs extrémités. Ces groupements réagissent ensuite avec les molécules de réticulant, pour former le gel. Dans ce cas, la distribution de la taille des chaînes est initialement prise la plus faible possible, et par conséquent, la taille de la maille joignant deux points de réticulation est assez bien définie. La deuxième méthode est la suivante : on fait réagir simultanément dans le solvant des molécules de monomères et de réticulants. La distribution de la taille des mailles est alors beaucoup plus grande, et on en connaît seulement une valeur moyenne. Les gels ainsi obtenus sont appelés gels statistiques. Enfin, la réticulation peut être d'origine physique : localement, des monomères appartenant à plusieurs chaînes sont liés entre eux par des forces de Van der Waals. Dans ce cas, une élévation de température relativement modérée, ou l'application d'un cisaillement peut briser ces liaisons et provoquer la destruction du réseau. C'est le cas de la gélatine, par exemple.

Les gels d'acide polyacrylique sont des gels chimiques et statistiques, gonflés dans une solution aqueuse. Une fraction des groupements acides est dissociée dans l'eau, et les chaînes comportent donc des groupements ionisés. L'électroneutralité du système est assurée par les contre-ions en solution. Les polymères chargés portent le nom de polyélectrolytes. Un gel d'acide acrylique est donc un gel de polyélectrolytes.

La présence de charges sur les chaînes permet au gel de gonfler très fortement dans l'eau. Ainsi, un gel d'acide polyacrylique totalement ionisé peut, en absorbant de l'eau pure, gonfler et multiplier plusieurs centaines de fois son volume par rapport à l'état sec. Ces gels

sont utilisés principalement pour leur grande rétention d'eau, qui dépend de façon contrôlée de la présence d'un sel monovalent, comme NaCl, en solution.

D'une façon générale, les gels de polyélectrolytes sont d'une grande importance pratique. Ils sont utilisés, par exemple, dans l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire, et ont aussi des applications en robotique. Ils sont également employés pour la récupération des métaux en solution.

Outre leur importance industrielle, les gels, ainsi que les solutions de polyélectrolytes, présentent une variété de comportements qui sont très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental. A cause des interactions électrostatiques à longue portée dues à la présence des charges sur les chaînes, la physique de ces systèmes est très différente de celle des polymères neutres en solution. En augmentant progressivement la densité des charges sur les chaînes, l'importance relative des forces de Van der Waals, attractives et à courte portée, qui sont toujours présentes dans les polymères, et des forces électrostatiques, répulsives et à longue portée, varie considérablement. Par conséquent, différents régimes de comportement peuvent apparaître.

Dans le cas de l'acide polyacrylique, les charges assurent la solubilisation des chaînes hydrophobes dans l'eau. En effet, si les chaînes ne comportent pas de charges, elles sont insolubles dans l'eau, et on observe alors une ségrégation macroscopique, comme c'est le cas habituellement pour un polymère en mauvais solvant.

Quand le nombre de charges sur les chaînes augmente, les interactions électrostatiques deviennent comparables aux interactions de volume exclu; le système tend alors à ségréger à une échelle microscopique, car une ségrégation macroscopique entraînerait une trop grande diminution de l'entropie des contre-ions. Ce phénomène de séparation en microphases a été étudié récemment, théoriquement (1,2), et par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (3,4). Il dépend de la température, de la concentration en polymère, et du taux de charges sur les chaînes. La théorie prédit qu'en abaissant la température, le gel devrait présenter une transition de phase microscopique en domaines de charges opposées constitués de régions diluées et concentrées en polyions. Cette séparation de phase correspond à de très grandes

fluctuations de concentration en polymère dans le système à une certaine échelle q^{*-1} . Les résultats des expériences sont en bon accord avec la théorie, bien que les mésophases n'aient pas été directement observées.

Enfin, si le taux de charge sur les chaînes est important, celles-ci gonflent dans l'eau, qui est alors un bon solvant pour le système. Notons en outre que la présence d'un sel dans la solution écrante les interactions électrostatiques, et provoque un dégonflement des gels.

Récemment, de nombreuses études expérimentales ont été faites sur les gels d'acide polyacrylique. En particulier, le processus de gonflement et le gonflement à l'équilibre de billes de gel et de gels monolithiques ainsi que le module élastique ont été étudiés en fonction des paramètres du système, qui sont la concentration en polymère, le taux de charges sur les chaînes, et la concentration en sel (5). Des expériences de diffusion de lumière ont également permis de mesurer le module de compressibilité longitudinal et le coefficient de diffusion coopératif du réseau en fonction de ces mêmes paramètres (3).

Nous présentons dans cette partie des mesures directes de pression osmotique effectuées sur des gels d'acide polyacrylique monolithiques partiellement ionisés synthétisés au laboratoire. Cette étude a nécessité la mise au point d'un dispositif original de mesure de la pression osmotique dans les gels, et d'une méthode de synthèse des gels adaptée aux contraintes imposées par le processus expérimental.

Nous présentons dans le premier chapitre la synthèse et la caractérisation des gels monolithiques. Le deuxième chapitre est consacré aux mesures de pression osmotique.

CHAPITRE 1

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES GELS MONOLITHIQUES D'ACIDE POLYACRYLIQUE

I - Introduction

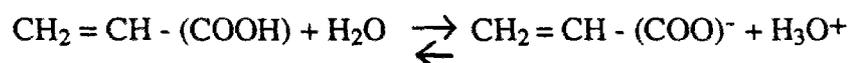
Pour réaliser des mesures directes de pression osmotique sur des gels à l'aide du dispositif expérimental que nous avons mis au point au laboratoire, il est nécessaire de disposer de gels macroscopiquement homogènes et ayant une bonne définition géométrique. Dans ce but, nous avons élaboré un protocole de synthèse. Celui-ci nous a permis, d'une part, de synthétiser des gels cylindriques et homogènes, et d'autre part de réduire le temps de prise du gel par rapport à d'autres méthodes de synthèse utilisées pour le même système physico-chimique. Nous avons ensuite caractérisé les gels obtenus par des mesures de taux de gonflement à l'équilibre et de module élastique.

Dans ce premier chapitre, on présentera tout d'abord la méthode de préparation des gels d'acide polyacrylique et les résultats des différents essais de synthèse. On donnera ensuite, après avoir rappelé brièvement certains modèles théoriques décrivant le gonflement et l'élasticité des gels de polyélectrolytes, les résultats des mesures du taux de gonflement à l'équilibre et du module élastique des gels obtenus. Tous les résultats expérimentaux seront confrontés aux prévisions théoriques, et comparés à ceux obtenus par F. Ilmain et collaborateurs (5) sur des gels d'acide polyacrylique.

II - Synthèse et résultats

II - 1 - Méthode de préparation des gels monolithiques

Les gels d'acide polyacrylique sont obtenus par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique dans l'eau. L'agent réticulant est le N-N' méthylènebisacrylamide et l'initiateur de la réaction de polymérisation est le persulfate d'ammonium. Le taux de réticulation r est le rapport du nombre de moles de réticulant au nombre de moles d'acide acrylique. La réaction de polymérisation a lieu à 70°C. L'acide acrylique est un acide faible qui se dissocie partiellement dans l'eau selon la réaction d'équilibre suivante :



Le taux de dissociation α_d est défini comme étant le rapport du nombre de moles d'acide dissocié au nombre total de moles d'acide. Pour l'acide acrylique, α_d est très faible et est une fonction décroissante de la concentration en acide, C_m ($M \equiv \text{Moles/l}$). Pour $C_m = 1M$, α_d est de l'ordre de $7.5 \cdot 10^{-3}$ ($\alpha_d \cong \sqrt{\frac{K_a}{C_m}}$ où K_a est la constante d'équilibre de l'acide acrylique; $K_a = 5.6 \cdot 10^{-5}$).

Afin d'augmenter le taux total de charges dans le gel, α_t , soit la fraction de groupements ionisés sur les chaînes, une fraction f de l'acide acrylique est neutralisée par la soude avant la réaction de gélification, selon la réaction de neutralisation suivante :



$$\alpha_t = \alpha_d + f \quad (2.1)$$

Pour $f > 0.1$, α_d est négligeable et $\alpha_t = f$.

Pour synthétiser le gel on procède de la manière suivante : on fabrique une solution aqueuse homogène en ajoutant dans l'ordre dans une fiole jaugée : l'initiateur, le réticulant, l'acide acrylique, une fraction donnée f de soude puis de l'eau. Une fraction de la solution de préparation est ensuite versée dans un erlenmeyer où elle est soumise pendant 15 mn à un faible vide (obtenu à l'aide d'une trompe à eau; la pression est alors de 20 mbar à température ambiante), afin d'éliminer la plus grande partie des gaz contenus dans la solution. Puis on élimine l'oxygène, qui est un inhibiteur de la réaction de polymérisation radicalaire, en faisant barboter sous très faible débit de l'azote dans la solution pendant 18 heures. On dégaze ensuite la solution une seconde fois pendant 30 mn (trompe à eau). On remplit alors de solution, sous une très faible pression d'azote, une fiole contenant deux moules cylindriques en verre (Figure1).

A l'aide d'une pince, on positionne un premier moule sur une plaque en verre qui en constitue le fond, elle-même placée au fond de la fiole. La partie supérieure du moule est ensuite fermée par une autre plaque en verre, sur laquelle on vient poser le deuxième moule. Ce dernier est lui aussi fermé par une troisième plaque en verre. L'ensemble, fiole et moules, est alors placé dans une étuve à 70°C, où il est maintenu étanche durant la réaction de polymérisation radicalaire, grâce à un système de serrage adapté (fig.1). Dans ces conditions, on obtient au bout d'une heure deux gels transparents et lisses. Les hauteurs et diamètres des gels sont égaux ($H_0 \cong D_0 \cong 5.7 \text{ mm}$).

Lors de la réaction de gélification, des bulles d'air apparaissent parfois sur les surfaces latérales des gels, qui s'applatissent durant le refroidissement. Ces bulles, du fait de leur faible volume, ne perturbent pas la géométrie cylindrique des gels. De plus, les gels obtenus sont transparents. On vérifie alors que ceux-ci sont homogènes (à des échelles supérieures aux longueurs d'onde de la lumière visible) et qu'il ne subsiste pas de bulles d'air macroscopiques à l'intérieur des gels.

Quand la transition sol-gel a lieu, une contraction de volume se produit. Afin d'estimer la concentration en polymère, ϕ_0 , dans le gel dans les conditions de préparation, le taux de contraction lors de la transition sol-gel est déterminé en utilisant les volumes molaires partiels de l'acide acrylique V_p (AA), de l'acide polyacrylique V_p (PAA) et de la soude V_p (NaOH) donnés dans la littérature (6) :

$$\phi_0 = \frac{n}{V_s - n(V_p(AA) - V_p(PAA))} \quad (2.2)$$

V_s est le volume de la solution de départ qui tient compte du volume molaire partiel de la soude, et n le nombre de moles d'acide acrylique qu'elle contient.

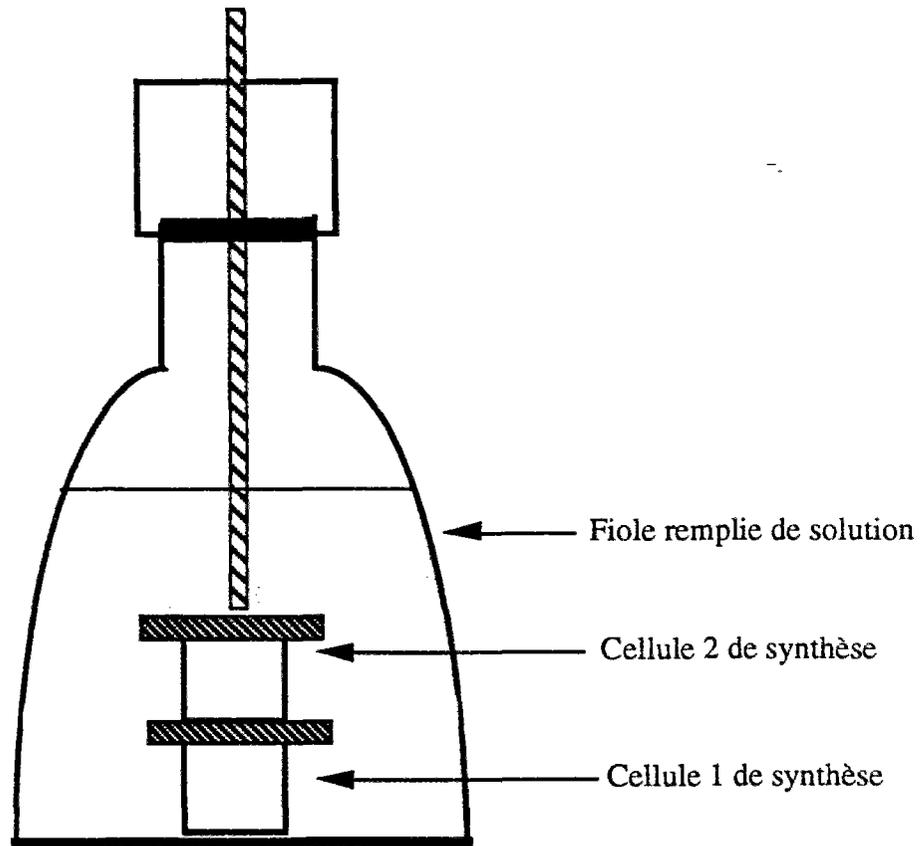


Figure 1 : Schéma de la fiole contenant la solution et les cellules de synthèse.

Remarque:

Lors de premiers essais de synthèse réalisés dans des moules en téflon, la prise du gel avait lieu au bout de 72 H à 70°C. De plus, dans la plupart des cas, ces gels contenaient des bulles d'air macroscopiques, ils avaient une coloration jaune, et se démoulaient très difficilement. Ils ne présentaient donc pas les caractéristiques nécessaires, soit une bonne définition géométrique et une homogénéité macroscopique satisfaisante, nous permettant d'effectuer des mesures de pression osmotique et de module élastique. Nous avons alors modifié la technique de remplissage et remplacé les moules en téflon par des moules en verre, ce qui nous a permis d'obtenir les résultats présentés ci-dessous.

II - 2 - Résultats

Après avoir mis au point une méthode de synthèse des gels d'acide polyacrylique adaptée à nos expériences, nous avons regardé très succinctement pour quelles formulations de la solution de préparation on obtenait un gel homogène. Pour cela nous avons regardé l'influence de la concentration en monomère C_m , du taux de neutralisation α_t et du taux de réticulation r sur la prise du gel ainsi que sur sa tenue mécanique. Le tableau 1 résume l'ensemble des essais de synthèse réalisés. La température de polymérisation radicalaire est la même pour tous les essais et est de 70°C.

Sur ce tableau on peut voir qu'un gel ne se forme que pour certaines formulations (7). On sait par ailleurs que pour des concentrations en monomère C_m inférieures à 0.5 M il n'y a pas formation de gel (3). Pour ces concentrations, la probabilité de rencontre entre monomères est trop faible pour former un réseau macroscopique. Par suite il n'y a pas formation d'un amas infini dans la solution, mais seulement de petits agrégats.

- Pour $0.97 \text{ M} < C_m < 2.08 \text{ M}$, il y a formation d'un gel. La tenue mécanique de celui-ci dépend de la concentration en monomère, des taux de neutralisation α_t et de réticulation r . Ainsi un gel peu concentré et peu réticulé a une faible tenue mécanique, et est très difficilement

manipulable. On remarque aussi qu'un gel dont la concentration en monomère est de 1.39 M et dont le taux de neutralisation est élevé ($\alpha_t = 80 \%$), est mou et se déforme sous son propre poids. Les gels ayant une concentration en monomère de l'ordre de 2 M, et un taux de réticulation égal à 0.467 %, sont transparents et ont une très bonne tenue mécanique, même pour des taux de neutralisation élevés.

- A grande concentration en monomère et pour un taux de neutralisation élevé ($C_m = 2.78 \text{ M}$ et $C_m = 2.08 \text{ M}$, $\alpha_t = 80 \%$), on observe l'apparition d'agrégats dans la solution de départ, à température ambiante. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante: la réaction de neutralisation de l'acide par la soude étant exothermique, ce dégagement de chaleur peut être suffisant en présence d'initiateur et de réticulant pour que la réaction de polymérisation démarre. En outre, pour ces concentrations la vitesse de réaction est élevée, ce qui explique qu'on puisse observer des agrégats dans la solution de préparation juste après qu'elle ait été mélangée. Si on prépare cette dernière en introduisant les réactifs dans un ordre différent, soit en neutralisant tout d'abord l'acide par la soude et en laissant refroidir la solution, puis en ajoutant l'initiateur et le réticulant, cet effet n'est plus observé et on obtient ensuite par chauffage des gels homogènes (c'est le cas en particulier pour $C_m = 2.08 \text{ M}$, voir tableau 2).

- Pour des concentrations en monomère élevées, la probabilité de rencontre des monomères est grande, et la cinétique de la réaction de polymérisation est donc rapide. Parallèlement à la réaction, la viscosité de la solution croît fortement, ce qui a pour effet de ralentir la diffusion des espèces réactives. Ce ralentissement peut aller jusqu'à empêcher la formation d'un gel et s'il y a formation d'un gel, celui-ci sera hétérogène.

L'observation directe nous a permis d'avoir une idée qualitative de l'homogénéité macroscopique et de la tenue mécanique des gels d'acide polyacrylique dans les conditions de préparation. Nous avons ensuite caractérisé ces gels en effectuant des mesures de taux de gonflement à l'équilibre $Q_{\text{éq}}$, et de module élastique μ_e . On a ainsi mesuré $Q_{\text{éq}}$ en fonction de la concentration en sel C_s , pour des gels de formulations différentes. On a également fait des mesures de μ_e en fonction du taux de gonflement et du taux de neutralisation.

C_m (M)	α_i (%)	r (%)	Résultats
0.972	7.8	0.467	Gel transparent mais tenue mécanique faible
1.39	5.65	0.467	Gel transparent, tenue mécanique correcte
1.39	10.6	0.467	Gel transparent, tenue mécanique correcte
1.39	50	0.467	Gel transparent, tenue mécanique correcte
1.39	80	0.467	Prise du gel, très faible tenue mécanique
1.39	$\alpha_d < \alpha < 60$	0.7	Gels transparents, bonne tenue mécanique
1.39	75	0.7	Gel transparent et très faible tenue mécanique
2.083	80	0.467	Gel transparent et très bonne tenue mécanique
2.083	$50 < \alpha < 80$	0.935	Gel transparent et très bonne tenue mécanique
2.777	80	0.467	Apparition d'agrégats dans la solution de départ

Tableau 1 : Récapitulatif des essais de synthèse de gels d'acide polyacrylique

III - Caractérisation

III - 1 - Gonflement à l'équilibre

a - Introduction

Le taux de gonflement à l'équilibre, $Q_{\text{éq}}$, est défini comme le rapport du volume final du gel gonflé, à son volume à sec. Cet état d'équilibre résulte d'une compétition entre la pression de gonflement du gel, qui tend à diluer les chaînes, et l'élasticité du réseau, qui s'y oppose (8). Le gonflement d'un gel neutre se traduit essentiellement par une réorganisation du réseau : le rayon de giration des chaînes ne varie pas beaucoup avec le gonflement (9). Pour les gels de polyélectrolytes, le gonflement correspond d'abord à une réorganisation du réseau, puis à une extension des chaînes (10).

Pour un gel neutre, le théorème C_m^* (7.11) indique que la concentration en monomère à l'équilibre de gonflement du gel, $\phi_{\text{éq}}$, est proportionnelle à la concentration de recouvrement des chaînes dans une solution de polymère, C_m^* :

$$\phi_{\text{éq}} = k(z) C_m^* = k(z) N^{-4/5} v^{-3/5} a^{-6/5} \quad (3.1)$$

où $k(z)$ est une constante qui dépend de la fonctionnalité du réticulant, et où N , v et a sont respectivement le nombre de monomères entre deux points de réticulation, le paramètre de volume exclu et la taille du monomère.

Le théorème C_m^* reste valable pour les solutions de polyélectrolytes, toutefois la détermination de la concentration de recouvrement est complexe à cause de la grande portée des interactions électrostatiques. Dans ce qui suit nous donnons les expressions théoriques des concentrations de recouvrement d'une solution de polyélectrolytes, en l'absence de sel et en excès de sel. C'est à ce dernier cas qu'on s'intéressera en particulier, pour commenter les résultats de mesure du taux de gonflement à l'équilibre en fonction de la concentration en sel.

b - Modèles

Un paramètre important dans les solutions de polyélectrolytes est la distance moyenne séparant deux charges sur la chaîne, d . Le comportement du système dépend du rapport de l'interaction électrostatique entre deux charges successives sur la chaîne, à l'énergie thermique, $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Généralement, on introduit une longueur caractéristique l_B , appelée longueur de Bjerrum, pour laquelle ce rapport est égal à l'unité :

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \quad (3.2)$$

où ϵ est la constante diélectrique du solvant, et e la charge électrique portée par le monomère.

En fonction de la constante de couplage $\frac{d}{l_B}$, on distingue 2 régimes :

- $\frac{d}{l_B} \gg 1$ correspond à la limite du couplage faible, où les propriétés du système varient de façon importante quand le taux de neutralisation des chaînes varie.

- $\frac{d}{l_B} < 1$ correspond au régime d'un fort couplage électrostatique, où les contre-ions se condensent sur les chaînes. Dans le cas d'une solution de dilution infinie, Manning (12) a montré que quelle que soit la densité de charge pour $d < l_B$, la condensation maintient la charge effective sur la chaîne constante et égale à la valeur limite obtenue pour $d = l_B$. Pour une solution de concentration en monomère finie, la situation n'est pas aussi simple qu'à dilution infinie : au-dessus du seuil de condensation de Manning ($d < l_B$), les propriétés thermodynamiques sont légèrement affectées par la variation du taux de charges sur la chaîne.

De Gennes et al. (13) ont donné l'expression de la concentration de recouvrement C_m^* d'une solution de polyélectrolytes sans sel. Dans le cas où la force électrostatique domine l'interaction monomère-monomère, C_m^* est donnée par :

$$C_m^* \sim N^{-2} a^{-2} l_B^{-1} \quad (3.3)$$

N est ici le nombre de monomères chargés entre deux points de réticulation.

Odjik (14) a donné l'expression de la concentration de recouvrement C_m^* dans le cas d'un excès de sel ($C_m \alpha_t \ll C_s$; $C_m \alpha_t$ est la concentration en contre-ions), et d'un fort couplage électrostatique ($d \leq l_B$). Dans ce cas, la concentration à l'équilibre de gonflement $\phi_{\text{éq}}$ du gel de polyélectrolyte, donnée par le théorème C_m^* , varie comme :

$$\phi_{\text{éq}} \sim d^{-9/5} N^{-4/5} L_t^{-3/5} \kappa^{3/5} \quad (3.4)$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye, et L_t la longueur de persistance du polymère chargé.

Dans le cas d'un excès de sel, κ^{-1} est donnée par :

$$\kappa^2 = 8 \pi l_B C_s \quad (3.5)$$

L_t est la somme de la longueur de persistance intrinsèque du polymère neutre L_p , et de la longueur de persistance électrostatique L_e , soit :

$$L_t = L_p + L_e \quad (3.6)$$

Dans le cas d'un fort couplage électrostatique, L_e est donnée par :

$$L_e = \frac{1}{4\kappa^2 d} \quad (3.7)$$

Si $L_e \gg L_p$, la concentration du gel à l'équilibre de gonflement a la forme simplifiée suivante:

$$\phi_{\text{éq}} \sim d^{-6/5} N^{-4/5} \kappa^{9/5} \quad (3.8)$$

c - Expériences et résultats

Nous avons mesuré les taux de gonflement à l'équilibre de gels d'acide polyacrylique dans des solutions aqueuses de NaCl pour des concentrations en sel variant de 0.1 à 100 g/l. Pour tous les gels étudiés, la concentration en polymère ϕ_0 dans les conditions de préparation est de 2.16M. Les taux de neutralisation ($\alpha_t = 0.5$; 0.752 et 0.8) sont tous supérieurs au seuil de condensation de Manning α_s . Celui-ci correspond, pour une chaîne d'acide polyacrylique dans l'approximation linéaire, à a/l_B , où a désigne la taille d'un monomère: $a = 2.5 \text{ \AA}$. Dans l'eau et à température ambiante, $l_B = 7.1 \text{ \AA}$, d'où $\alpha_s = 0.35$. Les taux de réticulation sont choisis de telle sorte que les gels, de forts taux de neutralisation, soient facilement manipulables ($r = 0.467\%$ et 0.935%).

Sur la figure 2.1 sont représentés les taux de gonflement à l'équilibre en fonction de la concentration en sel pour deux gels d'acide polyacrylique synthétisés au laboratoire : $\phi_0 = 2.16 \text{ M}$; $\alpha_t = 0.8$ et $r = 0.467\%$; $\alpha_t = 0.752$ et $r = 0.935\%$. Sur la même figure on a reporté les résultats obtenus par F. Ilmain (5) sur deux gels ayant pour formulations : $\phi_0 = 1.44 \text{ M}$; $\alpha_t = 0.5$; $r = 0.115\%$ et 0.23% .

Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par F. Ilmain sur des gels d'acide polyacrylique de formulations différentes, nous avons défini le taux de gonflement à l'équilibre par rapport aux conditions de préparation : $Q_{\text{éq}}$ désigne alors le rapport du volume du gel à l'équilibre de gonflement V_f , à son volume dans les conditions de préparation V_0 .

On observe très clairement sur la figure 2.1 les effets de l'addition de sel et de l'augmentation du taux de réticulation sur le gonflement à l'équilibre des gels :

(i) pour tous les gels, l'augmentation de la concentration en électrolyte a pour effet de diminuer le taux de gonflement à l'équilibre;

(ii) une augmentation du taux de réticulation a elle aussi pour effet de diminuer le taux de gonflement à l'équilibre. Les équations (2.1) et (2.8) montrent une variation en $N^{-4/5}$ de la concentration à l'équilibre de gonflement du gel. Une augmentation de r se traduit par une diminution de la distance moyenne entre 2 points de réticulation l ($l \sim N^{-1/5}$) et donc de $Q_{\text{éq}} \sim 1/\phi_{\text{éq}}$.

Sur la figure 2.2 sont représentés les taux de gonflement à l'équilibre en fonction de la longueur d'écran κ^{-1} , pour deux gels ayant la même concentration en polymère dans les conditions de préparation ($\phi_0 \cong 2.16$ M), le même taux de réticulation ($r = 0.935\%$) et des degrés d'ionisation différents ($\alpha_t = 0.5$ et 0.752). κ^{-1} est calculée en fonction des concentrations en contre-ions et en sel, soit :

$$\kappa^2 = 4 \pi l_B (2C_s + \alpha_t \phi_{\text{éq}}) \quad (3.9)$$

où $\phi_{\text{éq}}$ est la concentration en polymère à l'équilibre de gonflement dans la solution de concentration en sel C_s . Ici $0.017 \text{ M} < C_s < 0.342 \text{ M}$.

Cette figure montre une augmentation du taux de gonflement à l'équilibre avec κ^{-1} . La relation théorique établie par Odijk (3.8) dans le cas d'un excès de sel et d'un fort couplage électrostatique prévoit pour $Q_{\text{éq}}$ une variation en $\kappa^{-1.8}$. Les résultats expérimentaux obtenus pour les deux gels peuvent être décrits, dans le domaine de κ^{-1} considéré, par une loi empirique de la forme $Q_{\text{éq}} \sim \kappa^{-1.1}$.

Les gels étudiés vérifient la condition d'un fort couplage électrostatique : $d/l_B < 1$ ($d \sim a/\alpha_t$; $d/l_B \cong 0.475$ pour $\alpha_t = 0.752$, et 0.714 pour $\alpha_t = 0.5$), par contre ils ne sont pas toujours en excès de sel. Le résultat obtenu semble indiquer que la loi théorique reste valable sur une très grande gamme de salinité.

Ces mesures de gonflement nous ont permis de caractériser, d'un point de vue thermodynamique, les gels synthétisés par notre méthode. En outre, nous avons observé qu'au cours du gonflement les gels conservent leur forme cylindrique ainsi que leur transparence. Ceci confirme qu'à l'échelle macroscopique ces gels sont homogènes.

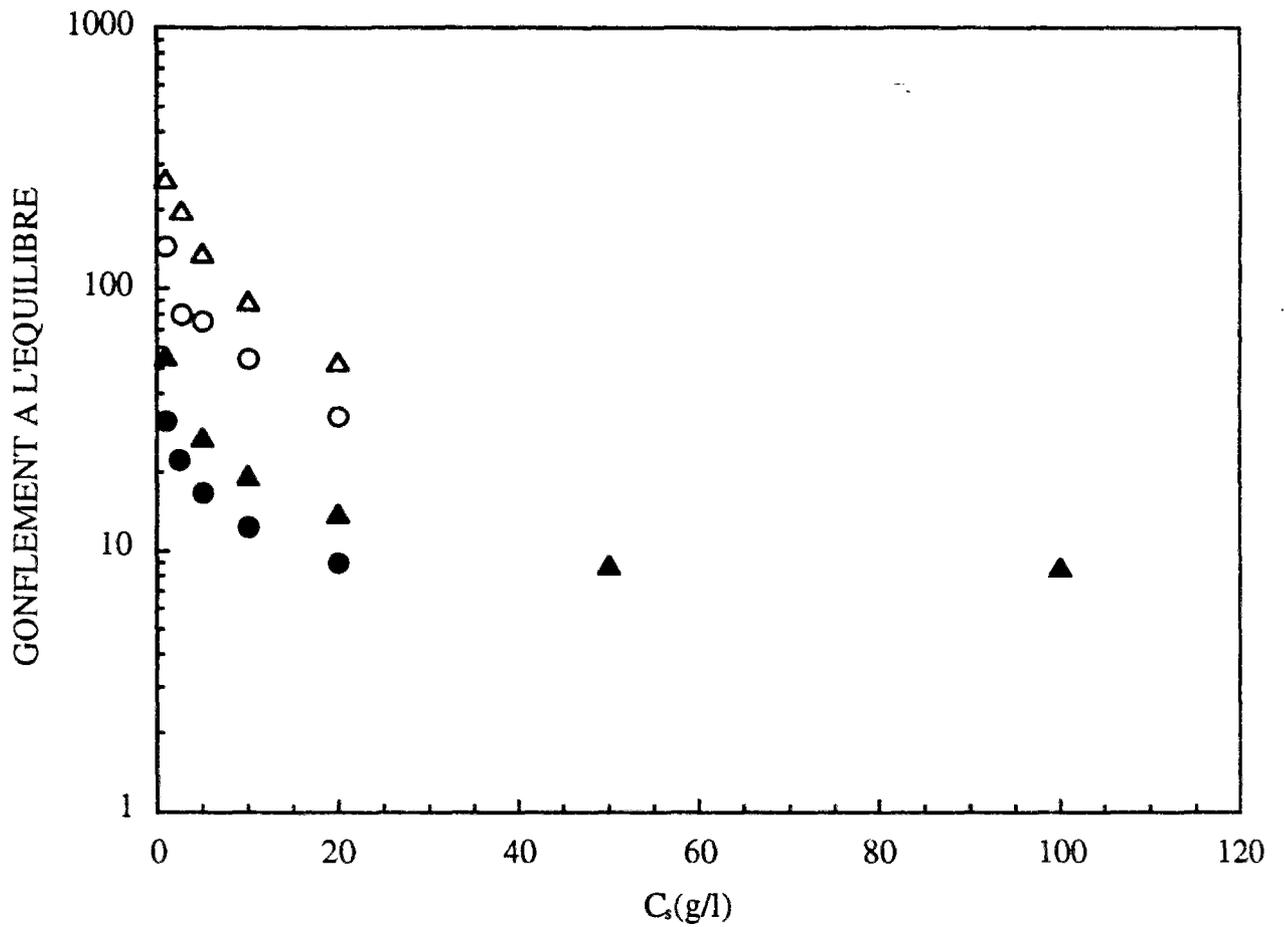


Figure 2.1 : Variation des taux de gonflement à l'équilibre de gels d'acide polyacrylique en fonction de la concentration en sel. $\phi_s = 2.16$ M; (●): $\alpha = 0.752$, $r = 0.935$ %; (▲): $\alpha = 0.8$, $r = 0.467$ % (Résultats obtenus sur nos gels). $\phi_s = 1.44$ M; $\alpha = 0.5$ (○): $r = 0.23$ %; (△): $r = 0.115$ % (Résultats obtenus par F. ILMAN).

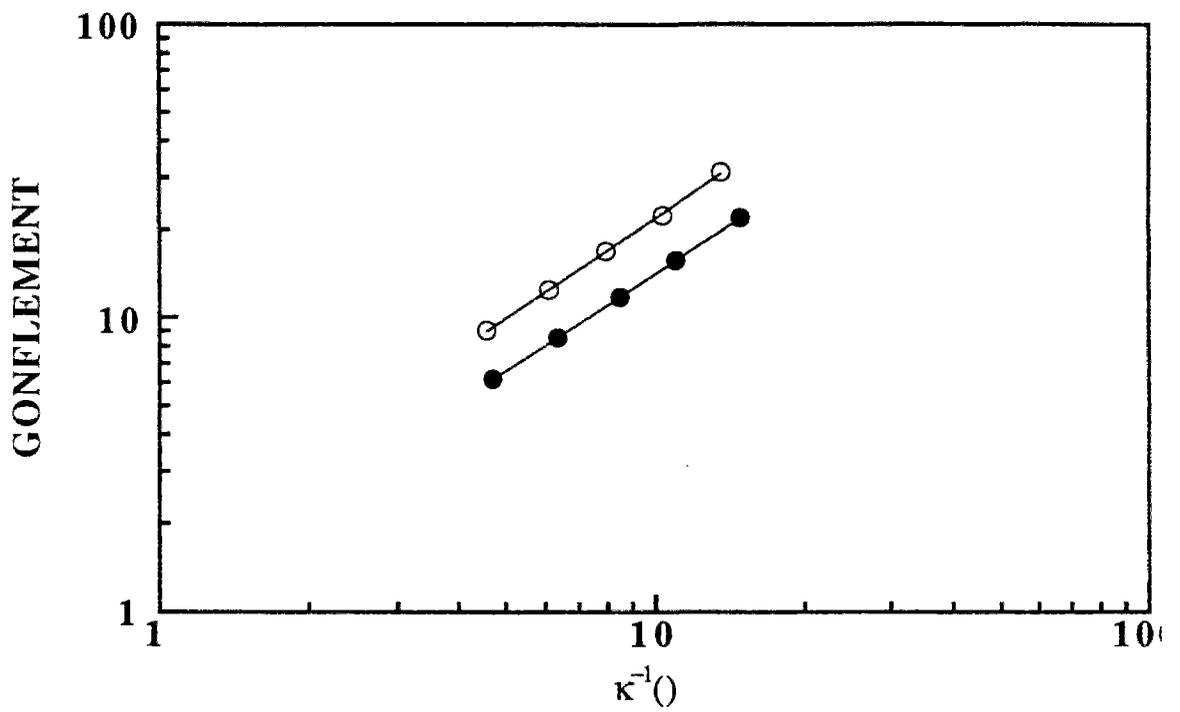


Figure 2.2: Variation de $Q_{\text{éq}}$ en fonction de la longueur d'écran κ^{-1} . $\phi_0 = 2.16 \text{ M}$; $r = 0.935 \%$;
 (●) : $\alpha_t = 50 \%$; (○) : $\alpha_t = 75 \%$.

Les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre mesurées sont comparables à celles obtenues par d'autres auteurs sur des gels d'acide polyacrylique (5). De plus $Q_{\text{éq}}$ varie en fonction du taux de réticulation et de la concentration en sel dans le sens prévu par les théories existantes.

III - 2 - Module élastique

a - Modèle

Les théories microscopiques classiques prévoient pour l'énergie libre d'un réseau de polymère soumis à une dilatation linéique λ une variation qui s'écrit de la manière suivante (9) :

$$\Delta F = k_s T \nu \left[A(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B \log(\lambda_x \lambda_y \lambda_z) \right] \quad (3.10)$$

où ν est le nombre de chaînes élastiques, et où λ_i ($i = x, y, z$) désigne les dilatations suivant les trois axes principaux du tenseur de dilatation. A et B sont des constantes. A est un préfacteur qui diffère selon les modèles théoriques.

Ces théories ont été établies dans l'hypothèse de chaînes gaussiennes, et l'énergie libre considérée est purement entropique.

Pour un gel cylindrique incompressible, de hauteur initiale H_0 , et soumis à une compression uniaxiale dans la direction z, sans variation du volume, la contrainte σ par unité de surface non déformée S_0 s'écrit :

$$\sigma = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial H} \right)_{T, \nu}$$

$$\sigma = A \nu^* k_B T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.11)$$

où ν^* est le nombre de chaînes élastiques par unité de volume, λ la dilatation dans la direction de la contrainte appliquée : $\lambda = \frac{H}{H_0} = \lambda_z$, et H la hauteur du gel comprimé.

L'hypothèse de volume constant donne : $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$; les conditions de symétrie correspondent à : $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z^{-1/2}$

Le module élastique μ du gel dans un état de référence gaussien est donné par :

$$\mu = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = A v^* k_B T \quad (3.12)$$

Aux petites déformations μ s'apparente au module de cisaillement.

Pour un gel gonflé, les chaînes ne peuvent plus être considérées comme gaussiennes.

Le module élastique est alors donné par la formule suivante :

$$\mu = A v^* k_B T \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (3.13)$$

où $\langle r^2 \rangle$ représente l'écart quadratique moyen des chaînes gonflées, et $\langle r_0^2 \rangle$ celui des chaînes dans un état de référence gaussien.

Notons que la relation (3.13) n'est valable que si le gel n'est pas très loin de l'état de référence. Pour un taux de gonflement Q , v^* varie en Q^{-1} et $\langle r^2 \rangle$ en $Q^{2/3}$. μ peut alors s'écrire en fonction de Q :

$$\mu = A v_0 k_B T Q_0 Q^{-1/3} \quad (3.14)$$

où v_0 et Q_0 sont respectivement le nombre de chaînes effectives et le taux de gonflement dans un état de référence gaussien.

Dans le cas des gels de polyélectrolytes, la variation d'énergie libre due à une déformation uniaxiale à volume constant, contient deux autres termes. Une contribution électrostatique et une contribution qui tient compte de la déviation par rapport à l'hypothèse de

chaînes gaussiennes (15). Cette dernière est très importante dans le cas des gels de polyélectrolyte puisqu'à l'équilibre de gonflement, les chaînes de polymère ne peuvent plus être considérées comme gaussiennes, à cause de leur forte extension (10). De ce fait le module élastique μ_e d'un gel de polyélectrolyte très loin d'un état de référence gaussien est donné par :

$$\mu_e = \mu (1+ g_e + g_n) \quad (3.15)$$

où μ est le module du gel calculé dans l'approximation de chaînes gaussiennes. g_e et g_n sont respectivement la contributions électrostatique, et celle qui tient compte de la déviation par rapport à l'hypothèse de chaînes gaussiennes.

b - Expériences et résultats

Les mesures de module élastique des gels d'acide polyacrylique ont été effectuées grâce à un dispositif de compression uniaxial qui sera décrit dans l'annexe 1. Dans toutes les mesures, l'erreur sur μ_e est inférieure à 7%.

Une étude systématique du module élastique sur les même gels a été faite par F. Ilmain. Nous présentons ici des mesures du module élastique en fonction du taux de gonflement Q et du taux de neutralisation α_t . Q désigne ici le rapport d'un volume donné du gel gonflé dans l'eau à son volume dans les conditions de préparation. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 2.3 et 2.4 respectivement. Sur la figure 2.3 on a reporté également les résultats obtenus par F. Ilmain (5) sur des gels de copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium ($\phi_0 = 0.7$ M, $\alpha_t = 0.2$ et $r = 0.47\%$).

Nos mesures ont été effectuées sur des gels pour lesquels la concentration en polymère dans les conditions de préparation, ϕ_0 , est de 1.44 M, et le taux de réticulation r est égal à 0.7%. Pour les mesures de μ_e en fonction du taux de neutralisation, la concentration en polymère est $\phi = 0.52$ M. Pour les mesures du module élastique en fonction du taux de gonflement Q , Q varie entre le taux de gonflement dans les conditions de préparation ($Q = 1$), et un taux de gonflement de l'ordre de 12. Dans cette expérience, le gel, pris initialement dans les

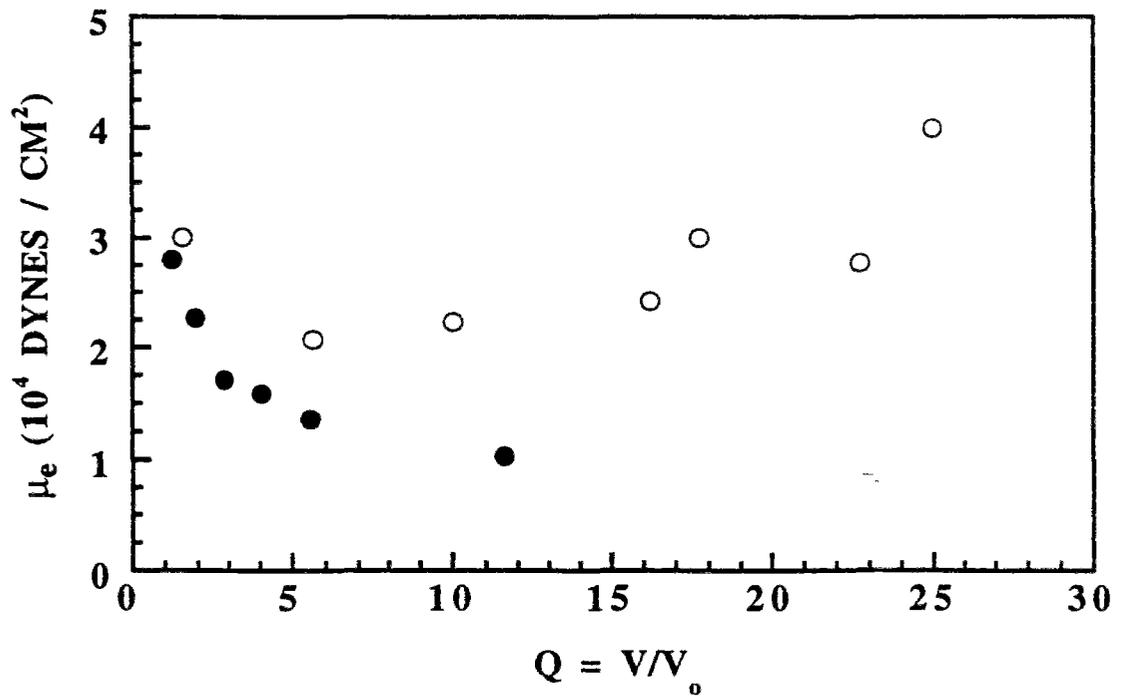


Figure 2.3 : Variation du module élastique avec le gonflement. (●) : gels d'acide polyacrylique. (○) : gels de copolymère d'acrylamide et d'acrylate de sodium

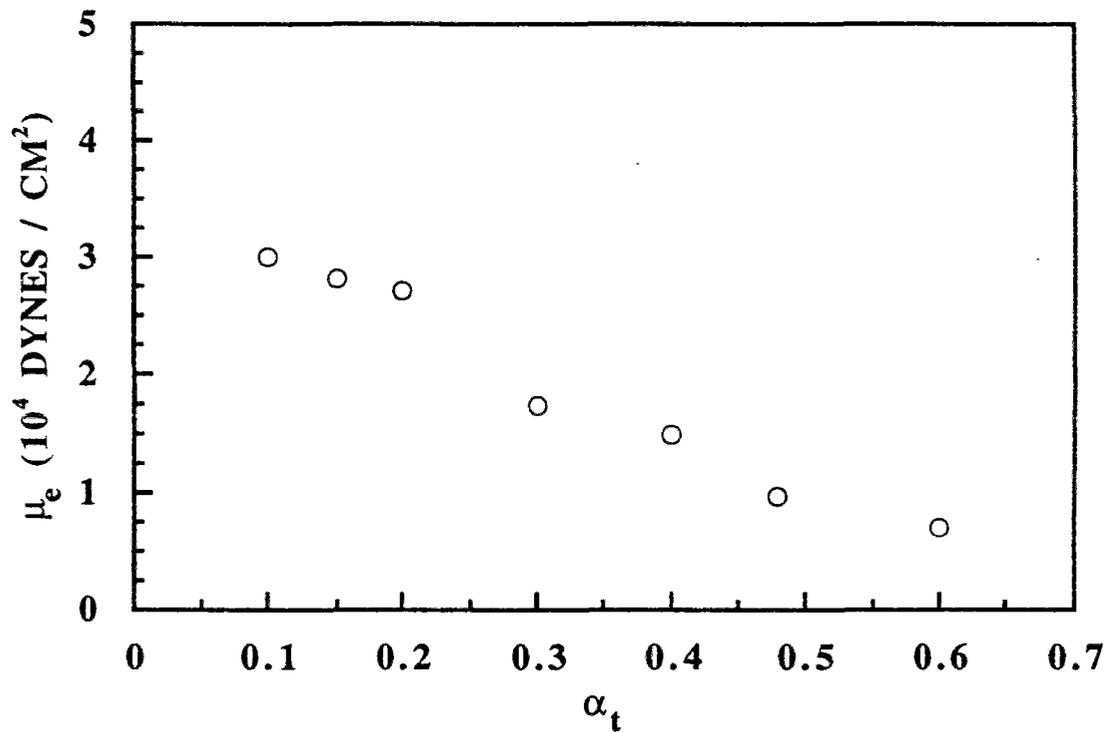


Figure 2.4 : Variation du module élastique en fonction du taux de neutralisation.

$\phi_0 = 1.44 \text{ M}$; $\phi = 0.52 \text{ M}$ et $r = 0.7\%$.

conditions de préparation, est mis à gonfler successivement dans des cellules de tailles croissantes.

Remarque :

Les mesures du module élastique en fonction des taux de neutralisation et de gonflement ont été faites parallèlement aux mesures directes de la pression osmotique, qu'on présentera dans le chapitre suivant.

La figure 2.3 montre une diminution du module élastique des gels d'acide polyacrylique lorsque le taux de gonflement augmente. Ce résultat est en bon accord avec le modèle théorique. En effet, selon la formule (3.14) donnée pour un gel dans un état de gonflement voisin de l'état de référence, le module élastique varie en $Q^{-1/3}$.

Au cours du gonflement du gel de copolymère d'acrylamide et d'acrylate de sodium, étudié par F. Ilmain, le module élastique montre une diminution suivie d'une augmentation à partir d'un taux de gonflement de l'ordre de 10. Cette augmentation de μ_e , non prévue par le modèle théorique qui a été établi en prenant comme énergie libre du réseau déformé la contribution entropique, a été expliqué de la manière suivante (5) : le gonflement du gel entraîne une augmentation de la longueur de persistance L_t des chaînes, donc une augmentation du nombre de chaînes rigides. Au delà d'un certain taux d'extension, la rigidification des chaînes compense la diminution du nombre de chaînes élastiques par unité de volume, d'où une augmentation du module élastique.

Dans le domaine des taux de gonflement où ont été réalisées les mesures de module élastique sur les gels d'acide polyacrylique, on n'a pas observé d'augmentation de μ_e avec le gonflement. Nous pensons que si ces mesures avaient été effectuées près de l'équilibre de gonflement ($Q > 30$), on aurait également observé cet effet. Ces mesures ne sont pas réalisables sur ces systèmes, car les gels près de l'équilibre ne sont pas facilement manipulables.

La figure 2.4 montre qu'une augmentation du taux de charges sur les chaînes a pour effet de diminuer le module élastique du gel. Ceci correspond à un effet déjà observé par

F. Ilmain et coll. En effet, dans la formule donnant μ_e (3.15), le terme g_e qui tient compte des effets de charge est une fonction décroissante de α_t (15): $g_e \sim -\alpha_t^2$.

Sur le tableau 2 sont donnés quelques résultats de mesures de μ_e pour des gels dans les conditions de préparation. Ce tableau montre qu'à concentration en polymère fixée, le module élastique augmente quand le taux de réticulation r augmente. En effet, une augmentation de r a pour effet d'augmenter le nombre de chaînes élastiques par unité de volume v^* , donc d'augmenter μ_e .

La présence de charges de faible poids moléculaire (NaCl) dans le gel lors de la réaction de gélification a pour effet de diminuer légèrement le module élastique dans les conditions de préparation. Ce résultat a été obtenu pour deux gels synthétisés dans les mêmes conditions, et ayant exactement la même formulation.

Des résultats de mesures de μ_e (5), après addition de sel à volume constant dans des gels ayant différents taux de neutralisation α_t , le même taux de réticulation r , et la même concentration en polymère dans les conditions de préparation, ont montré l'augmentation du module élastique quand la concentration en sel augmente, et ce pour tous les taux de neutralisation étudiés. Dans notre cas, les résultats semblent indiquer que la présence d'ions de faible poids moléculaire lors de la prise du gel a un effet inverse sur la variation de μ_e . La topologie du réseau pourrait éventuellement être perturbée par la présence de ces charges additionnelles lors de la synthèse.

D'un point de vue qualitatif, nos résultats sont en bon accord avec les prévisions théoriques. De plus l'ordre de grandeur des valeurs de μ_e est comparable aux valeurs existantes dans la littérature (5) : 10^4 (Dynes/cm²) < μ_e < 10^5 (Dynes/cm²).

ϕ_0 (M)	α_t (%)	r (%)	C_s (M)	$10^{-4} \mu_e$ (Dynes/cm ²)
1.44	10	0.7	0	6.3
1.44	10	0.47	0	5.2
2.16	75.2	0.94	0	6.8
2.16	80	0.47	0	3
2.16*	80	0.47	0.17	2.2
2.16	50	0.94	0	11.1
1.46	50	0.47	0	1.134
1.44	80	0.7	0	4.06

Tableau 2 : Quelques valeurs de modules élastiques μ_e pour des gels dans les conditions de préparation.

* Le solvant utilisé pour la préparation de ce gel est une solution saline ($C_s = 0.17$ M)

IV - Conclusion

La méthode de synthèse que nous avons mise au point nous a permis de fabriquer des gels homogènes macroscopiquement, et ayant une bonne définition géométrique. Au gonflement, ils restent transparents et gardent leur forme cylindrique. Les résultats des mesures thermodynamiques (taux de gonflement à l'équilibre $Q_{\text{éq}}$), et mécaniques (module élastique μ_e) effectuées sur ces gels ont montré que leur comportement s'explique dans le cadre des théories existantes. De plus les valeurs de $Q_{\text{éq}}$ et de μ_e sont comparables à celles obtenues par d'autres auteurs sur des gels d'acide polyacrylique de formulation voisine synthétisés selon une méthode différente (5).

CHAPITRE 2

MESURES DIRECTES DE LA PRESSION OSMOTIQUE DANS LES GELS D'ACIDE POLYACRYLIQUE

I - Introduction

La pression osmotique est définie, dans un gel comme dans une solution, comme la différence de pression entre le gel maintenu en contact avec le solvant par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable au solvant, et le solvant, à l'équilibre. Plusieurs méthodes ont été proposées pour mesurer la pression osmotique dans les gels. Nous les rappelons brièvement ici.

On peut faire la distinction entre les expériences où le gel est déformé de façon isotrope, et celles où on lui impose une déformation anisotrope. Dans le premier cas, deux situations sont possibles. Dans la première, le gel est soumis à une pression extérieure connue de nature osmotique. Ceci est réalisé dans une expérience de dégonflement (ou de gonflement) osmotique (16,17) : on maintient le gel en contact avec une solution extérieure par l'intermédiaire d'une membrane très souple et très déformable qui n'est perméable qu'au solvant. A l'équilibre les pressions osmotiques dans le gel et dans la solution sont égales, et on mesure alors la concentration en polymère dans le gel. Connaissant la pression osmotique de la solution en fonction de la concentration en soluté, on détermine ainsi la pression osmotique dans le gel. Dans la seconde situation, on maintient le gel en contact avec son solvant à l'aide d'une membrane rigide et semiperméable, et il gonfle de façon isotrope dans une cellule de forme homothétique à la sienne. On mesure alors, à l'équilibre, la force qu'il faut appliquer pour équilibrer la pression exercée par le gel sur la partie supérieure de la cellule (18). On doit alors contrôler très soigneusement la nature du contact entre le gel et le capteur de force afin d'éviter des effets de surfaces parasites (comme la friction ou l'adhésion).

Dans toutes les autres configurations expérimentales, on impose au gel des contraintes anisotropes et, par suite, des déformations anisotropes. Pour déterminer la pression osmotique, il est alors nécessaire de séparer les composantes isotropes et déviatoriques dans le tenseur des contraintes appliquées. Par conséquent, ce type de méthode n'est pas aussi aisé à utiliser que celles présentées ci-dessus.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre osmotique dans un gel est souvent de l'ordre de quelques jours, voire de quelques semaines. Pour pouvoir mesurer la pression osmotique dans une gamme de concentration donnée en une seule expérience, Borchard et al ont mis au point un dispositif expérimental qui utilise une ultracentrifugeuse analytique (19). Le gel à étudier est placé dans un tube perpendiculaire à l'axe de rotation de la centrifugeuse, et la variation de la pression dans le gel en fonction de la distance à l'axe, $P(r)$, est connue. La concentration en polymère dans le gel est mesurée par une méthode optique.

Nous présentons dans ce chapitre un nouveau dispositif qui permet actuellement de mesurer des pressions osmotiques dans des gels comprises entre 50 mbar et 5 bar. Le principe de la mesure est là aussi un gonflement isotrope dans une cellule, dans lequel on s'affranchit des problèmes d'adhésion et de friction. Afin de tester cet appareil, nous avons effectué des mesures de pression osmotique Π sur des gels d'acide polyacrylique partiellement ionisés, dans lesquels la pression osmotique peut varier de plusieurs décades en changeant le taux de neutralisation. Nous avons étudié la variation de Π en fonction de la concentration en polymère ϕ , et du taux de neutralisation α_t .

Nous rappelons tout d'abord les expressions théoriques de la pression osmotique dans les solutions semi-diluées et les gels de polyélectrolytes. Nous présentons ensuite notre dispositif expérimental et le protocole de mesure de la pression osmotique. Enfin nous donnons les résultats obtenus, que l'on discutera dans le cadre des théories existantes. Ils seront ensuite comparés à des résultats de mesures de compressibilité osmotique obtenus par diffusion de la lumière sur les mêmes gels.

II - Modèles théoriques

Pour une solution diluée de polymère neutre, la pression osmotique Π peut être exprimée en fonction du deuxième coefficient de viriel A_2 . Au premier ordre, Π a la forme suivante :

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{C_m}{N} + A_2 C_m^2 \quad (2.1)$$

Où A_2 est donné par :

$$A_2 = R_F^3 N^{-2} \sim N^{3\nu - 2} \quad (2.2)$$

où ν est le paramètre de volume exclu, qui vaut $3/5$ dans le cas d'un bon solvant, et R_F le rayon de Flory. N est ici le degré de polymérisation de la chaîne.

Des Cloizeaux (20), en se basant sur une approche de type loi d'échelle, a donné une expression de la pression osmotique dans les solutions semi-diluées de polymères neutres :

$$\frac{\Pi}{k_B T} = C_m^{1 + \frac{1}{3\nu - 1}} \quad (2.3)$$

En bon solvant, Π varie avec C_m de la façon suivante:

$$\frac{\Pi}{k_B T} = C_m^{9/4} \quad (2.4)$$

Pour les solutions semi-diluées de polyélectrolyte sans sel, certains auteurs (13,21,22) ont donné une expression de la pression osmotique Π dans le cas d'un faible couplage électrostatique (pas de condensation des contre-ions sur les chaînes, i.e. $d/l_B \geq 1$, et d'un faible écrantage ($d/\kappa^{-1} \ll 1$)).

L'énergie libre par unité de volume d'une solution semi-diluée de polyélectrolytes sans sel, dans le cas d'un faible couplage électrostatique, contient trois contributions (21) :

$$\frac{F}{k_B T} = F_0 + F_1 + F_2 \quad (2.5)$$

- F_0 est l'énergie libre associée à l'entropie de translation des chaînes et des contre-ions :

$$\frac{F_0}{k_B T} = \frac{C_m}{N} \text{Ln}\left(\frac{C_m}{N}\right) + C_m \alpha_i \text{Ln}(C_m \alpha_i) \quad (2.6)$$

le premier terme désigne l'énergie libre de translation des chaînes de polyélectrolyte; elle est négligeable devant celle des contre-ions libres dans la solution.

- F_1 est l'énergie libre d'interaction entre charges. Dans l'approximation de champ moyen, elle s'écrit :

$$\frac{F_1}{k_B T} = \frac{2\pi l_B}{\kappa^2} C_m^2 (1 - \alpha_i)^2 \quad (2.7)$$

κ^{-1} est la longueur de Debye, qui est donnée en l'absence de sel par la relation :

$$\kappa^2 = 4 \pi l_B C_m \alpha_i \quad (2.8)$$

- F_2 est l'énergie de polarisation qui contient deux termes: le premier est l'énergie libre d'interaction entre les monomères chargés et le nuage de polarisation dû aux contre-ions (23), le deuxième est l'énergie libre d'interaction entre les charges sur la chaîne, encore appelée self-énergie (24,25) :

$$\frac{F_2}{k_B T} \equiv -\frac{2}{3} \kappa l_B C_m - \frac{l_B}{d} C_m \text{Ln}(\kappa d) \quad (2.9)$$

Pour $d / \kappa^{-1} \ll 1$ (faible écrantage), F_2 est dominée par le deuxième terme.

La pression osmotique d'une solution semi-diluée de polyélectrolyte sans sel s'obtient à partir de l'énergie libre F :

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \lim_{c_m \rightarrow c_m \alpha_t} \left[C_m \frac{\partial F}{\partial C_m} + C_m \alpha_t \frac{\partial F}{\partial (C_m \alpha_t)} - F \right] \quad (2.10)$$

Dans le cas d'un faible écrantage et d'un couplage faible, on obtient :

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \left(1 - \frac{l_B}{2d} \right) C_m \alpha_t = \beta C_m \alpha_t \quad (2.11)$$

où β est un préfacteur compris entre 0.5 et 1.

Dans cette expression l'interaction de volume exclu a été négligée. On trouve pour Π une expression analogue à celle de la pression d'un gaz parfait de contre-ions.

Dans le gel, il existe une autre contribution à la pression osmotique qui provient de l'élasticité du réseau, Π_e . Celle-ci est négative. Dans un gel de polyélectrolytes, Π_e , de même que la contribution de mélange, Π_m , sont négligeables devant la contribution électrostatique Π_i . Pour des concentrations en polymère supérieures à la concentration à l'équilibre de gonflement, $\phi_{\text{éq}}$, Bastide (26) a donné une forme phénoménologique de l'énergie libre élastique d'un gel neutre en bon solvant. En calculant, à partir de l'énergie libre totale du système, les contributions Π_e et Π_m à la pression osmotique, la compressibilité osmotique K^* , et le module élastique μ , on trouve que les inégalités suivantes sont équivalentes :

$$\Pi_e \ll \Pi_m, \quad \mu \ll K \quad \text{et} \quad \phi_{\text{éq}} \ll \phi \quad (2.12)$$

Si la pression osmotique est donnée par la relation (2.11), K ($K = \phi \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)$) et Π sont égaux. Pour un gel de polyélectrolytes loin de l'équilibre de gonflement ($\phi \gg \phi_{\text{éq}}$), les inégalités (2.12) sont vérifiées. On trouve alors :

$$\Pi \gg \mu_e \quad (2.13)$$

Remarque:

* La compressibilité osmotique désigne ici la compressibilité du réseau de polymère, soit la capacité du gel à changer de volume en expulsant ou en absorbant du solvant. Soit par exemple un gel à l'équilibre de gonflement qu'on soumet à une pression extérieure P . Lorsque l'équilibre thermodynamique est de nouveau atteint, la pression osmotique dans le gel Π est égale à P . La compressibilité K du gel est alors donnée par :

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = -V \left(\frac{\partial \Pi}{\partial V} \right) = \phi \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) \quad (2.14)$$

où Φ désigne la concentration en polymère.

III - Mesure directe de la pression osmotique dans les gels d'acide polyacrylique

III- 1 Dispositif expérimental

La figure 2.1 montre le dispositif expérimental de mesure de la pression osmotique dans les gels.

La cellule (C) qui contient le gel est de forme cylindrique, et son diamètre est égal à sa hauteur ($H = D$). Elle est donc homothétique à la cellule en verre utilisée dans la synthèse des gels. La pression osmotique est mesurée en imposant au gel un gonflement isotrope dans la cellule mise en contact avec le solvant (S), dans lequel elle est partiellement plongée. La partie supérieure de la cellule est fermée par une membrane souple en capton (m). Celle-ci est coincée entre la cellule et un anneau vissé sur le corps de la cellule. L'épaisseur de la membrane en capton est de $12 \mu\text{m}$, et les diamètres intérieurs de l'anneau et de la cellule sont égaux. Le corps de la cellule est fixé sur la potence (P), qui est solidaire de la base d'un bâti rigide (F). Cette potence est équipée d'un réglage qui permet le mouvement de la cellule dans les directions principales (x,y,z). Sur la partie supérieure du bâti est placée une balance (B) à contre-réaction électromagnétique, sur laquelle est posée une tare ($M_T = 5 \text{ Kg}$). Le cylindre (C') est vissé sur la partie inférieure de la balance, et passe à travers un trou dans le bâti. Par l'intermédiaire du réglage vertical, on ramène la cellule au niveau du cylindre, puis on établit le contact entre ce dernier et la membrane en capton. Les deux réglages horizontaux permettent de faire coïncider l'axe de la cellule et celui du cylindre, et donc de bien centrer le cylindre par rapport au diamètre intérieur de l'anneau. Afin d'éviter le frottement entre l'anneau et le cylindre, le diamètre de celui-ci est légèrement inférieur au diamètre intérieur de l'anneau. Toutes les pièces métalliques en contact avec la solution sont en inox. Une cage en plexiglass (X) sert à isoler le dispositif expérimental des courants d'air.

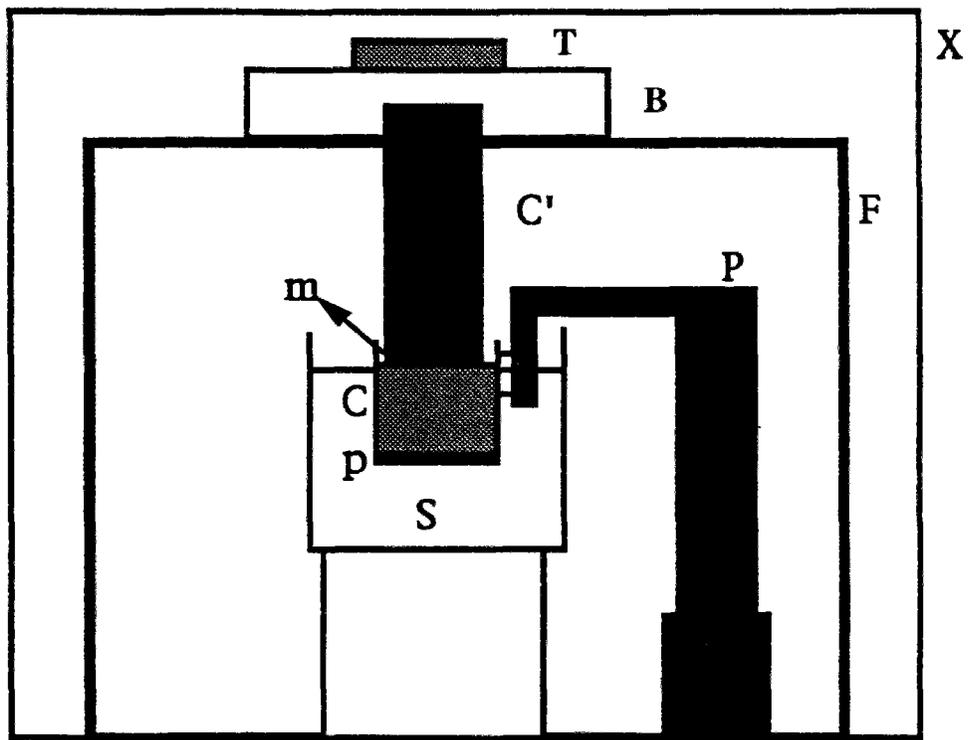


Figure 2.1 : Dispositif expérimental de mesure directe de la pression osmotique dans les gels.

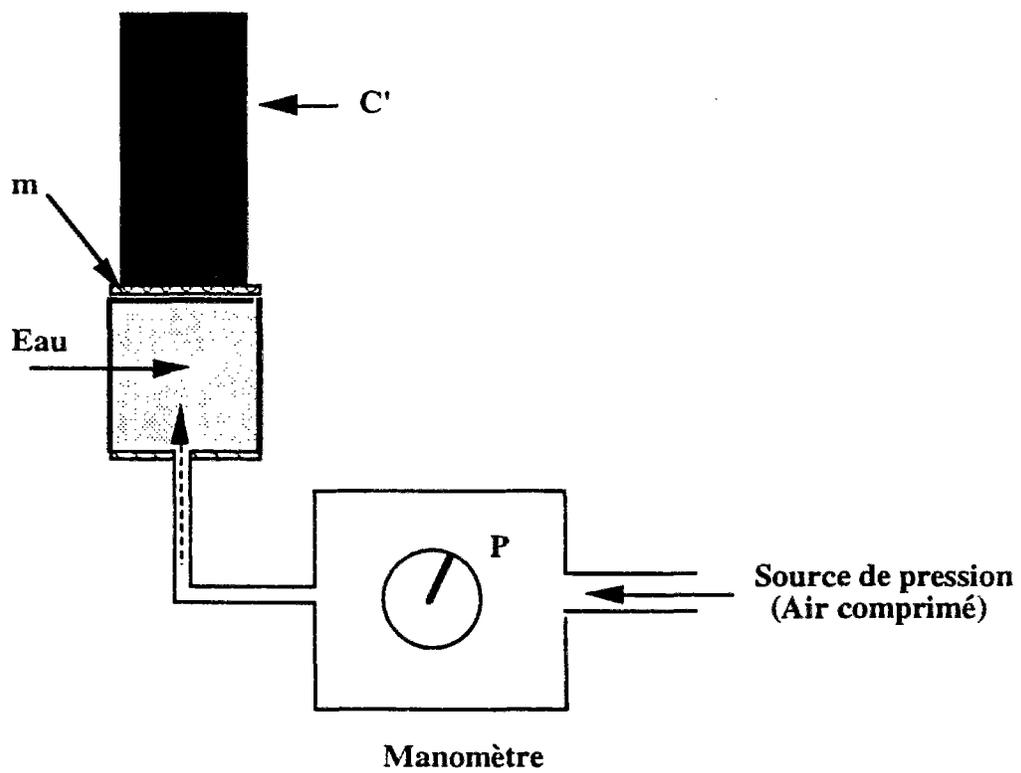


Figure 2.1.a : Etalonnage de la cellule de mesure et de la membrane en capton.

III - 2 - Mesure de la pression osmotique.

Avant de commencer la mesure de la pression osmotique Π , on procède à l'étalonnage de la cellule de mesure (Figure 2.1.a). La cellule dont la partie supérieure est fermée soigneusement par la membrane en capton, est remplie d'eau à travers un fin tube en téflon. Celui-ci est fixé à l'une de ses deux extrémités sur une pièce métallique qui vient fermer partiellement le bas de la cellule. L'autre extrémité du tube est reliée à une source d'air comprimé. La pression appliquée à l'intérieur de la cellule est mesurée à l'aide d'un manomètre placé entre la cellule et la source de pression.

On fixe la cellule sur la potence, puis on établit le contact entre la membrane (m) et le cylindre. On impose alors une certaine pression P à l'intérieur de la cellule, puis on mesure la force correspondante, exercée sur la membrane en capton, et transmise à la balance par l'intermédiaire du cylindre. Grâce à la contre réaction électromagnétique de la balance, le cylindre reste immobile durant la mesure de la force, qui correspond à une différence de masse ΔM lue sur la balance.

La figure 2.2 donne la variation de la différence de masse ΔM avec la pression appliquée. La relation qui lie ΔM à P est linéaire sur toute la gamme des pressions appliquées. Leur valeur maximale est prise supérieure aux pressions osmotiques des échantillons. Nous avons vérifié qu'après application de la pression maximale pendant des temps comparables à ceux requis pour atteindre l'équilibre osmotique dans les expériences, la relation entre P et ΔM reste linéaire, avec la même pente η . Ceci nous a permis de conclure que la membrane en capton ne subit pas de déformation plastique durant la mesure de P .

Comme le diamètre du cylindre est inférieur au diamètre intérieur de la cellule, seule une fraction t de la force exercée sur la membrane en capton par la pression à l'intérieur de la cellule est transmise à la balance par l'intermédiaire du cylindre. La présence de la membrane (m) diminue encore légèrement cette fraction. Dans toutes les expériences, t est toujours supérieure à 0.93.

Sans bouger la cellule, ni perturber le contact cylindre-membrane en capton, on désolidarise la cellule de la source de pression, en enlevant la pièce métallique qui ferme la cellule sur sa partie inférieure (Fig. 2.1.a). Le gel est ensuite introduit dans la cellule. Pour ce faire, on pose le gel sur un disque poreux rigide (p). Ce dernier est fixé sur la partie inférieure de la cellule grâce à un anneau vissé sur le corps de la cellule. La taille des pores du disque est de l'ordre de 30 μm . Ce disque assure la rigidité du système, et permet l'échange du solvant entre le gel placé à l'intérieur de la cellule et la solution extérieure (S). Une membrane dont la taille des pores est de 0.22 μm (Millipore) est placée entre le disque poreux et le gel, afin d'empêcher le gel de pénétrer dans le disque.

Au début de l'expérience le gel n'occupe pas tout le volume de la cellule. Quand on plonge la partie inférieure de la cellule dans le solvant, le gel commence par gonfler du côté du poreux, puis, au fur et à mesure que le solvant diffuse dans le gel, celui-ci gonfle jusqu'à occuper toute la cellule. La pression de gonflement du gel se traduit par une force qui s'exerce sur la membrane en capton. Lorsque l'équilibre osmotique est atteint, la variation de masse qui en résulte se stabilise à une valeur finale ΔM_f . Celle-ci est reliée à la différence de pression entre le gel et la solution extérieure. C'est la pression osmotique du gel, à la température de l'expérience. La valeur expérimentale de Π est obtenue grâce à la relation :

$$\Delta M_f = \eta \Pi \quad (3.1)$$

Dans nos expériences, le temps moyen pour atteindre l'équilibre osmotique est compris entre 3 et 7 jours. Ce temps dépend de plusieurs facteurs complexes. Il est d'autant plus grand que l'écart entre l'état initial et l'état final d'équilibre osmotique est grand. Si le gel adhère à la cellule de mesure, le processus de gonflement ne se fait pas de façon isotrope, et le temps pour atteindre l'équilibre osmotique croît de façon drastique. Pour empêcher cette adhésion, la surface intérieure de la cellule, ainsi que le côté de la membrane en contact avec le gel, sont

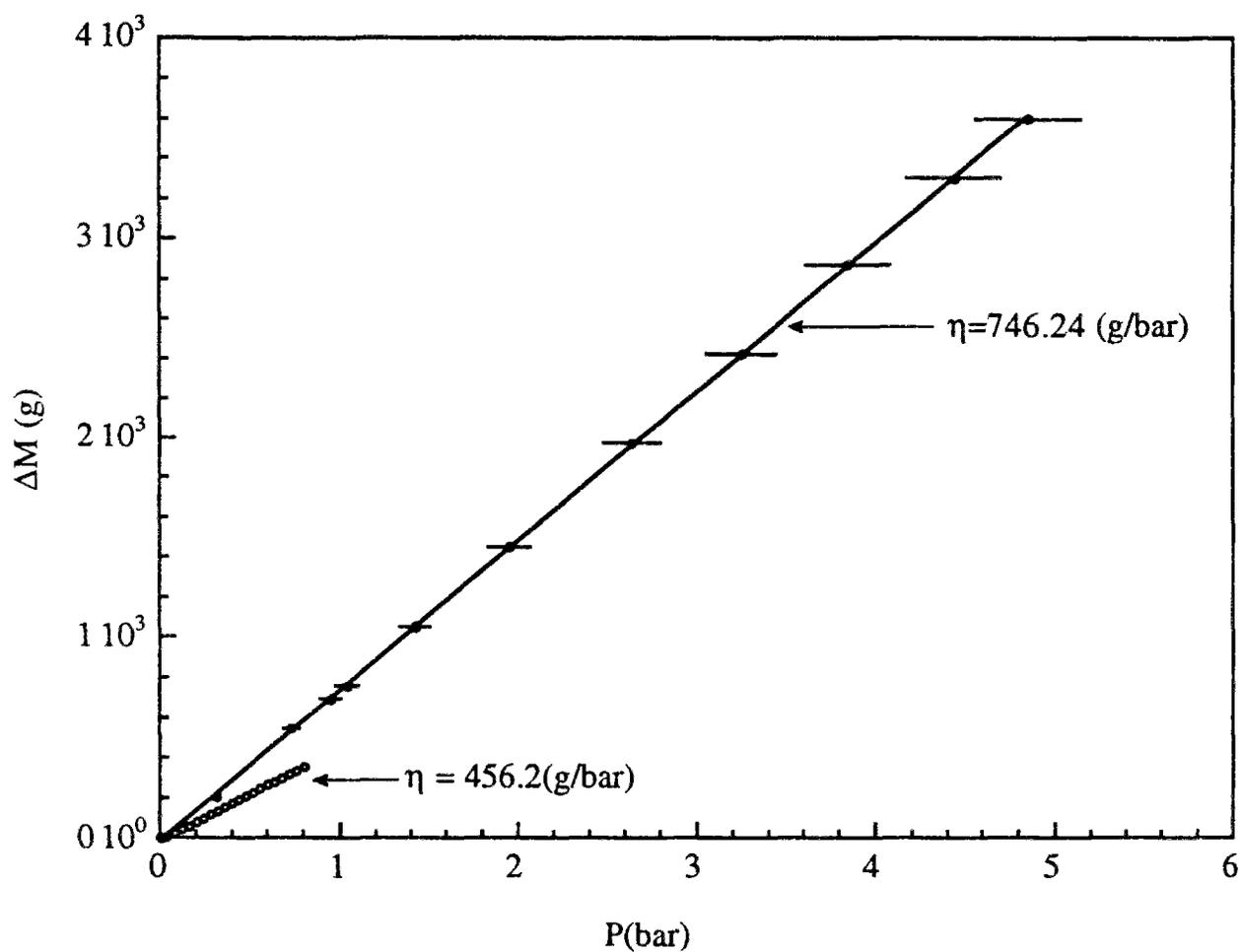


Figure 2.2 : Courbes d'étalonnage. Variation de la différence de masse avec la pression.
 ● : Cellule de diamètre 10 mm; membrane en capton. ○ : Cellule de diamètre 8 mm; membrane poreuse hydrophobe pour les basses pressions.

couverts d'une mince couche de graisse silicone. Celle-ci est insoluble dans l'eau et ne modifie pas le volume final du gel de façon appréciable.

La température de l'expérience, ainsi que le rapport du volume de la solution, V_s , à celui du gel, V_g , sont aussi des facteurs importants dans la cinétique de gonflement. Toutes les expériences sont faites à température ambiante; celle-ci varie entre 286 K et 301 K. Elle est mesurée dans la solution avec une erreur de 0.1 K. Le rapport V_s/V_g est choisi de telle sorte que le gel soit en excès de solvant; dans toutes les mesures, ce rapport est supérieur à 600.

L'incertitude sur la mesure de la pression osmotique Π est essentiellement due à celle qui intervient dans la détermination de la pente η de la courbe d'étalonnage. L'erreur sur la mesure de la masse étant négligeable, l'incertitude sur η provient de l'incertitude sur le manomètre. Notre dispositif expérimental permet actuellement de mesurer des pressions entre 50 mbars et 5 bars avec une précision supérieure à 5 %.

La plus importante contribution à l'incertitude sur la concentration en polymère ϕ provient de l'incertitude liée à la détermination de ϕ_0 . Celle-ci est due à l'erreur sur la détermination de la hauteur des cellules en verre utilisées dans la synthèse, ΔH_0 . $\Delta\phi/\phi$ est évalué à 6 %. Pour des taux de neutralisation supérieurs à 0.1, l'incertitude $\Delta\alpha_t/\alpha_t$ est négligeable. Pour les faibles fraction de soude f , le taux de dissociation α_d n'est plus négligeable, et l'erreur sur α_t est égale à celle sur α_d , qui est fonction de la concentration en polymère ϕ . Pour $f < 0.1$, $\Delta\alpha_t/\alpha_t$ est de quelques pourcents.

Remarque :

Pour des pressions osmotiques supérieures à 400 mbars, le gel occupe toute la cellule, et nous en avons conclu que l'air, initialement présent autour du gel, s'échappe de la cellule, soit en se dissolvant dans la solution, soit par les interstices éventuellement présents entre la membrane en capton et la cellule de mesure. Par contre, quand la pression du gel est faible,

celui-ci ne gonfle pas jusqu'à occuper tout le volume de la cellule. Un équilibre s'établit alors entre la pression dans le gel et celle de l'air qui l'entoure; le gonflement du gel est alors stoppé. Afin de pallier à ce problème, nous avons remplacé la membrane en capton par une membrane poreuse hydrophobe (la taille des pores est de $0.5 \mu\text{m}$). L'étalonnage de celle-ci, dans des gammes de pressions allant de 50 mbars à 800 mbars, donne une relation linéaire entre les pressions appliquées et les variations de masse qui en résultent (fig.2.2).

III - 3 - Expériences et résultats

Dans le but de tester notre appareil de mesure, deux sortes d'expériences ont été effectuées. Nous avons fait des mesures de la pression osmotique Π sur des gels d'acide polyacrylique partiellement ionisés en fonction de la concentration en polymère ϕ d'une part, et du taux de neutralisation α_t d'autre part.

En ce qui concerne les mesures de Π en fonction de ϕ , on procède de la manière suivante: un gel dont le taux de neutralisation dans les conditions de préparations est fixé, est gonflé successivement dans des cellules de taille croissante. On mesure alors la pression osmotique du gel dans chaque cellule. Les résultats représentés sur la figure 2.3 sont obtenus sur un gel ayant un taux de neutralisation égal à 0.184. Notre choix s'est porté sur cette valeur de α_t pour plusieurs raisons : le gel est loin du seuil de condensation théorique α_s , dans la limite duquel les lois théoriques ont été établies. Cette valeur nous a permis d'optimiser le temps d'une mesure (en moyenne 5 jours). En effet, le coefficient de diffusion coopératif D_c augmente avec le taux de neutralisation (27) (pour $\alpha_t \cong 0.2$, D_c est de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Enfin, pour cette valeur du taux de neutralisation, α_t varie très peu avec la concentration en polymère ϕ .

La figure 2.4 montre la variation de la pression osmotique avec le taux de neutralisation. Dans ces expériences, la mesure de Π se fait dans la même cellule, sur des gels ayant des taux

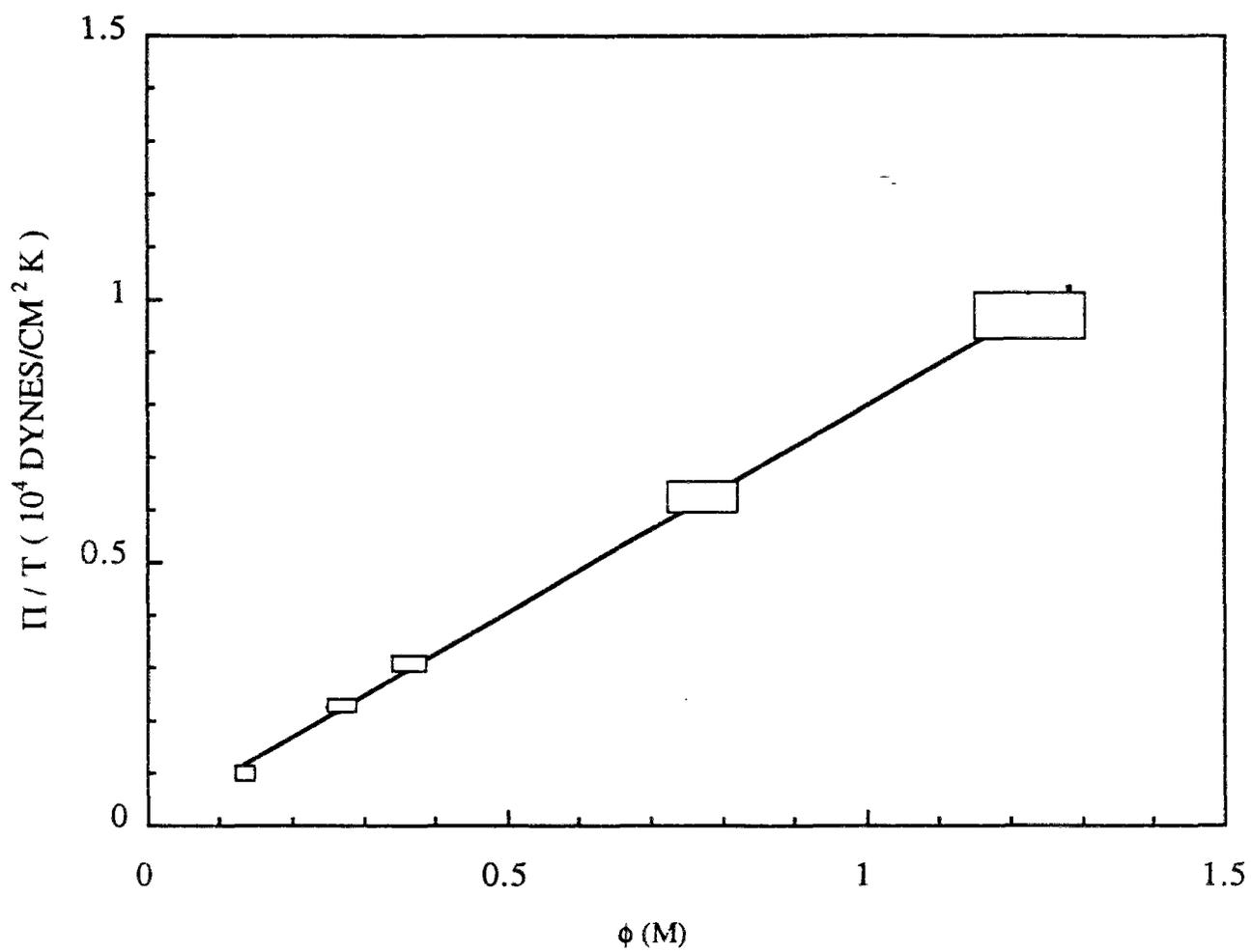


Figure 2.3 : Variation de la pression osmotique en fonction de la concentration en polymère ; $\alpha_t = 0.184$.

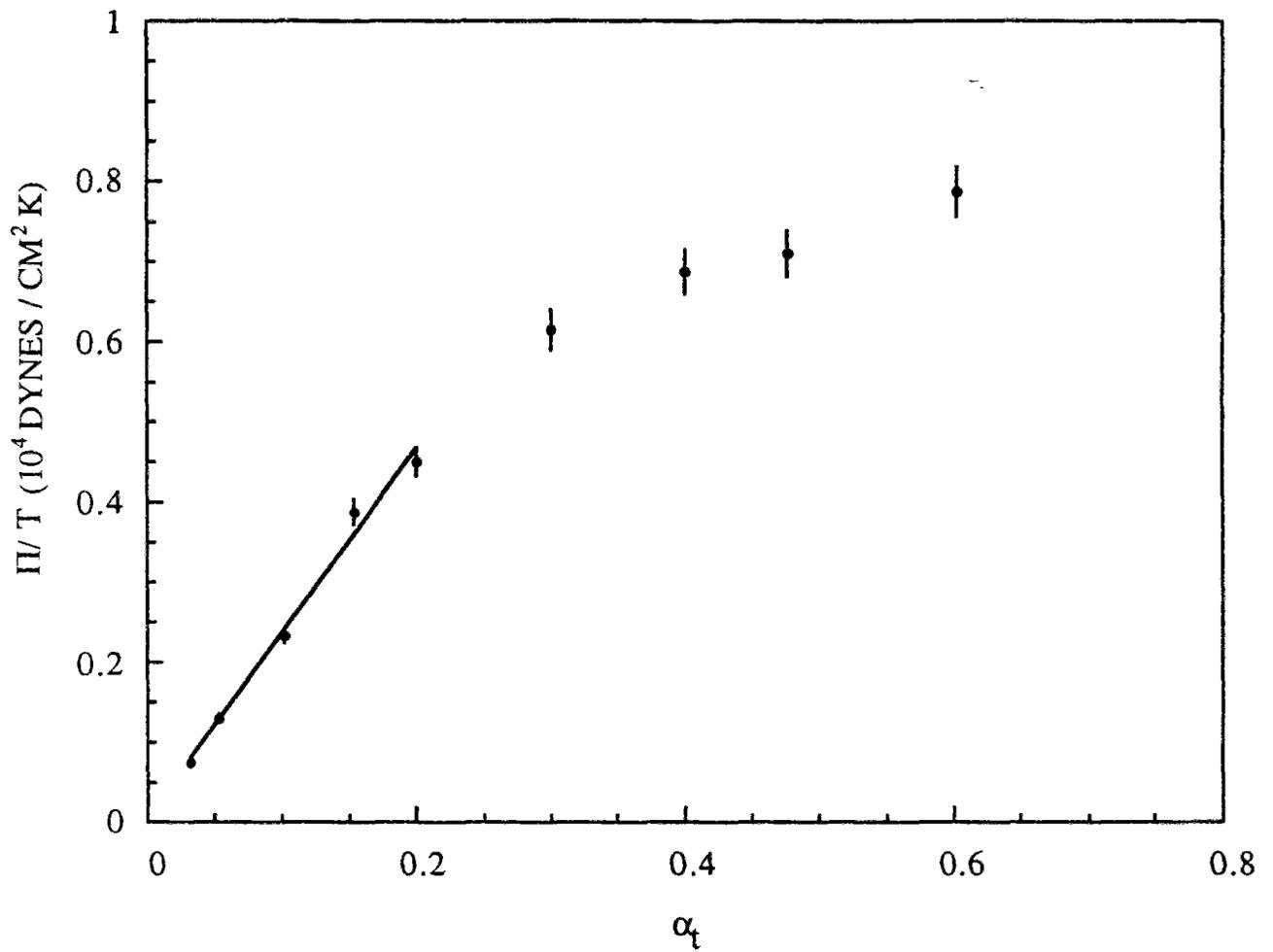


Figure 2.4 : Variation de la pression osmotique en fonction du taux d'ionisation;
 $\phi = 0.52$ M.

de neutralisation différents, la même concentration en polymère, $\phi_0 = 1.44$ M, et le même taux de réticulation, $r = 0.7$ %. Pour ces valeurs de ϕ_0 et r , les gels ayant un taux de neutralisation supérieur à 0.6 sont difficilement manipulables. Pour cette raison, nous n'avons pas fait de mesure de Π pour $\alpha_t > 0.6$.

La figure 2.3 montre une variation linéaire de Π avec ϕ , avec une pente β telle que $\beta = 0.527 \pm 0.018$. La première partie de la figure 2.4 montre le même comportement. Π est linéaire avec α_t pour $0.032 < \alpha_t < 0.3$, et la pente β de la droite est égale à 0.53 ± 0.02 . Ce résultat est en bon accord avec la formule théorique (2.11) établie dans la limite d'un couplage faible, et d'un faible écrantage. De plus, les deux valeurs de la pente sont comparables.

Pour tous les gels étudiés, le calcul du rapport d/l_B dans l'approximation de chaînes linéaires, donne des valeurs comprises entre 1.2 et 10, quand le taux de neutralisation α_t varie entre 0.032 et 0.3. Nous sommes dans la limite du couplage faible ($d/l_B > 1$). Les mesures du module élastique μ_e , faites après chaque mesure de Π , ont confirmé l'hypothèse selon laquelle, $\mu_e \ll K = \Pi$, quand le gel est loin de l'équilibre de gonflement : $\mu_e \cong 10^3$ Pa, $\Pi \cong 10^5$ Pa. Dans toutes les expériences le rapport d/κ^{-1} est proche de l'unité. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse de faible écrantage par les chaînes ($d/\kappa^{-1} \ll 1$). Suivant Joanny et al (21), on pense qu'il devrait exister dans l'expression théorique de Π un terme additionnel qui varie comme $\phi^{3/2} \alpha_t^{1/2}$. Ceci n'est pourtant pas observé. Comme les gels étudiés sont très concentrés, ils sont dans la limite d'un faible écrantage (i.e. $d/\kappa^{-1} \cong 1$) où l'application de la théorie semble à priori improbable. Il est donc remarquable d'obtenir un si bon accord entre la théorie et l'expérience.

Concernant la deuxième partie de la figure 2.4, particulièrement pour $\alpha_t > 0.2$, on observe une déviation de Π par rapport à la loi linéaire. Cette déviation est d'autant plus prononcée que α_t augmente. Ce comportement correspond au régime de condensation des contre-ions ($d/l_B < 1$). Au-dessus du seuil de condensation, la pression osmotique d'une solution de polyélectrolytes de dilution infinie est constante; le système étudié ici étant très

concentré, Π varie avec le taux de neutralisation quand celui-ci est supérieur au seuil de condensation. Ce dernier est proche de 0.3. Cette valeur est comparable à la valeur théorique $\alpha_s = 0.35$ calculée dans le cas d'une solution diluée d'acide polyacrylique.

Pour $\alpha_t > 0.2$, nous avons analysé les résultats de la même façon que pour les gels faiblement chargés : nous avons déterminé, pour chaque valeur de α_t un coefficient osmotique β , qui diminue quand α_t augmente. Ainsi pour $\alpha_t = 0.6$, $\beta = 0.3 \pm 0.015$. Des expériences de diffusion de lumière (28) effectuées sur des solutions de polystyrène-sulfonate de sodium totalement ionisé ($\alpha_t = 1$) ont donné: $\beta = 0.17$. Comme le coefficient β trouvé pour les gels d'acide polyacrylique partiellement ionisés diminue avec α_t pour des taux de neutralisation supérieurs à 0.2, on pense que la pression osmotique Π tend à se stabiliser pour les plus grandes valeurs de α_t . La valeur de β pourrait alors tendre vers une valeur proche de 0.17, pour des taux de neutralisations très proches de l'unité.

Sur la figure 2.5, on a reporté les résultats représentés sur les figures 2.3 et 2.4, en fonction de la concentration en contre-ions, $\phi\alpha_t$.

Sur cette représentation, on distingue clairement les deux régimes de couplage électrostatique.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus dans des expériences de diffusion de lumière par Schosseler et al. (29), sur le même système, et dans des conditions qui couvrent celles de notre étude. Dans ces expériences, les auteurs ont déterminé le module élastique longitudinal M en fonction de la concentration en polymère et du taux de neutralisation. Nous rappelons ici comment, et dans quelles conditions, M peut être comparé à la pression osmotique Π .

Pour décrire la diffusion de la lumière dans les gels, Tanaka et al (30) ont développé un modèle dans lequel le gel est considéré comme un milieu continu. Le mouvement du réseau soumis à un champ électrique polarisé est alors décrit par 3 modes normaux, un mode

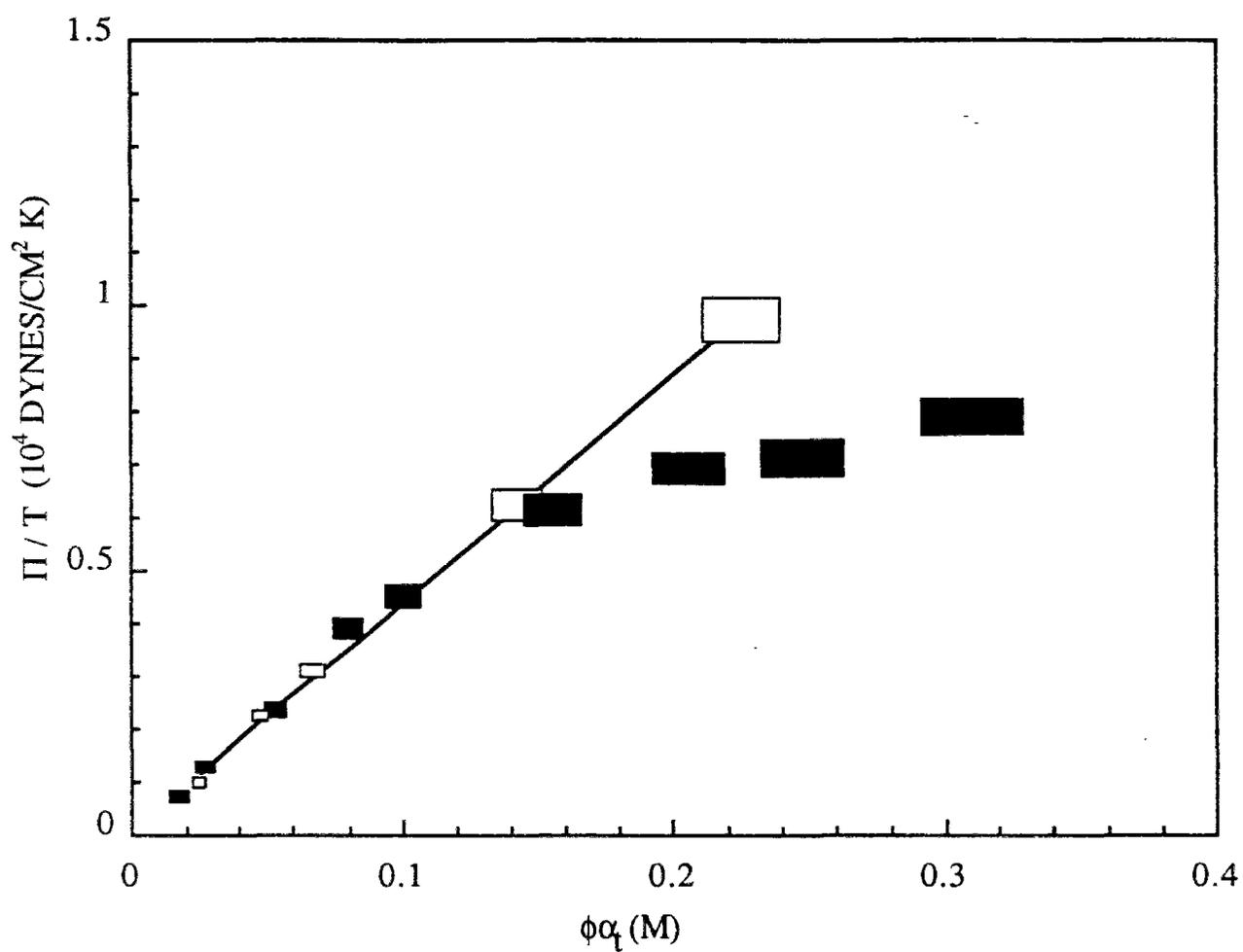


Figure 2.5 : Variation de la pression osmotique en fonction de la concentration en contre-ions. □ : α_t constant ($\alpha_t = 0.184$) et ϕ variable; ■ : ϕ constante ($\phi = 0.52$ M) et α_t variable.

longitudinal et 2 modes transverses. Ces modes sont décrits par une équation de diffusion où intervient le coefficient de diffusion coopératif, D_c , donné par :

$$D_c = \frac{E}{f} \quad (3.2)$$

où E désigne un module élastique, et f le coefficient de frottement des chaînes avec le solvant. $E = \mu$, pour les modes transverses, et $E = M = K + 4/3 \mu$, pour le mode longitudinal. K et μ sont respectivement le coefficient de compressibilité osmotique et le module élastique tel qu'il a été défini dans le premier chapitre.

Dans une expérience de diffusion quasi-élastique de la lumière, l'intensité de la lumière polarisée diffusée par les fluctuations de concentration dans le gel est donnée par la relation :

$$\Delta I(q \rightarrow 0) = A_0 I_0 k T \frac{\phi^2}{M} \left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)^2 \quad (3.3)$$

où A_0 est une constante d'appareillage. I_0 et n désignent respectivement l'intensité de la lumière incidente et l'indice de réfraction du gel, ϕ est la concentration en polymère dans le gel.

Dans le cas où Π est une fonction linéaire de ϕ , et pour un gel loin de l'équilibre de gonflement ($\mu \ll K$), comme le coefficient de compressibilité osmotique est donné en l'absence de sel par $K = \phi \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)$, M s'identifie à Π . Par conséquent, une expérience de diffusion quasi-élastique permet de déterminer la pression osmotique dans un gel en l'absence de sel (dans le cas où le gel est gonflé dans une solution saline, il n'existe pas de relation simple entre Π et M). Toutefois, puisque la détermination de Π nécessite celle de $(\partial n / \partial \phi)$, cette mesure n'est pas directe.

Les résultats obtenus par Schosseler et al. sont les suivants : pour 3 concentrations en polymère différentes dans les conditions de préparation ($\phi_0 = 0.707$ M, 1.44 M et 2.21M), et pour des taux de neutralisations α_t inférieurs à 0.4, M est une fonction affine de la concentration en contre-ions, $\phi\alpha_t$. Par conséquent, le seuil de condensation semble être voisin de 0.4. En outre, la valeur de β est approximativement égale à 0.4 pour $\phi_0 = 1.44$ M et 2.21 M, et à 0.3 pour $\phi_0 = 0.707$ M. A cause du fait que les expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière fournissent une détermination indirecte de la pression osmotique, et qu'elles sont plus sensibles pour les faibles taux de neutralisation α_t (car elles fournissent une mesure de $1/\Pi$), les valeurs de β et du seuil de condensation obtenues par cette méthode et par des mesures directes de la pression osmotique sont comparables.

IV - Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un nouveau dispositif de mesure directe de la pression osmotique dans les gels. La gamme des pressions mesurables est actuellement comprise entre 50 mbar et 5 bar, mais elle peut facilement être étendue jusqu'à 10 bar. De plus, moyennant de légères modifications, on peut également effectuer des mesures dans des solutions, à condition que la taille des molécules de soluté ne soit pas trop petite (i.e. supérieure à 10 000 dalton). Bien que les mesures soient longues, notre méthode présente l'avantage de déterminer directement l'équation d'état d'un système physico-chimique donné.

Les premières expériences effectuées sur des gels d'acide polyacrylique partiellement ionisés ont donné des résultats satisfaisants. Tous les gels étudiés étant très concentrés, les conditions dans lesquelles les modèles théoriques ont été élaborés, qui concernent à la fois les approximations de champ moyen dans la théorie de Debye-Hückel, et le calcul de la pression osmotique dans les solutions de polyélectrolytes, ne sont pas remplies ici. Cependant nos résultats sont en bon accord avec l'expression théorique de la pression osmotique obtenue dans le cas d'un faible couplage électrostatique (13,21,22). Au-dessus du seuil de condensation, la pression osmotique augmente avec le degré de neutralisation. Ce résultat est différent de celui que l'on obtiendrait dans le cas d'une solution infiniment diluée, pour laquelle la pression osmotique est constante au-dessus du seuil de condensation de Manning.

Ces premiers résultats sont aussi comparables à ceux obtenus par des mesures indirectes de diffusion quasi-élastique de la lumière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 1

- 1 - Joanny J.F., Leibler L., *J. Phys. France* **51** 545 (1991).
- 2 - Borue V., Erukhimovitch I., *Macromolécules* **21** 3240 (1988).
- 3 - Schosseler F., Ilmain F., Candau S.J., *Macromolécules* **24** 225 (1991).
- 4 - Schosseler F., Moussaid A., Munch J.P., Candau S.J., *J. Phys. II France* **1** 1197 (1991).
- 5 - Ilmain F., Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1991).
- 6 - Roy-Chowdbury P., Kale K. M., *J. Appl. Polym. Sci.* **14** 2937 (1970).
- 7 - De Gennes P.G., *Scaling concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca NY, (1979).
- 8 - Flory P.J., Rehner J., *Journal of Chemical Physics*, **11**, 521, (1943).
- 9 - Bastide J., Thèse, Université de Strasbourg (1985).
- 10 - Treloar L.R.G., *The Physics of rubber Elasticity*, Oxford university press, (1975).
- 11 - Candau S. J., Bastide J., Delsanti M., *Adv. Pol. Sci.*, **44** 27 (1982).
- 12 - Manning G.S., *J. Chem. Phys.* **51** 924 (1969).
- 13 - De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R. M., Brochard F., *J. de Phys.*, **37** 1461 (1976).
- 14 - Odijk T., *Macromolécules*, **12** 688 (1979).
- 15 - Hasa J. Ilavski M., Dusek K., *J. Polym. Sci. Phys.* **13** 253 (1975).
- 16 - Nagy M., Horkay F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **104** 49 (1980).
- 17 - Bastide J., Candau S., Leibler L., *Macromolécules* **14** 719 (1981).
- 18 - Borchard W., Emberger A., Schwarz J., *Angew. Makromol. Chem.* **66** 43 (1978).
- 19 - Svedberg T., Pedersen K. O., *Die Ultrazentrifuge*, (Steinkopf-Verlag, Dresden, 1940);
Borchard W., *Prog. Colloid polym. Sci.* **57** 39 (1975);
Holtus G., Borchard W., *Colloid Polym. Sci.* **267** 1133 (1989).
- 20 - Des Cloizeaux J., *J. Phys. (Paris)* **36** 281 (1975).
- 21 - Joanny J.F., Pincus P., *Polymer*, **21** 274 (1980).
- 22 - Alexander S., Chaikin P.M., Grant P., Morales G.J., Pincus P., Hone D., *J. Chem. Phys.* **80** 5776 (1984).

- 23 - Landau L., Lifshitz E.M., Statistical Physics Pergamm Press, UK, Chapitre 7 (1958).
- 24 - Pincus P., J. Colloid and Inter. Sci. **63** 561 (1978).
- 25 - Alexander S., Pincus P., P. Polymer **20** 277 (1979).
- 26 - Bastide J., Candau S.J., Leibler L., Macromolécules **14** 719 (1980);
Bastide J., Duplessis R., Picot C., Candau S.J., Macromolécules **17** 83 (1984)
- 27 - Ilmain F., Candau S.J., Prog. Colloid Polym. Sci. **79** 172 (1989).
- 28 - Takahashi A., Kato N., Nagasawa M., J. Phys. Chem. **74** 944 (1970).
- 29 - Schosseler F., Ilmain F., Candau S.J., Communication.privée.
- 30 - Tanaka T., Hocker L., Benedeck G.B., J. Chem. Phys., **53** 5151 (1973).

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES D'EMPILEMENTS DESORDONNES DE BILLES DE GEL

INTRODUCTION

Considérons un milieu granulaire en équilibre sous gravité. Lorsqu'on le comprime celui-ci présente plusieurs comportements successifs. Il peut subir d'abord des réarrangements à grande échelle : des ensembles de grains glissent les uns par rapport aux autres, des glissements et des rotations peuvent aussi se produire à petite échelle. Dans cette phase le milieu granulaire n'est pas stable mécaniquement, et ne résiste à aucune déformation. L'échelle des restructurations du milieu granulaire dépend alors essentiellement des conditions aux limites imposées au système et de son histoire. Si la compression se poursuit, l'échelle des réarrangements devient locale et le milieu adopte une configuration dans laquelle il peut supporter les contraintes imposées. Il possède alors une rigidité non nulle.

Le comportement d'un assemblage de grains est en général très complexe car il est fortement couplé à sa géométrie et à sa composition. Ce système présente en effet un désordre très important dont les origines peuvent être nombreuses : un désordre de structure lié à la forme, à la taille et à l'état de surface (rugosité) des particules. Un désordre de composition : les grains peuvent avoir des propriétés physiques différentes (mécaniques, électriques ...).

Afin d'étudier le problème de la transmission des forces dans un milieu granulaire, on utilise des systèmes modèles de disques, de cylindres ou de polygones à deux dimensions (2D), et de sphères à trois dimensions (3D). Toutefois, dans ces systèmes modèles subsiste en général un fort désordre de structure qui peut être lié à une distribution de la taille des particules, à un mauvais contrôle de leur état de surface et enfin au mode de construction de l'empilement.

On s'intéresse dans ce travail à l'étude des propriétés mécaniques d'empilements 3D de sphères, et en particulier à l'évolution de leur comportement au voisinage du seuil de rigidité, où l'empilement acquiert une élasticité non nulle. Des expériences de photoélasticité réalisées

sur des empilements de cylindres et de sphères soumis à une compression oedométrique ont mis en évidence l'existence d'une sous structure irrégulière constituée de particules contraintes qui transmettent les forces à travers l'empilement. En particulier ce réseau est extrêmement ténu au voisinage du seuil de rigidité, où seules quelques lignes de contacts transmettent des forces. La taille de la plus grande maille de ce réseau est très supérieure à celle des particules, et est comparable à celle de l'empilement. Cette taille diminue lorsque la force appliquée augmente et que l'on s'éloigne du seuil, car le réseau de contacts qui transmet les forces se densifie .

Ces expériences ont montré qu'un milieu granulaire est fortement hétérogène. En outre celui-ci présente un comportement fortement non linéaire lié au couplage de la force appliquée et de sa structure (réseau de contacts). Ces différents résultats ont incité certains auteurs (1) à mettre en parallèle le problème de la transmission des forces dans un milieu granulaire, qui présente en général un fort désordre et un grand contraste de module élastique entre l'espace des grains et son dual l'espace des pores, avec un problème de percolation de forces centrales.

Le modèle de percolation de forces centrales a été étudié pour la première fois par Feng et al (2). Il décrit le transport élastique dans un treillis réticulé, où chaque lien est une barre élastique (ou un ressort) articulée à ses extrémités. Par rapport au modèle de percolation vectorielle standard qui traite du transport vectoriel dans un réseau de poutres dilué aléatoirement, dans lequel l'énergie du réseau prend en compte l'élasticité angulaire (3,4), le modèle de percolation de forces centrales ne tient pas compte de celle-ci. L'absence de cette élasticité angulaire fait qu'un lien donné du réseau ne transmet que partiellement l'information : en effet, pour un déplacement δ imposé à un site donné, un lien partant de ce site ne transmet au site situé à son autre extrémité que la composante du déplacement qui lui est parallèle. Par conséquent, ce problème possède un caractère non-local puisqu'il est nécessaire de connaître l'information relative à l'ensemble du réseau pour savoir si un noeud du réseau est élastique ou non, c'est-à-dire s'il contribue ou non à l'élasticité du réseau (5). Par contre, dans le cas d'un réseau de poutres (ou, dans le cas du transport scalaire,

pour un réseau de résistances) il suffit de savoir s'il existe au moins un chemin qui lie un noeud aux deux électrodes situées aux extrémités du réseau (information locale) pour dire si le noeud est élastique (conducteur) ou non.

Une autre conséquence de cette transmission incomplète de l'information est l'existence d'un seuil de rigidité p_r différent du seuil de connexité du réseau p_c . Dans le problème de percolation vectorielle standard, p_r et p_c coïncident. Soit un réseau triangulaire infini, formé de ressorts pouvant tourner librement à leurs extrémités. Considérons un processus de dilution aléatoire au cours duquel une fraction $(1 - p)$ des liens du réseau est coupée aléatoirement; p représente alors la fraction de liens restants. Au voisinage du seuil de rigidité p_r , le comportement du module élastique E du réseau est critique. Il varie alors selon une loi de puissance d'exposant critique f :

$$E \propto (p - p_r)^f$$

Dans le problème dual de renforcement aléatoire du réseau, où une fraction p de barres est infiniment rigide, alors qu'une fraction $(1 - p)$ a un module élastique fini, E diverge lorsque p tend vers p_r par valeurs croissantes :

$$E \propto (p_r - p)^{-g}$$

La valeur de p_r est supérieure à celle du seuil de connexité p_c . Pour une valeur de p comprise entre p_c et p_r , il existe dans le réseau un amas infini connexe, mais non rigide: il peut être déformé librement. Le caractère non-local de la percolation de forces centrales rend délicate la détermination numérique de p_r . Il s'en suit une très grande dispersion des résultats obtenus à 2D par différentes méthodes numériques.

L'existence d'un seuil de rigidité différent du seuil de connexité, de même que le caractère non local de la percolation de forces centrales, peuvent suggérer que le modèle de percolation de forces centrales appartient à une classe d'universalité différente de celle de la

percolation vectorielle standard. Certains auteurs (3,6,7) ont trouvé que l'exposant f gouvernant le comportement du module élastique au voisinage de p_r est différent de son analogue, τ , dans la percolation vectorielle standard. Les dernières simulations numériques effectuées par Roux et Hansen (8) sur des réseaux 2D donnent des valeurs de f et g identiques à celles de leurs analogues τ et σ respectivement. De plus, ces auteurs ont également trouvé que plusieurs propriétés géométriques ont un comportement critique analogue à celui observé en percolation vectorielle standard. Ils ont alors conclu que, malgré le caractère non-local de la percolation de forces centrales, celle-ci appartient à la même classe d'universalité que à la percolation vectorielle standard.

La détermination directe par simulations numériques de l'exposant critique f à 3D est un problème encore plus difficile qu'à 2D. L'exposant τ n'est pas non plus déterminé de façon directe à 3D. Il est obtenu à partir des exposants t et ν , gouvernant respectivement le comportement critique de la conductivité Σ et de la longueur de corrélation ξ dans un réseau dilué en utilisant la loi d'échelle : $\tau = t + 2\nu$ (3,4). Si on suppose qu'à 3D également la percolation standard et la percolation de forces centrales appartiennent à la même classe d'universalité, f s'identifie alors à τ .

Les valeurs de τ , et donc de f , sont les suivantes : à 2D, $\tau = 3.96 \pm 0.04$ à 3D, $\tau = 3.8$.

Le modèle de percolation de forces centrales prévoit, pour le comportement au voisinage du seuil de rigidité d'un empilement de particules dans lequel les frottements entre grains sont faibles (les forces sont alors purement radiales), la relation suivante :

$$F \sim \epsilon^{f+1}$$

où F désigne la force appliquée, et ϵ la déformation qui en résulte.

L'utilisation de ce modèle pour décrire la transmission des forces dans un milieu granulaire doit se faire avec une certaine prudence. Et ceci pour plusieurs raisons. D'une part, le processus de dilution aléatoire d'un réseau régulier ne rend pas bien compte des

corrélations existants dans un empilement : celles-ci peuvent être induites par la gravité et éventuellement par d'autres contraintes imposées au système lors de sa construction, et par des parois. D'autre part, ce modèle ne tient pas compte du caractère *unilatéral* des contacts entre particules, qui ne peuvent transmettre que des forces compressives (dans le modèle, les forces transmises aux noeuds du réseau peuvent être des tensions ou des compressions). Pour cette dernière raison, le comportement critique d'un empilement désordonné pourrait relever d'une autre classe d'universalité que celle de la percolation de force centrale.

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude expérimentale du comportement critique, effectuée sur des empilements 3D ou 2D, qui pourrait être confrontée aux résultats obtenus pour f par simulations numériques. Si on veut aborder ce problème, il est important de pouvoir minimiser plusieurs effets présents dans de nombreux systèmes modèles : les frottements particule-particule et particule-paroi, les corrélations induites dans l'empilement par des précontraintes comme celles dues à la gravité et par la présence de parois.

Notre système est constitué d'empilements de billes de gel de polyélectrolytes gonflées dans une solution saline, qui possèdent deux propriétés intéressantes qui permettent de pallier aux problèmes cités ci-dessus :

- les billes gonflées à l'équilibre ont une densité très voisine de celle de la solution saline dans laquelle elles sont plongées (1.006 g/cm^3), ce qui rend l'effet de la gravité négligeable dans notre système, et nous permet de construire des empilements très lâches et isotropes. Il est alors possible de suivre de manière assez précise dans l'empilement soumis à une contrainte l'apparition d'une sous structure ayant un module élastique non nul.

- On peut contrôler de manière réversible la taille des billes de gel en faisant varier la salinité de la solution extérieure. On exploite cette dernière propriété pour générer une contrainte isotrope au sein de l'empilement, et ceci de la façon suivante: un empilement, préalablement gonflé dans une solution de concentration en sel C_{s1} , est placé dans une cellule poreuse cylindrique rigide. Celle-ci est à son tour plongée dans la même solution. Elle est fermée à sa partie supérieure par un piston relié à un capteur de force à contre-réaction

électromagnétique. Initialement l'empilement gonflé n'occupe pas tout le volume accessible. En diluant progressivement la solution, les billes de gel gonflent jusqu'à occuper toute la cellule. En poursuivant le processus de dilution, les billes confinées dans un volume constant sont empêchées de gonfler et commencent à exercer des forces les unes sur les autres. Ces forces sont transmises à travers l'empilement et sont exercées sur les parois de la cellule. On mesure alors, en fonction de la concentration en sel, la composante verticale des forces exercées sur le piston, à déplacement nul. En imposant à l'empilement des cycles de gonflement (dilution de la solution) et de dégonflement (concentration de la solution) au cours desquels l'empilement subit des réarrangements, sa caractéristique $F(C_s)$ se stabilise. La concentration $C_{s0} < C_{s1}$ à partir de laquelle on commence à mesurer une force non nulle correspond au seuil de rigidité. On s'intéresse en particulier au comportement mécanique au voisinage de C_{s0} , ainsi qu'aux effets des réarrangements sur la caractéristique globale $F(C_s)$.

D'une manière générale, le comportement critique d'un système est très sensible aux effets de taille. Les expériences de compression isotropes étant très longues, nous avons choisi de commencer l'étude de ce problème en effectuant des expériences de compression oedométrique à salinité constante. Bien que les conditions aux limites, et donc les contraintes dans l'empilement soient différentes dans les deux types d'expériences, les résultats obtenus en compression oedométrique permettront de fixer les conditions expérimentales dans lesquelles seront effectués les cycles de compression isotrope.

Le premier chapitre de cette partie est consacré à l'étude du comportement global de l'empilement sous compression oedométrique. Dans le second chapitre, on présente les premiers résultats obtenus dans les expériences de compression isotrope.

CHAPITRE I

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES D'EMPILEMENTS DESORDONNES DE BILLES DE GEL SOUS COMPRESSION OEDOMETRIQUE

I - Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de transport mécanique dans un empilement modèle tridimensionnel de sphères macroscopiques, soumis à une compression oedométrique. Des études antérieures sur des empilements modèles tridimensionnels (3D : sphères ou polyèdres) et bidimensionnels (2D : disques ou cylindres) ont montré que les propriétés de transport (mécanique, électrique, acoustique...) des milieux granulaires sont fortement corrélées à leur géométrie. La structure géométrique est à son tour très dépendante des contraintes mécaniques auxquelles est soumis l'empilement lors de sa construction. En particulier, un empilement construit sous pesanteur présente, aussi bien dans le cas où il est ordonné que dans le cas où il est désordonné, une anisotropie de la distribution spatiale des contacts entre les grains (9, 10). Cet effet est d'autant plus important que les particules sont denses.

Grâce à des expériences de photoélasticité effectuées sur des empilements monotailles désordonnés de billes de verre soumis à une compression oedométrique, Dantu (11,12) et Weber (13) ont visualisé le réseau formé par les particules contraintes dans l'empilement. Celui-ci est irrégulier : certaines particules ne sont pas du tout contraintes et, en outre, la distribution des forces est d'autant plus large que la force appliquée est faible. A mesure que celle-ci augmente, le réseau des particules contraintes se densifie, et l'anisotropie du réseau s'accroît. Par la suite, Travers (14) a fait des observations similaires sur des empilements monotailles ordonnés de cylindres de plexiglass, soumis à une compression oedométrique. Dans ce cas, l'irrégularité du réseau des contacts mécaniques est attribuée à l'hétérogénéité des contacts, causée, soit par une très faible dispersion des rayons des cylindres, soit par une rugosité au niveau de leur surface. Ces observations ont été complétées par une étude quantitative du transport mécanique dans l'empilement, qui a montré que celui-ci est *fortement* non linéaire :

$$F \sim \varepsilon^m$$

où F est la force exercée sur l'empilement et ϵ sa déformation globale. L'exposant macroscopique m ($m=3.9$) est supérieur à l'exposant μ gouvernant la loi locale entre deux particules dans la gamme des déformations élastiques : $\mu = 1.5$ (loi de Hertz). Cette non-linéarité est due au fait que le nombre de contacts qui transmettent des forces, ou contacts mécaniques, augmente avec la force appliquée. En outre, des simulations numériques ont été faites pour des empilements 2D de cylindres présentant une très faible dispersion des rayons, de telle sorte que la géométrie globale de l'empilement reste régulière et quasi ordonnée (15), et soumis à une compression oedométrique. Ces simulations mettent également en évidence la forte non-linéarité du comportement mécanique, et montrent que celle-ci est essentiellement liée à l'évolution du réseau de contacts mécaniques avec la déformation appliquée (en effet, le choix de la loi locale gouvernant le contact entre deux particules n'affecte pas le caractère fortement non linéaire du comportement de l'empilement, et l'exposant qui lui est associé).

L'étude expérimentale effectuée par Travers sur les propriétés mécaniques d'empilements de cylindres soumis à une compression oedométrique a aussi mis en évidence l'existence de 3 régimes différents dans le comportement global de l'empilement :

(i) le régime des faibles forces dans lequel des glissements et des rotations locales se produisent. Des contacts se créent et d'autres se défont. L'empilement subit d'importantes réorganisations au cours de cette première phase d'application de la force : c'est le régime de consolidation.

(ii) Le régime consolidé correspond aux forces intermédiaires : tous les contacts mécaniques pouvant transmettre les forces ne sont pas établis, cependant leur nombre augmente avec la force appliquée. Il en résulte un comportement fortement non-linéaire : $F \sim \epsilon^m$.

(iii) Dans le régime des forces élevées, le nombre de contacts actifs ne varie plus avec la force. Au niveau local le contact est de type Hertz, et de ce fait le comportement global tend vers le comportement microscopique.

Roux et Hermann (16) ont effectué des simulations numériques qui rendent compte de l'existence de ces différents régimes, en étudiant un problème de transport scalaire. Ils ont considéré un réseau régulier 2D de diodes symétriques ayant une distribution aléatoire des

tensions seuil. Cette distribution est l'analogie du désordre de contact dans le problème mécanique. La caractéristique microscopique courant-tension d'une diode, $i(v)$, est linéaire au-dessus de la tension seuil. La caractéristique globale courant-tension, $I(V)$, présente deux régimes distincts. Pour des tensions V inférieures à une certaine tension seuil V_g , aucun courant ne passe dans le réseau de diodes. Pour $V > V_g$, le réseau s'enrichit de diodes conductrices au fur et à mesure que V augmente. La caractéristique $I(V)$ est alors non linéaire : $I \sim V^m$, où m est égal à 2 si la distribution des tensions seuil est uniforme. Ce comportement est donc différent du comportement microscopique. Enfin, pour les tensions élevées, toutes les diodes sont conductrices, et la caractéristique courant-tension est linéaire : on retrouve donc une loi analogue à la loi locale.

Les effets des parois du récipient contenant l'empilement sur son comportement mécanique ont été étudiés qualitativement grâce à des observations photoélastiques sur des particules biréfringentes (11,14,17) et quantitativement à partir de la mesure de la force transmise au fond du récipient en fonction de la hauteur initiale de l'empilement (14,18). C'est ainsi qu'a pu être mis en évidence le rôle joué par les particules se trouvant le long des parois verticales. Celles-ci sont responsables de la formation de voûtes qui canalisent les forces appliquées vers les parois, et donc empêchent leur transmission à travers l'empilement. En choisissant convenablement les dimensions du récipient et la taille des particules, les effets de voûte dus aux frottements aux parois peuvent être réduits. Ito et Kino (17), Giraud (19), et plus tard Travers (14) ont montré que quand la hauteur du récipient est inférieure ou égale à ses dimensions latérales, les effets de voûtes sont très faibles dans la partie supérieure de l'empilement.

En outre, l'ordre généré par une paroi plane est très important dans le cas des empilements 2D : celle-ci induit un ordre d'orientation qui peut persister à grande distance dans le cas de systèmes monodisperses (14), et un ordre de translation qui subsiste seulement assez près de la paroi. Travers a montré que l'exposant macroscopique m diminue quand le désordre d'orientation augmente. Dans les empilements 3D monotailles, la paroi plane peut

induire un ordre d'orientation sur une très courte distance (20) dont l'épaisseur est fonction du mode de remplissage. Cet ordre est impossible dans le cas d'empilements de sphères présentant une faible polydispersité (20).

On étudiera dans le premier paragraphe de ce chapitre le comportement mécanique, sous compression oedométrique, d'empilements aléatoires de billes de gel gonflées à l'équilibre, et plongées dans une solution saline. On commencera par donner l'ensemble des résultats obtenus. Ceux-ci seront ensuite discutés dans le cadre des modèles existants, et comparés aux résultats disponibles dans la littérature sur des empilements modèles 2D et 3D de particules élastiques en l'absence de solvant. Dans le deuxième paragraphe, on s'intéressera à l'évolution du comportement de l'empilement lorsque les particules, préalablement gonflées dans une solution saline, sont plongées dans un solvant hydrophobe qui est ici une huile silicone.

II - Comportement mécanique d'empilements de billes de gel soumis à une compression oedométrique

II - 1- Rappels théoriques

a - Loi microscopique

Considérons deux sphères élastiques en contact sur lesquelles on exerce une force normale f (figure 1). Dans la gamme des petites déformations, la relation qui lie la force f au déplacement relatif δ des centres des sphères est non linéaire :

$$f = f_0 \delta^\mu$$

f_0 est un préfacteur qui dépend des modules élastiques et de la taille des sphères.

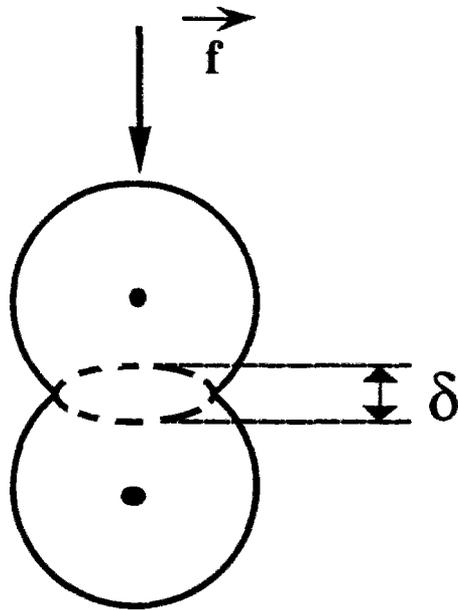


Figure 1 : Force verticale exercée sur deux sphères élastiques en contact : Loi de Hertz.

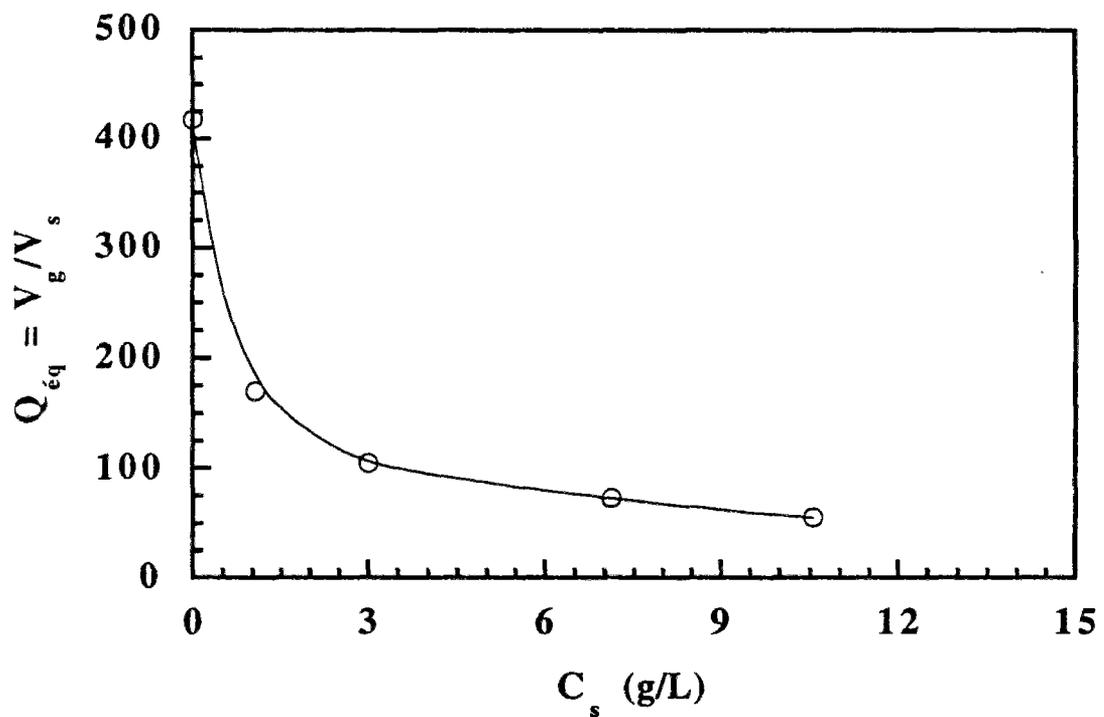


Figure 2 : Courbe de variation du taux de gonflement à l'équilibre en fonction de la concentration en sel.

Cette non linéarité est due au fait que la surface de contact entre les sphères augmente avec la force appliquée. La première solution exacte du problème a été donnée par Hertz (21) dans le cas où la force ne possède pas de composante tangentielle, et où les surfaces en contact sont parfaitement lisses. L'exposant μ vaut alors 1.5. Mindlin (22) a repris la théorie de Hertz en introduisant une composante tangentielle de la force ainsi qu'un terme qui tient compte de l'effet des frottements de Coulomb entre les deux surfaces en contact. Son modèle a mis en évidence, outre la non linéarité du comportement, l'importance de l'histoire de la surface de contact dans l'évolution de ce comportement. La valeur de l'exposant gouvernant la loi microscopique diffère très peu dans cette théorie de celle obtenue dans la théorie de Hertz.

b - Comportement global

Considérons maintenant un empilement de sphères fabriqué dans un récipient de géométrie donnée, et soumis à une compression oedométrique. La réponse de l'empilement à cette sollicitation est non linéaire, et la caractéristique force-déformation globale peut être représentée sous la forme d'une loi de puissance dans la gamme des déformations globales induisant des déformations locales élastiques :

$$F = F_0 \left(\frac{\Delta H}{H_0} \right)^m$$

F_0 est un préfacteur qui contient l'information sur la taille des particules et leur module élastique, et $\varepsilon = \Delta H/H_0 = (H-H_0)/H_0$ est la déformation globale (H_0 et H sont respectivement les hauteurs de l'empilement non déformé et déformé); m est l'exposant global, généralement différent de l'exposant microscopique de Hertz.

Dans le cas d'un empilement parfaitement ordonné, où tous les contacts entre particules sont présents et sont de type Hertz, m s'identifie à l'exposant local de Hertz. Les systèmes réels ont en général une structure très désordonnée dans laquelle tous les contacts entre particules ne sont pas établis. En appliquant une force sur cet empilement, le nombre de

contacts mécaniques (qui transmettent la force) augmente avec la force appliquée, d'où un exposant macroscopique supérieur à l'exposant local.

II - 2 - Le matériau

Les particules utilisées dans cette étude sont des billes de gel de copolymères d'acide acrylique et d'acrylate de potassium. Elles nous ont été fournies à l'état sec par des industriels. La méthode de synthèse de ces gels est différente de celle que nous avons utilisée pour préparer les gels monolithiques d'acide polyacrylique (1^{ère} partie). Les billes sont synthétisées dans une émulsion inverse d'eau dans l'huile, stabilisée par agitation. Les gouttelettes d'eau en suspension contiennent de l'acide acrylique partiellement neutralisé par de l'hydroxyde de potassium, le réticulant et l'initiateur. Le taux de charges α_t sur les chaînes est de l'ordre de 0.75, le taux de réticulation est très faible et la concentration en polymère est grande (on ne connaît pas leur valeur avec précision). La réaction de polymérisation radicalaire a lieu dans une étuve à 70°C. Les particules obtenues après séchage ont alors des diamètres qui varient entre quelques dizaines et quelques centaines de microns; gonflées dans l'eau pure, leur volume à l'équilibre devient égal à au moins 400 fois leur volume à l'état sec.

L'étude physico-chimique de ces gels a été faite par différents auteurs (23, 24). On dispose ainsi d'informations sur la variation du coefficient de diffusion du gel en fonction de la concentration en sel (24). Nous avons mesuré le taux de gonflement à l'équilibre $Q_{\text{éq}}$ en fonction de la concentration en sel sur un échantillon constitué de particules ayant un diamètre à sec de l'ordre de 0.1 mm (figure 2). Du fait de leur concentration élevée et de leur très faible taux de réticulation, les taux de gonflement à l'équilibre des billes de gel sont beaucoup plus grands que ceux mesurés sur des gels monolithiques ayant un taux d'ionisation voisin de celui des billes.

II - 3 - Préparation des échantillons et techniques de mesure

a - Préparation des échantillons

Les billes de gel étant très sensibles à l'humidité, il est nécessaire de les passer à l'étuve juste avant de les tamiser. Elles sont séchées à 140°C pendant 36 h, puis triées à l'aide de tamis dont la taille de la maille varie entre 100 μm et 500 μm . Les lots de billes obtenus sont plus ou moins polydispersés : la polydispersité dépend de la différence entre les tailles moyennes des mailles des deux tamis entre lesquels les billes sont recueillies, ainsi que de la dispersion des tailles des mailles relative à chaque tamis. Pour cette étude, nous avons utilisé les lots de billes suivants : $170 \mu\text{m} < d_s < 210 \mu\text{m}$, $290 \mu\text{m} < d_s < 325 \mu\text{m}$ et $330 \mu\text{m} < d_s < 431 \mu\text{m}$, où d_s est le diamètre de la bille sèche. Les échantillons sont pesés, puis mis à gonfler dans une solution saline de concentration $C_s = 3\text{g/l}$. Le taux de gonflement des billes à cette concentration en sel étant de l'ordre de 105, les diamètres à l'équilibre des billes gonflées d_g sont donc respectivement : $d_g = 0.9 \text{ mm} \pm 0.09 \text{ mm}$, $d_g = 1.45 \text{ mm} \pm 0.08 \text{ mm}$ et $d_g = 1.8 \text{ mm} \pm 0.23 \text{ mm}$.

Les échantillons sont d'abord lavés pour en extraire les poussières résiduelles, puis faiblement brassés et enfin versés en une seule fois dans une cellule poreuse cylindrique en inox, où ils sont ensuite égouttés. Dans les empilements (2D et 3D) en l'absence de solvant, ce mode de remplissage collectif favorise la création de voûtes locales, et par suite il ne garantit pas une bonne homogénéité initiale du système (25,26). Quand on replonge l'empilement égoutté dans la solution saline, la nouvelle configuration qu'il adopte dépend de la manière dont il est plongé et de la vitesse avec laquelle on le plonge. Ces voûtes locales, si elles existent, sont susceptibles alors de disparaître : en effet, la circulation du liquide entre les particules provoque des réarrangements; en outre, la présence du liquide assure un frottement visqueux entre les particules, ce qui empêche la formation de nouvelles voûtes. De plus, les billes gonflées ayant une densité voisine de celle de la solution saline, la gravité ne joue pas un rôle important dans notre système. L'absence de voûtes locales et la quasi apesanteur nous permettent d'obtenir des empilements homogènes et très lâches. Le comportement mécanique d'un empilement étant très dépendant de son mode de fabrication, nous avons essayé d'adopter le même mode de construction des échantillons pour toutes les

expériences, afin d'obtenir des résultats reproductibles ou comparables. Ce processus de préparation ne nous permet pas de connaître la compacité C et la structure initiale des empilements dans la cellule de mesure (celle-ci est opaque). Nous avons essayé d'évaluer la compacité d'empilements en les faisant gonfler dans une solution saline, puis en les versant dans des éprouvettes graduées en verre. Connaissant la masse et la densité à sec de l'empilement et le taux de gonflement à l'équilibre des billes dans la solution saline de concentration $C_s = 3\text{g/l}$, on détermine le volume occupé par les particules gonflées; le volume total d'un empilement (billes + solution intersticielle) est repéré sur l'éprouvette; on trouve $C = 0.59 \pm 0.027$.

Bien que nous pensions que les frottements entre les billes de gel et les parois verticales de la cellule de mesure ne sont pas importants, nous avons essayé de minimiser les effets de voûte éventuels dûs aux parois, en utilisant des cellules poreuses dont le diamètre est égal à la hauteur ($H = D = 45\text{ mm}$ et $H = D = 23.8\text{ mm}$). La hauteur de l'empilement est par conséquent au plus égale à ses dimensions latérales (14,17). La taille des grains constituant les cellules poreuses étant très petite devant celle des billes de gel gonflées, les parois verticales et horizontales (supérieure et inférieure) des cellules peuvent être considérées comme planes vis-à-vis de l'empilement.

b - Dispositif expérimental et techniques de mesure

Les expériences de compression oedométrique ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental présenté sur la figure 3 . La cellule contenant l'échantillon égoutté est placée et vissée sur le bras (S), lui-même fixé sur une platine de translation permettant le déplacement de la cellule dans les directions horizontale et verticale. Le mouvement de la platine dans la direction z peut être obtenu soit manuellement soit à l'aide d'un moteur à courant continu. Un capteur de déplacement d'une grande sensibilité ($50\text{ }\mu\text{m}$), solidaire du bras (S), fournit une tension qui est directement proportionnelle au déplacement vertical de la cellule. On impose

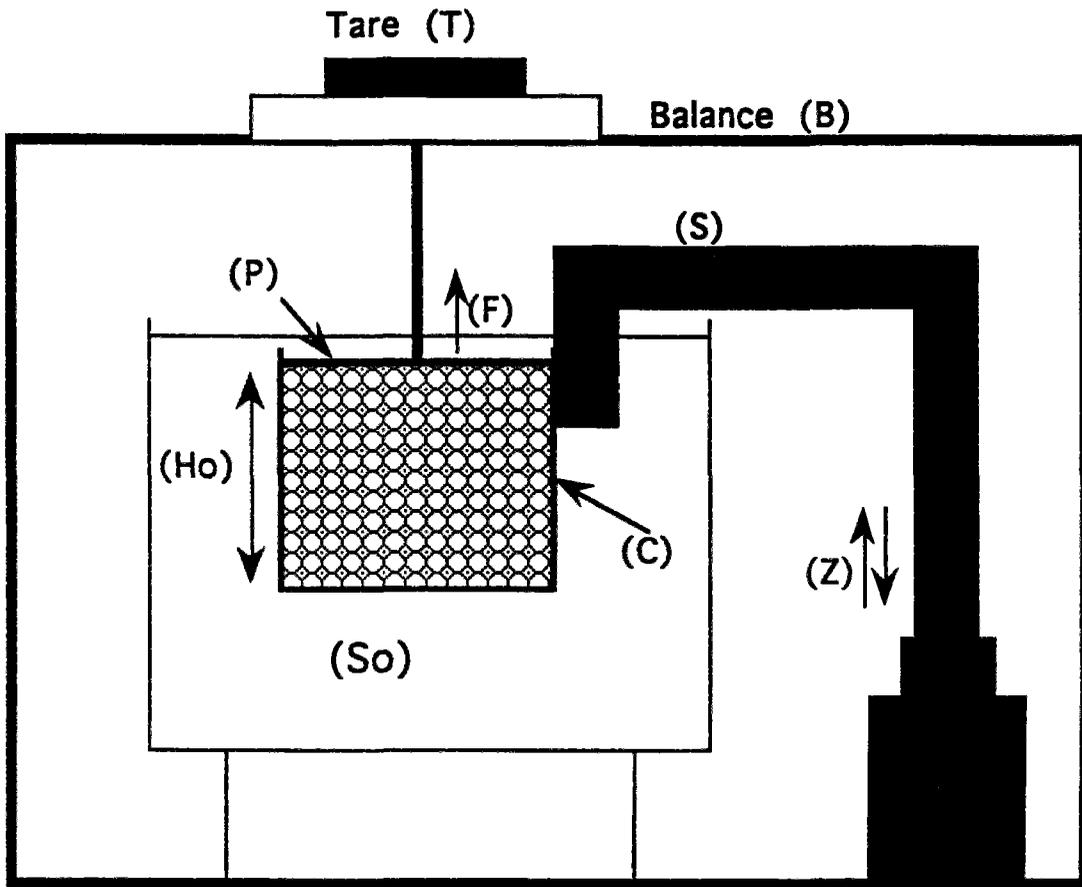


Figure 3 : Dispositif expérimental de compression oedométrique des empilements .

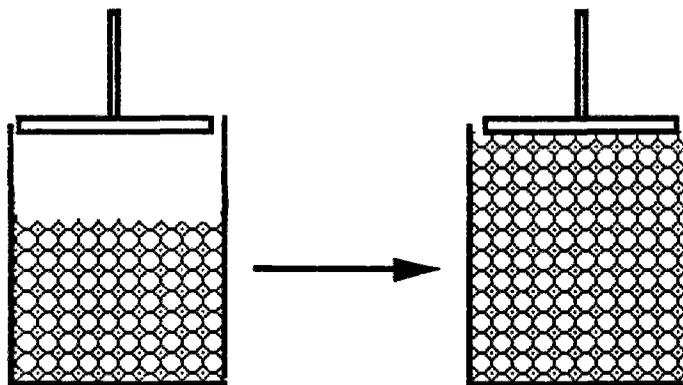


Figure 4 : Configurations de l'empilement égoutté et complètement plongé dans la solution.

un déplacement à l'extrémité supérieure de l'échantillon en déplaçant la cellule par rapport à un piston fixe, solidaire d'une balance (B) reposant sur un bâti rigide. La balance à contre-réaction électromagnétique permet de mesurer la force exercée sur l'empilement et transmise à la balance par l'intermédiaire du piston (P). Ce dernier reste sans déplacement durant la mesure de la force F qui est obtenue par différence de masse: $F = g \Delta M = g (M - M_T)$ où g , M et M_T sont respectivement l'accélération de la pesanteur, la masse mesurée et la tare initialement placée sur le plateau de la balance. On dispose ainsi à chaque instant de la mesure du déplacement imposé à l'empilement et de la force correspondante.

Avant de commencer la mesure, on déplace la cellule jusqu'à ce que sa partie supérieure arrive au niveau du piston, puis grâce aux deux vis micrométriques permettant le mouvement de la cellule dans le plan horizontal, on centre la cellule par rapport au piston. La cellule ainsi fermée partiellement par le piston est ensuite plongée progressivement dans la solution saline dans laquelle les billes ont été prégonflées (figure 4). L'écart entre les diamètres du piston et de la cellule est suffisamment grand pour éviter tout frottement du piston sur les parois verticales du récipient, mais aussi suffisamment petit pour qu'aucune bille ne vienne se loger entre les parois verticales et le piston, ni éventuellement se mettre sur le piston.

La définition du zéro en déplacement est un problème technique très important dans les empilements modèles non consolidés de particules sèches. Sa détermination à partir du premier grain contraint, ou à partir d'une position moyenne des grains de la couche supérieure, n'est pas satisfaisante. Dans les études expérimentales et numériques, on a l'habitude de le déterminer à partir du zéro en force. Le mode de préparation des empilements décrit plus haut d'une part, et le fait que les cellules poreuses ne sont pas transparentes d'autre part, ne nous permettent pas de mesurer ni même d'estimer la hauteur de l'empilement plongé dans la solution. Nous avons donc décidé de déterminer la hauteur initiale de l'empilement H_0 à partir du repérage du zéro en force. L'incertitude sur H_0 est alors essentiellement liée à la sensibilité du capteur de force. Plus précisément, nous encadrons la valeur de H_0 en la

repérant par rapport à deux valeurs de la force mesurée : la première correspond à la sensibilité de la balance qui est de l'ordre de 10^{-5} N, la seconde est prise arbitrairement égale à $3 \cdot 10^{-4}$ N (soit 30 fois la sensibilité du capteur de force), qui nous semble être la valeur minimale à partir de laquelle les forces mesurées ont une signification physique.

Notre dispositif expérimental nous permet d'imposer des vitesses moyennes de translation de la cellule comprises entre 0.13 mm/mn et 3.3 mm/mn. Les vitesses inférieures à 0.13 mm/mn étant très instables, nous avons effectué des cycles de compression à des vitesses de translation comprises entre 0.3 mm/mn et 3.3 mm/mn. Dans cette gamme, les vitesses deviennent très stables.

II - 4 - Expériences effectuées et résultats de mesure

Pour cette étude du comportement mécanique sous compression oedométrique d'empilements polydisperses de billes de gel plongés dans une solution saline, nous avons effectué deux sortes d'expériences. Les billes de gel étant viscoélastiques, il nous a semblé intéressant de tester l'effet sur le comportement global de l'empilement de la vitesse de sollicitation. Pour cela nous avons soumis l'empilement à deux sortes de cycles de compression, que nous avons choisi d'appeler "quasi-statiques" et "dynamiques" :

- au cours des cycles quasi-statiques, on impose à l'empilement des incréments de déplacement égaux, δH , et on mesure pour chaque incrément la force relaxée après un intervalle de temps donné Δt (figure 5-a). On définit pour ces cycles une vitesse effective moyenne, qui est le rapport du déplacement total de l'empilement (égal à 2 fois le déplacement maximal) à la durée totale d'un cycle.

- Au cours des cycles dynamiques, le déplacement de l'empilement est continu, et la force mesurée est la force "instantanée" correspondante (figure 5-b).

Pour les cycles quasi-statiques, nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets des cycles de pression sur la stabilité de la caractéristique, et à la variation du comportement global en fonction de l'intervalle de temps Δt . Pour les cycles dynamiques,

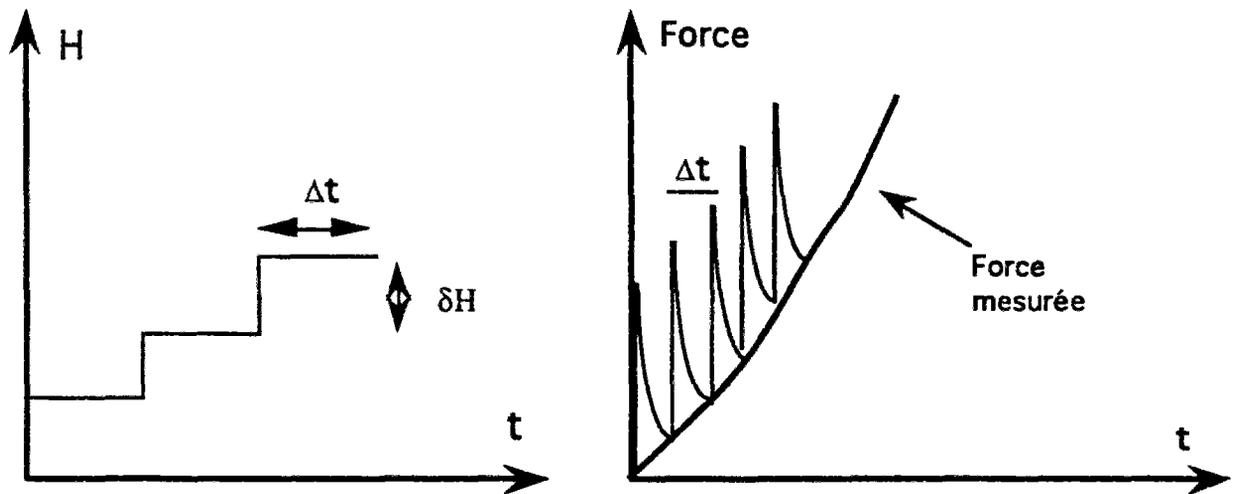


Figure 5-a : Principe d'application des cycles de compression quasi-statiques.

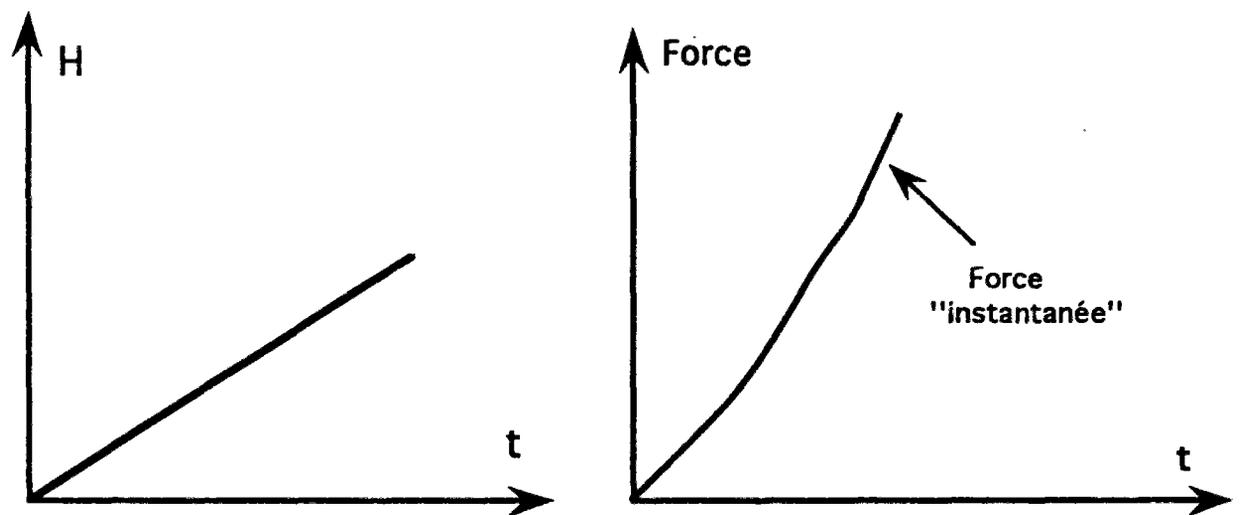


Figure 5-b : Principe d'application des cycles de compression dynamiques.

nous avons étudié, hormis l'effet d'une variation de la vitesse de déformation, les effets de taille finie et des parois planes de la cellule sur la caractéristique de l'empilement.

Nous avons choisi initialement d'imposer à l'empilement des déformations ϵ comprises entre 0% et 20%. La déformation est définie de la façon suivante : $\epsilon = (H - H_0)/H_0$. Ce choix de la gamme des déformations nous a été dicté par les résultats de mesure du module élastique sur des gels monolithiques d'acide polyacrylique (1ère partie). Rappelons que la loi de comportement du gel sous compression uniaxiale est donnée par :

$$\sigma = \mu_e(\lambda - \lambda^{-2})$$

pour des taux de déformation λ variant entre 1 et 0.5. λ désigne ici le rapport de la hauteur du gel déformé à sa hauteur non déformé ($\lambda = H/H_0 = (H_0 - \Delta H)/H_0 = 1 - \epsilon$). μ_e et σ sont respectivement le module élastique du gel et la contrainte par unité de surface initiale.

Sur un gel ayant un taux de charge comparable à celui des billes ($\alpha \cong 0.75$), préalablement gonflé à l'équilibre dans une solution saline de concentration $C_s \cong 2.5$ g/l, puis extrait de la solution, nous avons mesuré pour une déformation maximale imposée $\epsilon = 0.3$, une contrainte de l'ordre de $4.8 \cdot 10^3$ Pa; elle est de l'ordre de $2.4 \cdot 10^3$ Pa pour $\epsilon = 0.2$. La force maximale que l'on pourrait mesurer avec notre capteur de force, rapportée à la section d'un même gel qui occuperait toute la cellule de mesure ($S = 15.5$ cm², pour la plus grande des deux cellules de mesure dont on dispose) correspond à une contrainte égale à $3.9 \cdot 10^3$ Pa. Cette valeur de la contrainte correspondrait à une déformation ϵ du gel comprise entre 0.2 et 0.3. Dans un empilement de billes de gel, les forces ne sont pas transmises de façon aussi efficace que dans un gel continu, nous nous attendons donc à mesurer dans les empilements des forces comparativement plus faibles pour le même taux de déformation. Ceci explique que, dans un premier temps, nous avons choisi d'imposer à l'empilement des déformations comprises entre 0% et 20%.

Dans ce qui suit, nous présentons tout d'abord l'ensemble des résultats obtenus. Nous les interprétons ensuite en nous intéressant successivement aux effets des cycles de pression,

de paroi, et d'une augmentation de la déformation maximale sur la caractéristique globale. Nous abordons enfin le problème de la dissipation d'énergie dans le système.

II - 4 - A - Cycles de compression quasi-statiques

A -1 - Caractéristique globale et effet des cycles de pression

Sur la figure 6 on a représenté les résultats obtenus pour la variation de la force en fonction de la déformation ϵ imposée sur un empilement dont les caractéristiques sont les suivantes: le diamètre moyen des billes est $d_g = 1.45$ mm; la hauteur initiale de l'empilement construit dans la grande cellule de mesure, H_0 , est estimée à 43 mm; le nombre n de particules est alors de l'ordre de 30 000. Les paramètres Δt et δH ont été choisis arbitrairement : $\Delta t = 5$ mn; $\delta H = 1$ mm. N désigne le nombre de cycles effectués avant d'atteindre la stabilisation de la caractéristique $F(\epsilon)$.

Au cours des cycles de pression, l'empilement subit des réorganisations. Au bout de 4 cycles la caractéristique $F(\epsilon)$ devient reproductible, et l'empilement a subi un tassement qu'on évalue à 1% de sa hauteur initiale. L'hystérésis, présente au premier cycle, diminue au cours des cycles suivants.

On analysera par la suite la partie compressive du cycle stabilisé, car c'est sur cette partie du cycle que la compression peut être considérée comme oedométrique. En effet, le coefficient de compression latéral (rapport de la force exercée par l'empilement sur les parois verticales de la cellule à la force axiale appliquée) est constant sur la partie montée en pression (14).

Le comportement global de l'empilement est non linéaire. Il peut être représenté pour des déformations supérieures à 2% par une loi de puissance :

$$F = F_0 \epsilon^m$$

l'ajustement de la courbe fournit les valeurs de m et F_0 qui sont respectivement égales à 2 et 11 N (figure 6-a).

A - 2 - Effet d'une variation de Δt

Nous avons reporté sur la figure 7 les résultats obtenus pour un échantillon qui présente les mêmes caractéristiques que le précédent. Les cycles de compression sont ici dix fois plus rapides: $\Delta t = 30$ s; $\delta H = 1$ mm, soit une vitesse effective de l'ordre de 2mm/mn.

Le comportement global est non linéaire et est gouverné par un seul exposant m pour des déformations supérieures à 2%; $m \cong 2.2$ et $F_0 \cong 17$ N.

La stabilisation de l'empilement est plus lente, et les amplitudes de l'hystérésis et de la force sont plus grandes que pour les cycles dix fois plus longs.

Au début de cette étude, nous avons fait plusieurs essais de compression sur des échantillons comparables aux précédents, mais pour lesquels le temps laissé au système pour relaxer ses contraintes était beaucoup plus long ($\Delta t = 30$ mn et $\delta H = 1$ mm), un cycle pouvant ainsi durer 8 heures (figure 8).

Dans ces conditions, on observe que la taille de l'hystérésis est très grande et que la caractéristique $F(\epsilon)$ ne montre pas de tendance à la stabilisation même après le 9^{ème} cycle.

De plus l'amplitude de la force mesurée diminue de façon très notable d'un cycle à l'autre, et le tassement de l'empilement est de l'ordre de 5% à la fin des essais. Nous avons attribué ce comportement à une dégradation chimique des billes de gel, entraînant ainsi une diminution du module élastique des particules et éventuellement de leur taille. Le calcul des préfacteurs F_0 (F_0 contient l'information sur les modules élastiques des particules) relatifs à la partie compressive de chaque cycle a confirmé cette hypothèse: F_0 diminue au cours des cycles de compression.

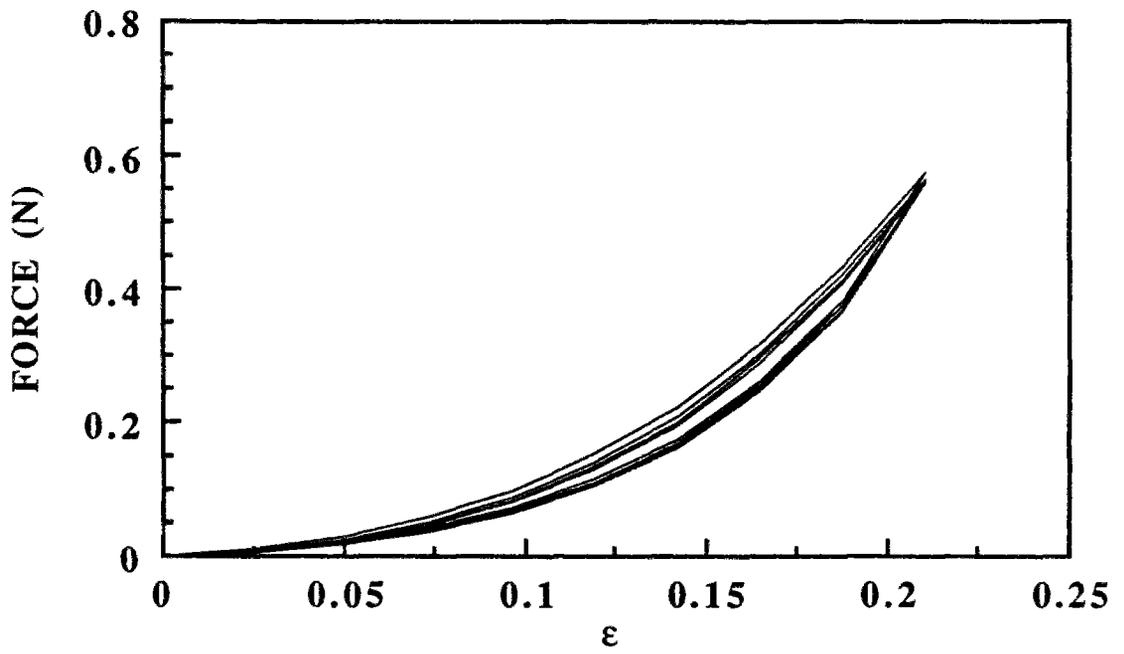


Figure 6 : Cycles quasi-statiques de la caractéristique Force-Déformation d'un empilement de hauteur $H_0 = 43$ mm. $\Delta t = 5$ mn, $\delta H = 1$ mm et $N = 4$.

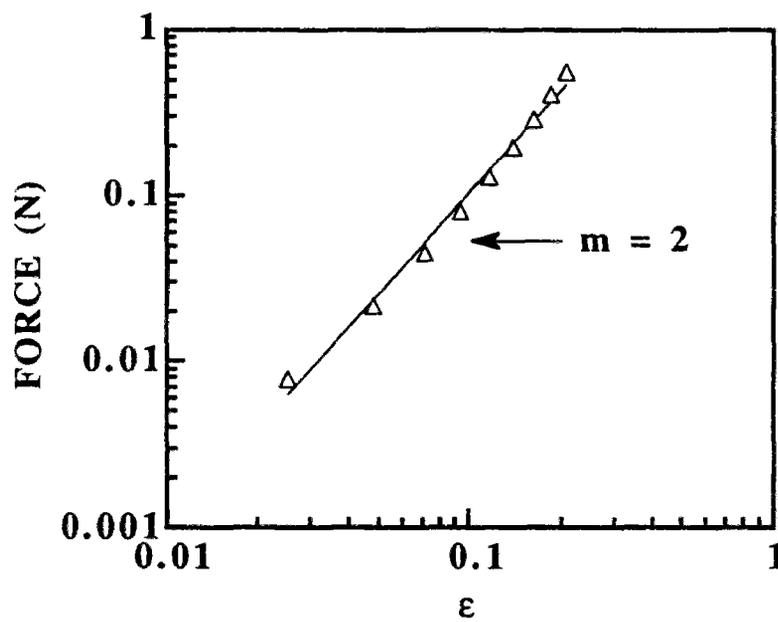


Figure 6-a : Représentation en échelle log-log de la partie compressive du 4^{ème} cycle: $F(\epsilon)$

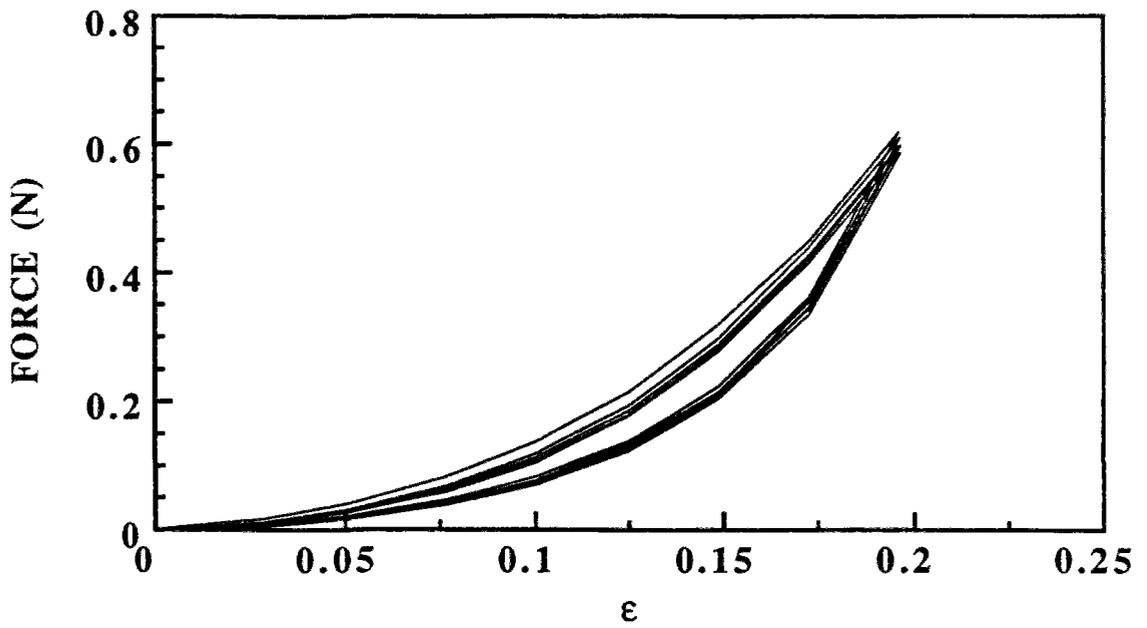


Figure 7 : Caractéristique $F(\epsilon)$ de 5 cycles de compression d'un empilement de hauteur $H_0 = 43$ mm; $\delta H = 1$ mm, $\Delta t = 30$ s.

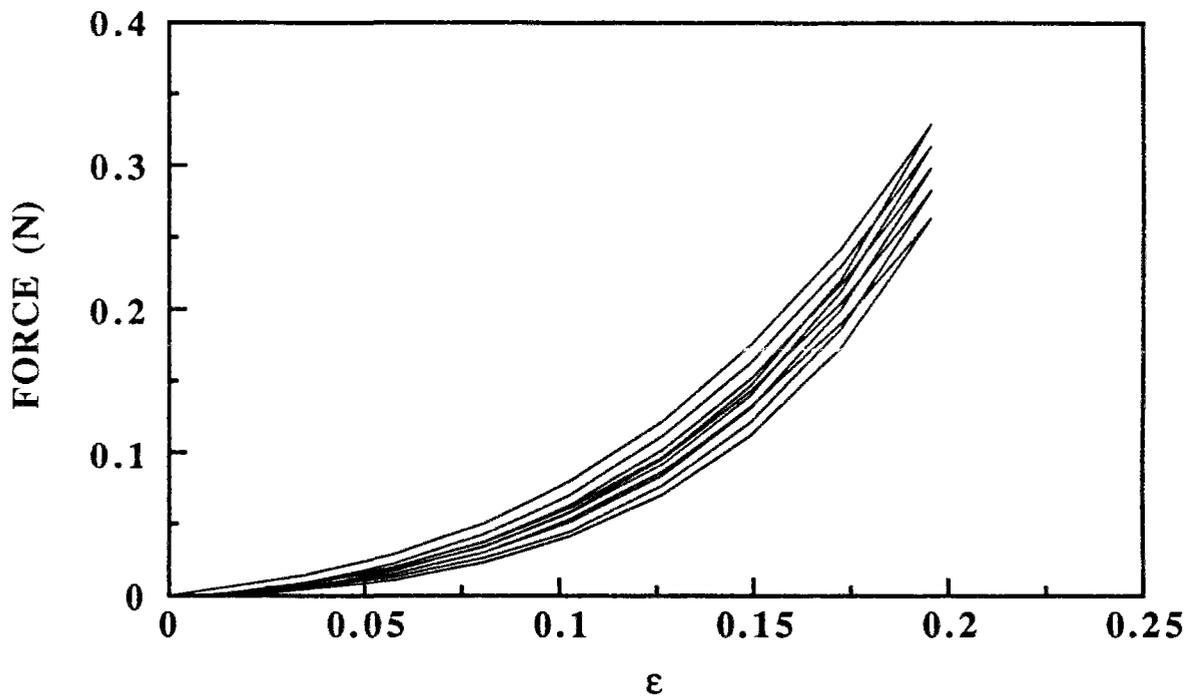


Figure 8 : Caractéristique d'un empilement de hauteur $H_0 = 33$ mm; $\delta H = 1$ mm, $\Delta t = 35$ mn.

Nous avons par la suite choisi d'effectuer des cycles plus rapides, durant lesquels on peut considérer que les propriétés des particules restent constantes.

II - 4 - B - Cycles de compression dynamiques

Nous avons d'abord regardé l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement global. Puis nous avons étudié les effets de taille finie de l'empilement et de la paroi plane inférieure du récipient. Les résultats obtenus nous ont ensuite conduit à étudier l'effet d'une augmentation de la déformation maximale.

Toutes les expériences présentées ici ont été effectuées sur des empilements construits à partir de deux lots de billes (caractérisés par une polydispersité de 12 % et 25 %, et un diamètre moyen de particules égal à 1.45mm et 1.8 mm respectivement) dans la grande cellule ($H = D = 45$ mm). Dans ces conditions le nombre de particules n'excèdera pas 30 000.

B - 1 - Effet des cycles de pression et de la vitesse de déformation

Sur la figure 9 nous avons représenté les résultats obtenus pour un échantillon de hauteur $H_0 \cong 14.6$ mm; $N = 4$; la vitesse de déformation est $v \cong 1.3$ mm/mn. L'observation des courbes $F(\epsilon)$ permet de dégager les principales caractéristiques des cycles de compression dynamiques.

Comme pour les cycles de compression avec relaxation, l'empilement se stabilise assez rapidement, ici au bout du 4^{ème} cycle. Toutefois cette stabilisation dépend très faiblement de la vitesse : elle est atteinte d'autant plus rapidement que la vitesse est faible (5 à 6 cycles pour $v = 3.3$ mm/mn, et 3 cycles pour $v = 0.33$ mm/mn).

Le comportement global est non linéaire. Sur la représentation en coordonnées logarithmiques de la partie compressive du 4^{ème} cycle, on peut distinguer l'existence de deux régimes différents (figure 9-a) qui peuvent être correctement décrits par une loi de puissance :

un premier régime correspondant aux déformations variant de 1% à 4% et caractérisé par un exposant $m_1 \cong 1.6$ et un préfacteur $F_0 \cong 2 \text{ N}$; et un second régime qui s'étend sur une plage de déformation plus grande et pour lequel $m_2 \cong 2.3$ et $F_0 \cong 20\text{N}$.

Ces deux régimes apparaissent dans toutes les expériences, toutefois la mise en évidence du premier régime nécessite de déterminer H_0 assez précisément.

Lorsqu'on fait varier la vitesse de déformation entre 0.33 mm/mn et 3.3 mm/mn, le comportement global n'évolue pas de façon notable; les valeurs relatives des exposants macroscopiques m_1 et m_2 varient au plus de 9% et 5% respectivement, mais elles restent alors inférieures aux incertitudes expérimentales sur la détermination de m ($5\% < \Delta m_1 / m_1 < 16\%$ et $2\% < \Delta m_2 / m_2 < 10\%$; les plus grandes incertitudes sur m sont obtenues pour les petites hauteurs H_0).

Nous avons également tenté d'étudier l'évolution de l'hystérésis avec la vitesse. Mais on s'est alors heurté à un problème de reproductibilité que nous rencontrons très généralement dans nos expériences. En effet, il nous a été impossible de construire des échantillons ayant exactement la même taille, en fixant simplement leur masse à sec et la concentration de la solution saline. Par conséquent, la hauteur de l'empilement n'étant pas connue au début de l'expérience, la déformation maximale peut parfois varier de façon très sensible pour un même déplacement imposé. Or, du fait de la non linéarité du comportement mécanique, l'hystérésis dépend fortement de ce paramètre.

Nous avons représenté sur la figure 10 les caractéristiques $F(\epsilon)$ relatives aux cycles stabilisés de deux échantillons pour lesquels les vitesses de déformations sont 3.3 mm/mn et 0.33 mm/mn. Pour minimiser l'erreur sur H_0 , on a utilisé des échantillons de grande taille : $H_0 = 43 \text{ mm}$.

Sur cette figure l'augmentation de l'hystérésis avec la vitesse est bien visible. On a effectué la même expérience sur un empilement soumis successivement à des cycles de compression de vitesses 3.3 mm/mn et 0.33 mm/mn (figure 11). Bien que dans ce cas

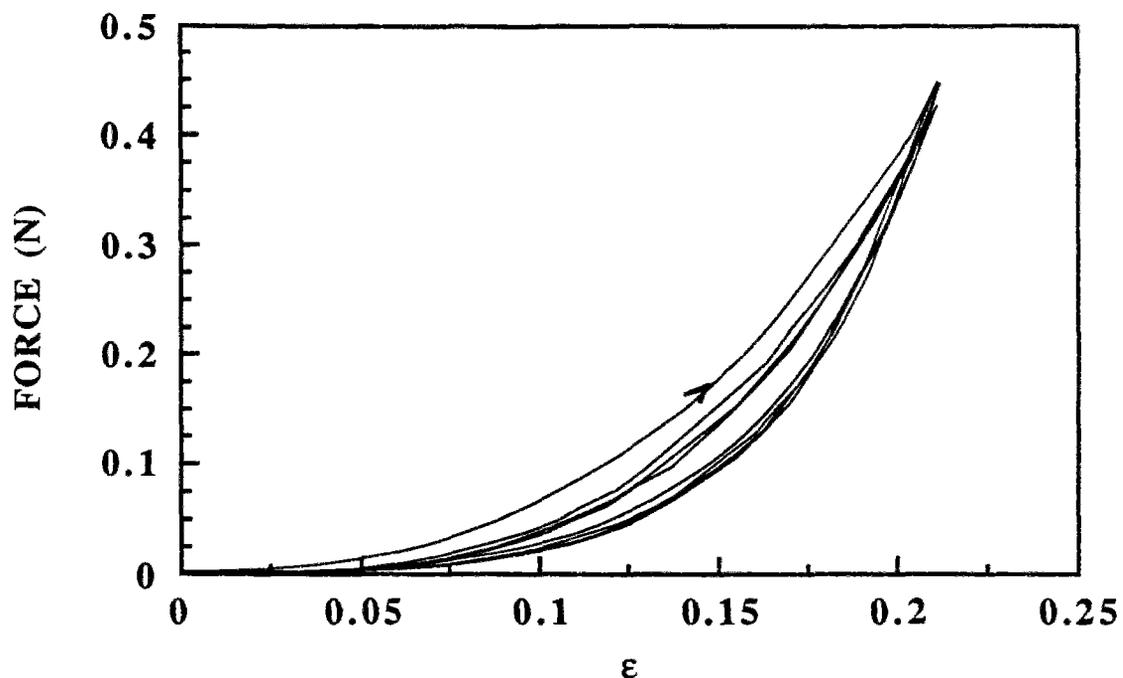


Figure 9 : Caractéristiques $F(\epsilon)$ de 5 cycles de compression d'un empilement de hauteur $H_0 = 14.6$ mm. Vitesse de déformation $v = 1.3$ mm/mn.

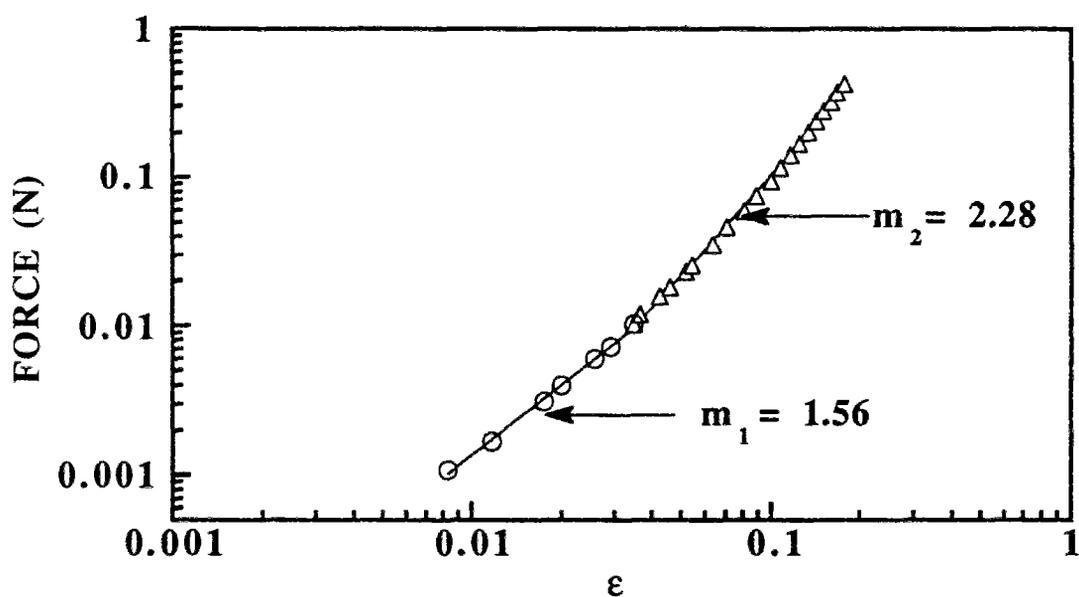


figure 9-a : Représentation en échelle log-log de la caractéristique $F(\epsilon)$ de la partie compressive du 5^{ème} cycle, pour l'empilement de la figure 9.

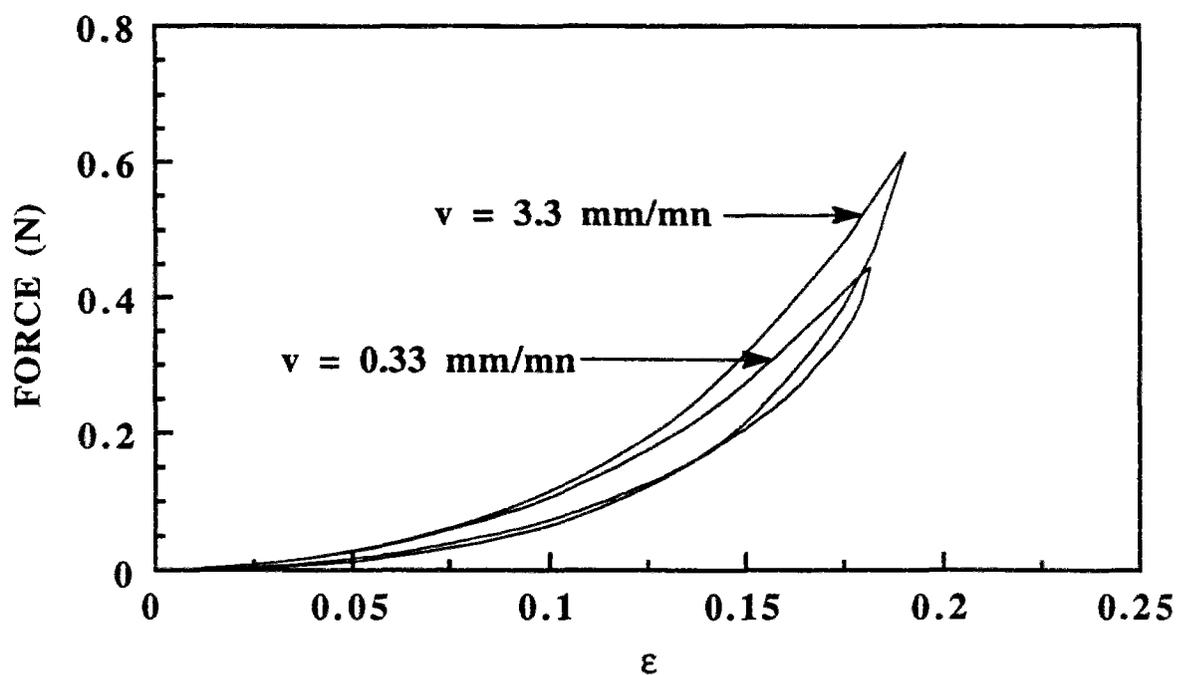


Figure 10 : Caractéristiques stabilisées $F(\epsilon)$ de deux empilements soumis à des cycles de compression de vitesses différentes; $v = 3.3 \text{ mm/mn}$, $v = 0.33 \text{ mm/mn}$.

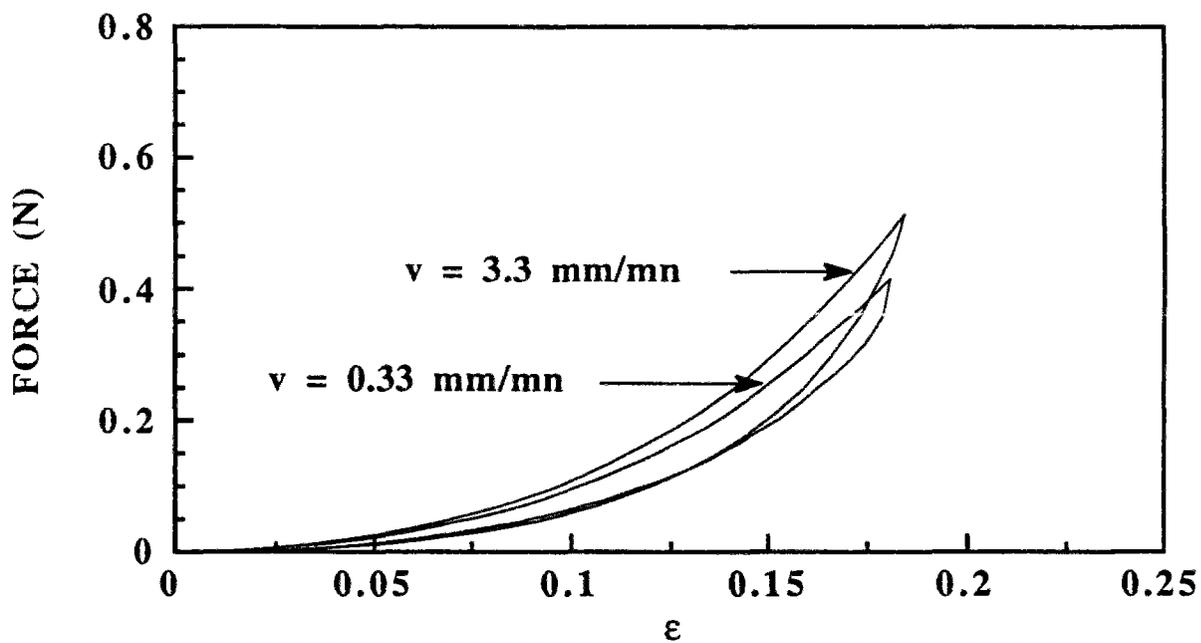


Figure 11 : Caractéristiques stabilisées $F(\epsilon)$ d'un même empilement soumis successivement à des cycles de compression de vitesses différentes.

l'empilement ait subi une évolution après une première série de cycles de compression, on obtient des résultats tout à fait comparables à ceux de la figure 10.

B - 2 - Effet de paroi

Rappelons que dans un empilement 2D, la paroi plane génère un ordre d'orientation à grande distance. A 3D, cet ordre ne persiste que sur des distances de l'ordre de quelques couches de particules, dans le cas d'empilements monodisperses. Néanmoins nous avons voulu tester si, dans le cas d'empilements faiblement polydisperses de particules très déformables, des effets de paroi peuvent être mis en évidence. Pour ce faire, nous avons effectué des expériences de compression oedométrique sur des empilements dont la hauteur varie entre 10 mm et 45 mm; et ceci en imposant deux conditions aux limites différentes : on a tout d'abord étudié l'effet d'une variation de la hauteur de l'empilement dans la cellule, ensuite on a introduit une autre source de désordre en fabriquant un fond rugueux en collant au fond de la cellule une couche de billes de verre bien calibrées ($d = 3$ mm, soit environ deux fois le diamètre moyen d'une bille de gel). Cette opération nécessite beaucoup de soin, car il faut éviter de créer des interstices plus grands que la taille moyenne d'une bille de gel.

Nous donnons sur la figure 12 l'ensemble des résultats relatifs à la variation des exposants macroscopiques m_1 et m_2 avec la hauteur H_0 de l'empilement. Ces valeurs correspondent à la partie compressive des cycles stabilisés pour une déformation maximale de l'ordre de 20 %. Toutes les expériences ont été effectuées à une vitesse de déformation égale à 1.3 mm/mn.

Que les empilements soient construits à partir d'une paroi plane ou rugueuse, cette figure montre que pour des valeurs de H_0 supérieures à 10 mm, les exposants m_1 et m_2 fluctuent autour d'une valeur moyenne égale à 1.7 et 2.5 respectivement. L'amplitude de ces fluctuations est inférieure aux incertitudes relatives sur les valeurs de m . La valeur de la déformation à laquelle s'effectue la transition entre ces deux régimes fluctue entre 4% et 6%.

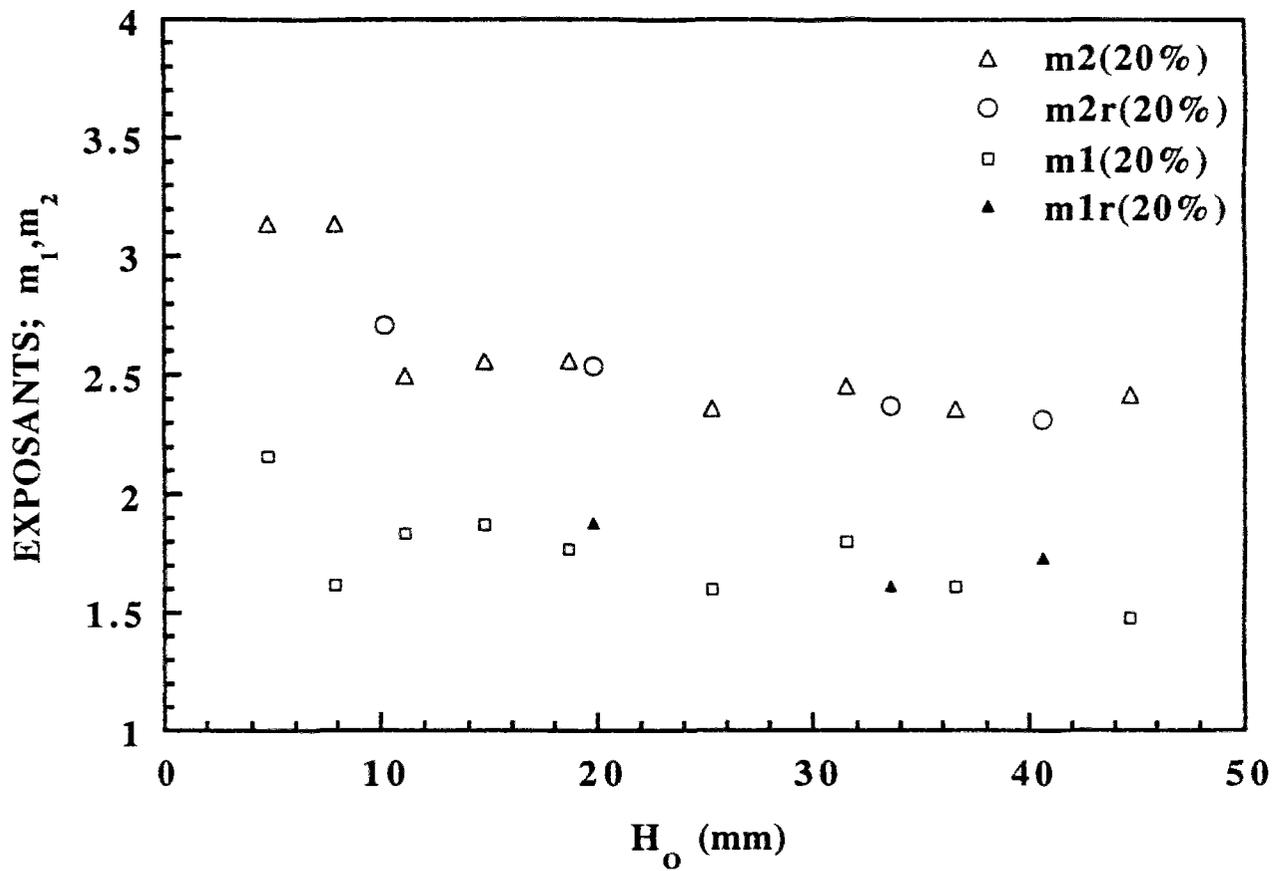


Figure 12 : Variations des exposants macroscopiques m_1 et m_2 en fonction de la hauteur H_0 de l'empilement. Les indices r sont relatifs au cas où la paroi inférieure est rugueuse.

Lorsque H_0 devient inférieure à 10 mm, on observe, dans le cas où la paroi inférieure est plane, une augmentation des deux exposants m_1 et m_2 : pour $H_0 \cong 5$ mm, $m_1 \cong 2.2$ et $m_2 \cong 3.25$. La valeur de la déformation à laquelle se fait la transition entre les deux régimes augmente elle aussi; elle est alors de l'ordre de 14%. Nous n'avons malheureusement pas regardé comment évolueraient ces exposants lorsque l'empilement, constitué d'environ trois couches de billes, est construit à partir d'une paroi rugueuse.

B -3 - Effet d'une augmentation de la déformation maximale

Les résultats précédents ont montré que le comportement global se stabilise pour des hauteurs supérieures à 10 mm. La non linéarité du comportement de l'empilement consolidé (2^{ème} régime) est due à la densification du réseau de contacts entre les particules contraintes avec la déformation appliquée. Il est alors intéressant d'étudier le comportement de l'empilement lorsqu'il est déformé d'avantage. On s'attend éventuellement à passer du régime non linéaire précédemment observé, à un régime où tous les contacts possibles entre particules sont établis; le comportement global serait alors décrit par une loi similaire à la loi locale qui gouverne le comportement de deux particules très déformées.

Pour une déformation maximale voisine de 40%, nous avons mesuré les caractéristiques $F(\epsilon)$ pour des échantillons de différentes tailles. Sur la figure 13 sont représentés les cycles de compression stabilisés relatifs à deux déformations maximales différentes ($\epsilon^{\max} = 18\%$ et $\epsilon^{\max} = 37\%$) pour un échantillon de hauteur $H \cong 43$ mm.

Une augmentation de la déformation maximale a pour effet d'augmenter de façon très importante les amplitudes de l'hystérésis et de la force maximale.

Pour $\epsilon^{\max} \cong 37\%$, on a tracé sur la figure 13-a, en représentation logarithmique, la partie compressive du cycle stabilisé. Nous pouvons distinguer sur cette courbe 3 régimes. Pour chacun d'eux, la caractéristique $F(\epsilon)$ de l'empilement peut être décrite par une loi de puissance d'exposant macroscopique différent : $m_1 \cong 1.5$, $m_2 \cong 2$ et $m_3 \cong 3.4$.

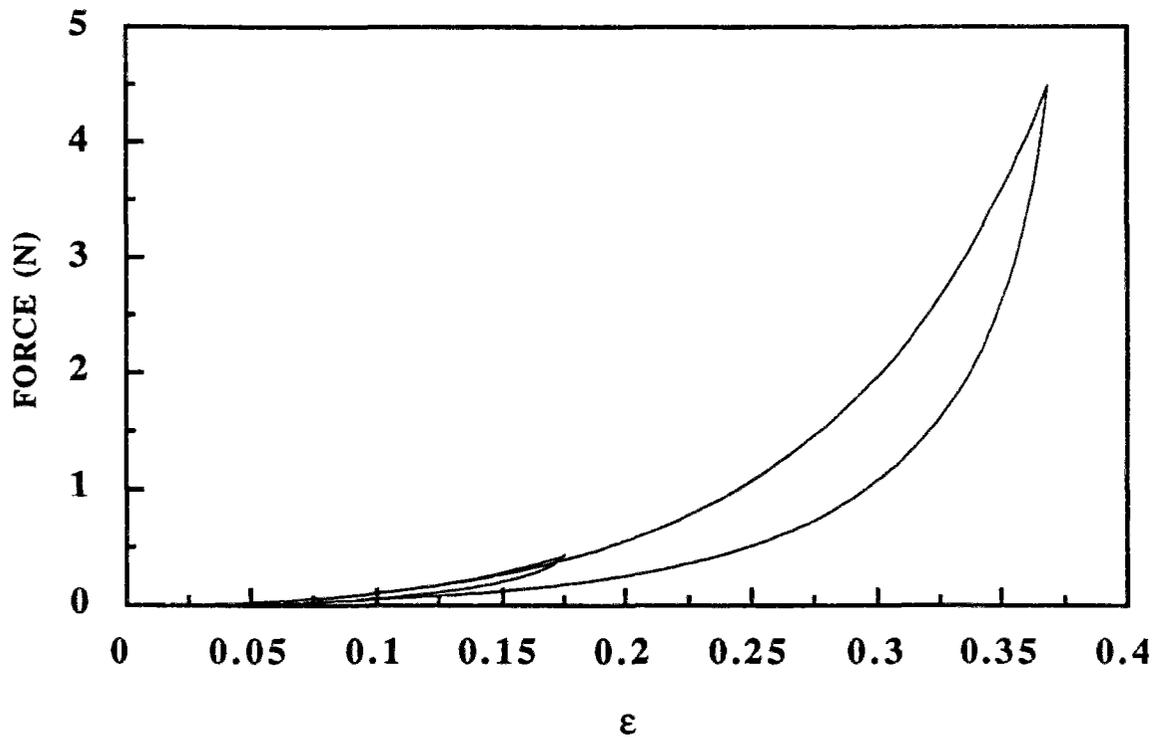


Figure 13 : Caractéristiques stabilisées $F(\epsilon)$ d'un empilement soumis à des cycles de compression de déformations maximales 18% et 37 %.

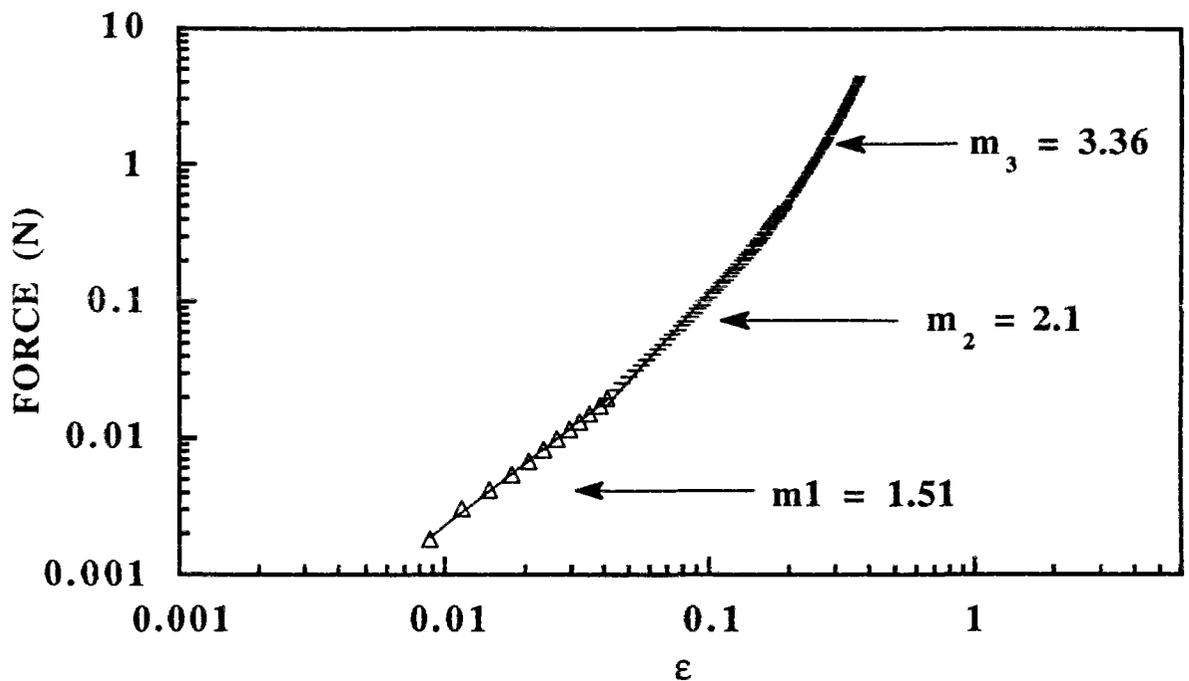


Figure 13-a : Représentation en coordonnées logarithmiques de la partie compressive du cycle stabilisé; $\epsilon^{\max} = 37\%$.

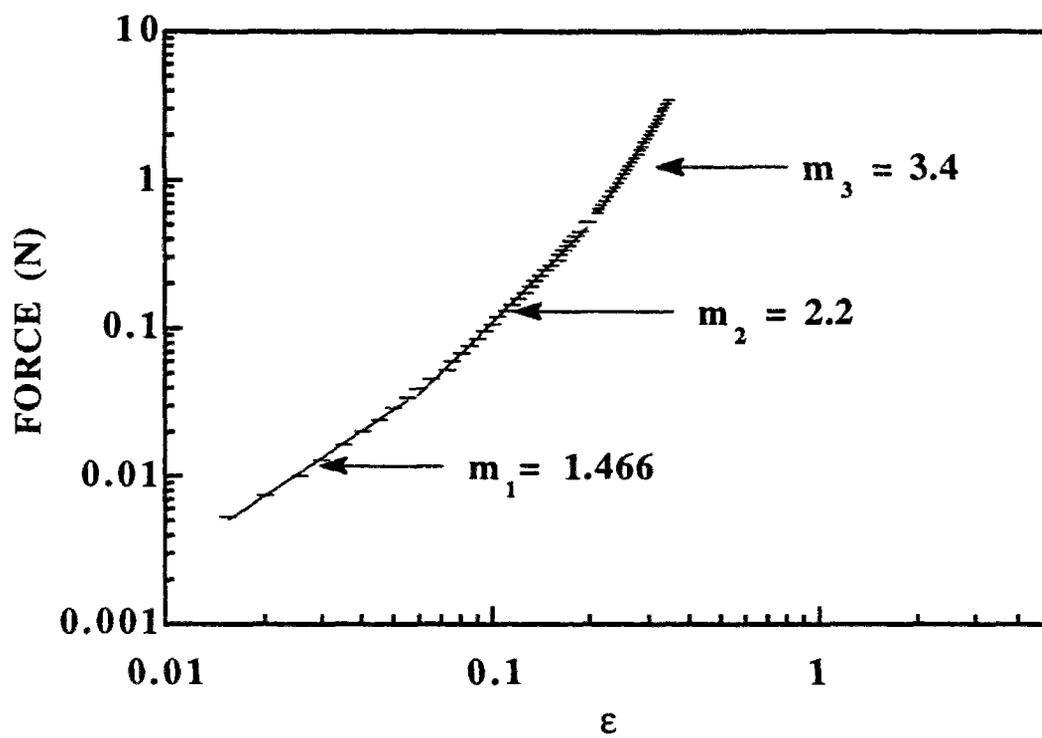


Figure 14 : Caractéristique $F(\epsilon)$ en coordonnées log-log de la partie compressive du cycle stabilisé pour un empilement de hauteur $H_0 \cong 27$ mm.

Sur des échantillons plus petits, on observe un comportement similaire, soit trois régimes successifs; les valeurs des exposants gouvernant le comportement dans chacun de ces régimes sont comparables à celles données sur la figure 13-a. On a reporté sur la figure 14 les résultats obtenus sur un échantillon de hauteur $H_0 = 27$ mm, pour lequel $\varepsilon^{\max} \cong 37$ %.

II - 5 - Interprétation et Discussion des Résultats

5 - 1- Caractéristique Force-Déformation et stabilisation

L'étude des propriétés mécaniques d'empilements aléatoires de billes de gel, plongés dans une solution de concentration en sel donnée et soumis à une compression oedométrique, a d'abord montré que le comportement global de notre système est non linéaire. Celui-ci peut être décrit par morceaux par une loi de puissance de la forme :

$$F \sim \varepsilon^m$$

Ce système se stabilise assez rapidement sous l'action de cycles de pression (5 à 6 cycles au maximum). Ce comportement est différent de celui d'un empilement monotaille désordonné de sphères dures : il faut 40 cycles de pression pour consolider un tel empilement (26, 27). Dans le cas d'empilements de polygones ou de particules polyédriques (sables,...), la stabilisation se fait très rapidement car les contacts face-face sont beaucoup plus stables que les contacts sphère-sphère par rapport à une sollicitation mécanique et en particulier par rapport à un cisaillement (27). Par contre, dans les empilements de sphères on observe des réorganisations et des déplacements des particules pendant plusieurs cycles, avant qu'un blocage topologique se produise.

Dans les empilements polydispersés de billes de gel très déformables, la stabilisation rapide observée est due à un blocage topologique qui est accéléré par la grande déformabilité des particules et leur polydispersité. Au cours des deux premiers cycles, les sphères subissent d'importantes réorganisations; en se déformant elles peuvent plus facilement se loger dans des interstices, où elles resteront en équilibre même après que la

contrainte soit relâchée. S'ajoute à cela le fait que les petites sphères peuvent occuper les vides laissés par les grandes sphères en contact.

Le nombre de cycles nécessaires pour atteindre la reproductibilité de la caractéristique $F(\varepsilon)$ augmente légèrement avec la vitesse de déplacement. Pour les plus grandes vitesses, la durée d'un cycle est plus petite et les particules n'ont pas le temps, au cours des 2 premiers cycles, de se réarranger de façon à s'approcher de leur position la plus stable. Pour les faibles vitesses où la durée du cycle est plus grande, la plus grande partie des réarrangements se fait au cours du premier cycle, et par suite la stabilisation est atteinte au bout d'un nombre de cycles plus petit.

5 - 2 - Comportement global et effet de paroi

L'analyse quantitative du comportement global de l'empilement soumis à une déformation maximale de l'ordre de 20% a montré que le comportement non linéaire de l'empilement est indépendant de la vitesse de déformation dans la gamme de vitesse étudiée ($0.3 \text{ mm/mn} < v < 3.3 \text{ mm/mn}$), et ce aussi bien pour les cycles de compression quasi-statiques que dynamiques.

Pour des échantillons assez grands le comportement relatif à la phase consolidée est gouverné par un exposant macroscopique m qui s'étend sur une large gamme de déformations (5% à 20%). La valeur moyenne de m , qui est égale à 2.5, est plus grande que la valeur de l'exposant microscopique qui décrit la loi locale; celui-ci est égal à 1.61 ± 0.08 . La loi locale a été déterminée à partir de mesures effectuées successivement sur plusieurs billes gonflées et plongées dans une solution de concentration en sel égale à 3 g/l ($d_g = 4 \text{ mm}$, 3.5 mm et 3.3 mm). Ces billes ont été comprimées uniaxialement entre le piston reliée à la balance et le fond plat d'une cellule carrée en verre jusqu'à une déformation maximale égale à environ 30%. Sur la figure 15 on a représenté les résultats obtenus sur une bille de diamètre $d_g = 3.5 \text{ mm}$: $f = f_0 \varepsilon^{1.6}$, où $\varepsilon = \Delta d_g / d_g$. Le préfacteur f_0 est donné par la relation :

$$f_o = \frac{16Ed_g^2}{9\sqrt{2}}$$

où E est le module élastique de la particule qui, dans l'hypothèse d'incompressibilité, s'identifie aux petites déformations au module d'Young. Le coefficient de Poisson ν du gel est pris égal à 0.5 (incompressibilité). Les différentes valeurs de f_o donnent pour E la valeur moyenne suivante : $E \cong 1.5 \cdot 10^4$ Pa. A partir de la valeur moyenne du coefficient de renormalisation F_o obtenu sur les empilements, on retrouve également une estimation du module élastique des particules: $E \cong 3 \cdot 10^4$ Pa.

Cette différence entre les exposants gouvernant le comportement local et global, pour lequel $m = 2.5$, est due au fait que le nombre de contacts qui transmettent les forces à travers l'empilement, au départ très petit à cause de la faible compacité de notre système, augmente au fur et à mesure que la déformation appliquée augmente. Du fait que nos empilements de sphères polydisperses sont très désordonnés, on peut comparer la valeur de l'exposant macroscopique à celle déterminée pour des empilements 2D de cylindres à fort désordre d'orientation où m est égal à 2.7 (14); ces deux valeurs sont en effet très voisines. Le nombre de contacts augmente donc de la même façon avec la déformation imposée dans les deux cas. Ceci tendrait à montrer que, pour une même déformation imposée, la structure du réseau de contacts mécaniques (qui transmettent des forces) entre grains dans un plan vertical d'un empilement de billes passant par l'axe de la cellule qui le contient est comparable à celle du réseau de contacts mécaniques dans un empilement désordonné de cylindres.

Un régime non consolidé a été mis en évidence dans les cycles dynamiques; celui-ci s'étend sur une petite plage de déformation (1% - 5%), et le comportement global y est gouverné par un exposant qui est du même ordre de grandeur que l'exposant local, $m_1 = 1.7$. C'est le régime de consolidation dans lequel les contacts entre particules sont de type Hertz; leur nombre ne croît pas avec la déformation appliquée. Des réorganisations locales se

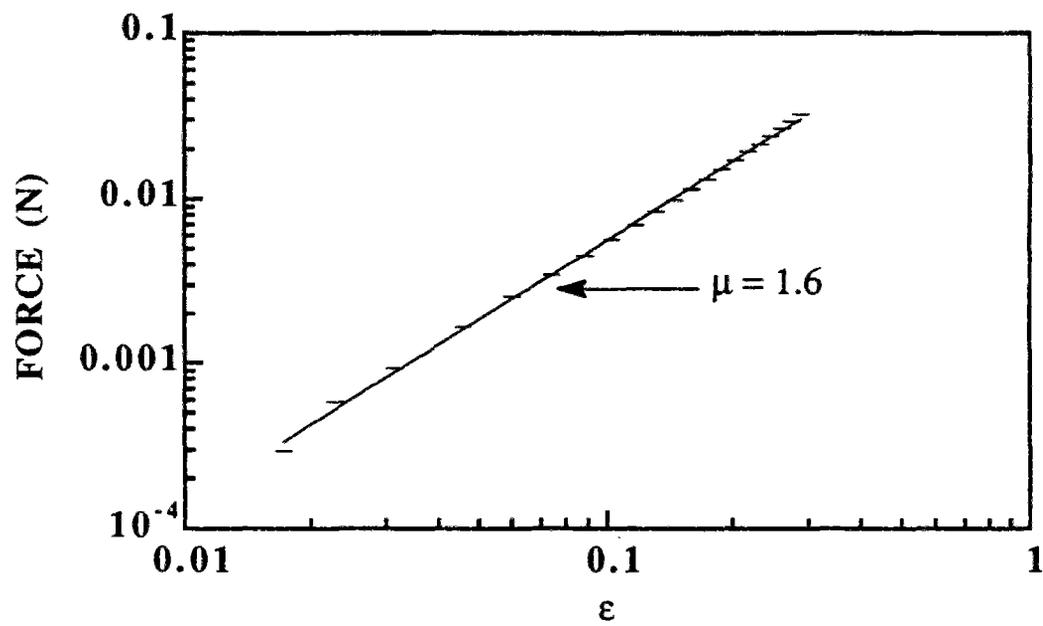


Figure 15 : Loi locale $F(\epsilon)$ obtenue sur une bille de gel de diamètre $d_g = 3.5$ mm, déformée entre deux plans jusqu'à 30%.

produisent dans l'empilement, et il y a autant de contacts qui se créent que de contacts qui disparaissent. Nous n'avons pas pu déceler ce régime dans le cas des cycles quasi-statiques, car alors la valeur de H_0 ne peut être déterminée de façon assez précise : les forces mesurées étant les valeurs relaxées après un intervalle Δt , il n'est pas simple de repérer le zéro en force. On peut toutefois se demander si cette phase de consolidation n'existe pas dans le cas des cycles quasi-statiques, ou si c'est seulement un problème technique qui nous masque son existence.

Effet de paroi

L'étude des effets de paroi a montré que ceux-ci ne se font sentir qu'à partir de hauteurs H_0 inférieures à 10 mm (correspondant à un nombre de couches de billes égal à 6). Pour $H_0 = 8$ mm et $H_0 = 5$ mm, m_2 augmente de façon sensible, il en est de même pour m_1 quand $H_0 = 5$ mm. L'empilement de billes de gel étant polydisperse, il paraît difficile d'attribuer ce résultat uniquement à un effet d'ordre généré par la paroi plane.

Sur des empilements 2D ordonnés de cylindres, Travers (14) a observé une forte augmentation de l'exposant macroscopique quand la hauteur de l'empilement diminue. Il a en outre mis en évidence par des expériences de photoélasticité sur des empilements constitués de quelques couches l'existence de bras rectilignes et fortement contraints, qui traversent l'empilement de haut en bas. Leur taille ainsi que leur nombre augmentent avec la pression, d'où une transmission très efficace des forces à travers l'empilement, et donc une augmentation des exposants macroscopiques. En augmentant le nombre de rangées de cylindres, ces bras se ramifient pour former un réseau rigide stable, appelé réseau des fortes contraintes. La présence de ces bras peut être attribuée à l'ordre généré par la paroi plane, mais aussi à la petite taille des empilements. A cause de l'ordre existant dans les empilements 2D, l'effet de paroi sur l'augmentation de l'exposant macroscopique y est beaucoup plus important qu'à 3D.

Ammi (27) a étudié l'influence de la taille de l'empilement sur le transport électrique dans des empilements désordonnés 3D de sphères d'aciers de même diamètre. La taille des

particules est de 1 mm et les dimensions des échantillons sont comparables aux nôtres. Pour des hauteurs inférieures à 7 mm, il a observé une variation du comportement de la conductivité électrique en fonction de la force appliquée. Lorsque $H_0 > 7$ mm, la conductivité globale G varie avec la force F selon la relation :

$$G \sim F^t$$

l'exposant t est de l'ordre de 1.8 et diffère, de la même façon que dans le transport mécanique, de l'exposant théorique donné pour la loi locale: $g \sim f^\tau$ avec $\tau = 1/3$. Quand H_0 devient inférieure à 7 mm, l'exposant t diminue jusqu'à atteindre la valeur 1.4 pour $H_0 = 4$ mm. Ce changement de comportement pour les petites hauteurs a été attribué à l'existence de bras rigides qui supportent des contraintes importantes. L'apparition de ces bras ne peut être imputée à un ordre généré par la présence de parois planes, car les parois inférieure et supérieure de la cellule sont ici rugueuses (recouvertes de billes de diamètre égal à 2 mm).

Dans nos empilements polydispersés de billes de gel, il semble par conséquent que le changement de comportement aux petites hauteurs soit dû à l'apparition de bras isolés et fortement sollicités qui transmettent la plus grande partie de la force. On peut éventuellement penser que, du fait de la grande déformabilité des particules, la structure peut s'ordonner localement (28).

En outre, pour des échantillons de même dimension (et suffisamment grands pour que les effets de taille et de paroi ne soient pas importants : $n > 4\ 000$ dans la grande cellule et $n > 10\ 000$ dans la petite cellule), le comportement macroscopique est indépendant de la taille des particules et de la polydispersité des échantillons étudiés (pour lesquels ces valeurs varient entre 0.9 mm et 1.8 mm , et entre 9 % et 25 % respectivement).

En conclusion, le comportement global des empilements étudiés est non linéaire. Il peut être décrit, pour une déformation maximale égale à 20%, par un premier régime de consolidation, suivi d'un régime consolidé. Ces deux régimes successifs sont gouvernés par

des exposants dont les valeurs se stabilisent à $m_1 \cong 1.7$ et $m_2 \cong 2.5$ respectivement dès que la hauteur de l'empilement devient supérieure à environ cinq fois le diamètre d'une particule de grande taille ($d_g = 1.8$ mm).

5 - 3 - Comportement aux très grandes déformations

Nous avons vu que l'augmentation de la déformation maximale fait apparaître l'existence d'un troisième régime qui décrit le comportement de l'empilement pour des déformations comprises entre 20% et 37% avec un exposant $m_3 = 3.3$ (cf paragraphe 4-3). La polydispersité de l'empilement dans cette étude est de l'ordre de 12%. Celle-ci a été calculée à partir des diamètres moyens des tamis entre lesquels on récupère les particules ainsi que des dispersions des mailles données par les normes imposées aux constructeurs. Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : pour $\varepsilon > 20\%$, tous les contacts entre les particules sont établis ce qui justifie le changement de régime observé. La valeur de la déformation à laquelle se produit ce changement de comportement nous semble directement liée à la polydispersité du système. Aux petites déformations, on pense qu'il peut exister localement plusieurs configurations possibles : des amas de grosses particules qui sont préférentiellement contraintes; on peut aussi rencontrer des situations où les petites billes sont relativement plus déformées que les grosses; enfin, il subsisterait en moyenne plus de petites particules non contraintes que de grosses particules. Lorsque la déformation globale se rapproche d'une valeur seuil ε_s qu'on peut estimer à :

$$\varepsilon_s = \frac{H - H_o}{H_o} = 2 \frac{d_g^{\max} - d_g^{\min}}{d_d^{\max} + d_g^{\min}}$$

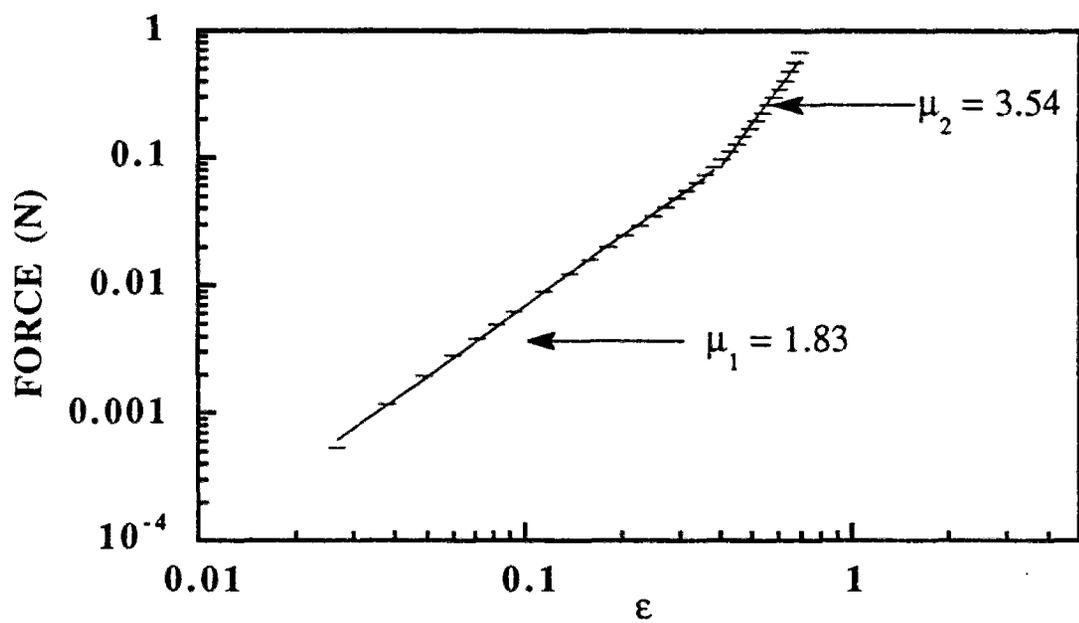


Figure 16 : Loi locale aux grandes déformations obtenue sur une bille de diamètre $d_g = 4.5 \text{ mm}$; $\epsilon^{\max} = 70\%$.

où les indices "min" et "max" correspondent aux valeurs extrêmes des diamètres des particules, celles-ci sont toutes sollicitées. ϵ_s s'identifie à la polydispersité du système; en réalité, on ne connaît pas cette dernière avec précision, et on peut alors penser d'après les résultats obtenus qu'elle est plutôt voisine de 20%.

Afin d'interpréter la valeur de l'exposant qui permet de décrire le comportement global aux fortes déformations, m_3 , nous avons réalisé une expérience de compression uniaxiale sur une bille de diamètre 4.5 mm, dans laquelle les déformations imposées varient jusqu'à 70%. On observe alors deux régimes (figure 16). Pour des déformations inférieures à 40%, le comportement est de type Hertz, et est décrit par un exposant $\mu_1 \cong 1.8$. Dans le second régime, l'exposant est $\mu_2 \cong 3.5$. Le comportement local aux grandes déformations est donc décrit par un exposant supérieur à l'exposant de Hertz, dont la valeur est comparable à l'exposant m_3 . Dans le cas de l'empilement, pour des déformations supérieures à 20%, tous les contacts entre particules sont établis. Si tous les contacts étaient de type Hertz, le comportement global devrait s'identifier au comportement local ($m_3 \cong \mu_1$). Les empilements étant polydispersés, certains contacts sont de type Hertz, alors que d'autres ne le sont plus. La valeur de l'exposant m_3 ($m_3 \cong \mu_2$) suggère que le comportement de l'empilement est dominé par la contribution des particules fortement déformées. La transition entre le 2^{ème} régime, où l'empilement s'enrichit de contacts de type Hertz, et le 3^{ème} régime, où il a un comportement très fortement non linéaire, se produit pour $\epsilon = 20\%$. Pour une particule sous compression uniaxiale, cette transition a lieu pour une valeur supérieure : $\epsilon \cong 40\%$. La différence entre ces deux seuils de déformation peut s'expliquer par le fait que le champ de contraintes imposé à une bille dans l'empilement est différent de celui qu'elle subit lors d'une compression uniaxiale : on peut raisonnablement penser que les conditions aux limites imposées par les parois rigides de la cellule ont pour effet d'abaisser le seuil de transition entre le régime où les contacts sont de type Hertz et celui dominé par la contribution des particules fortement déformées dans l'empilement.

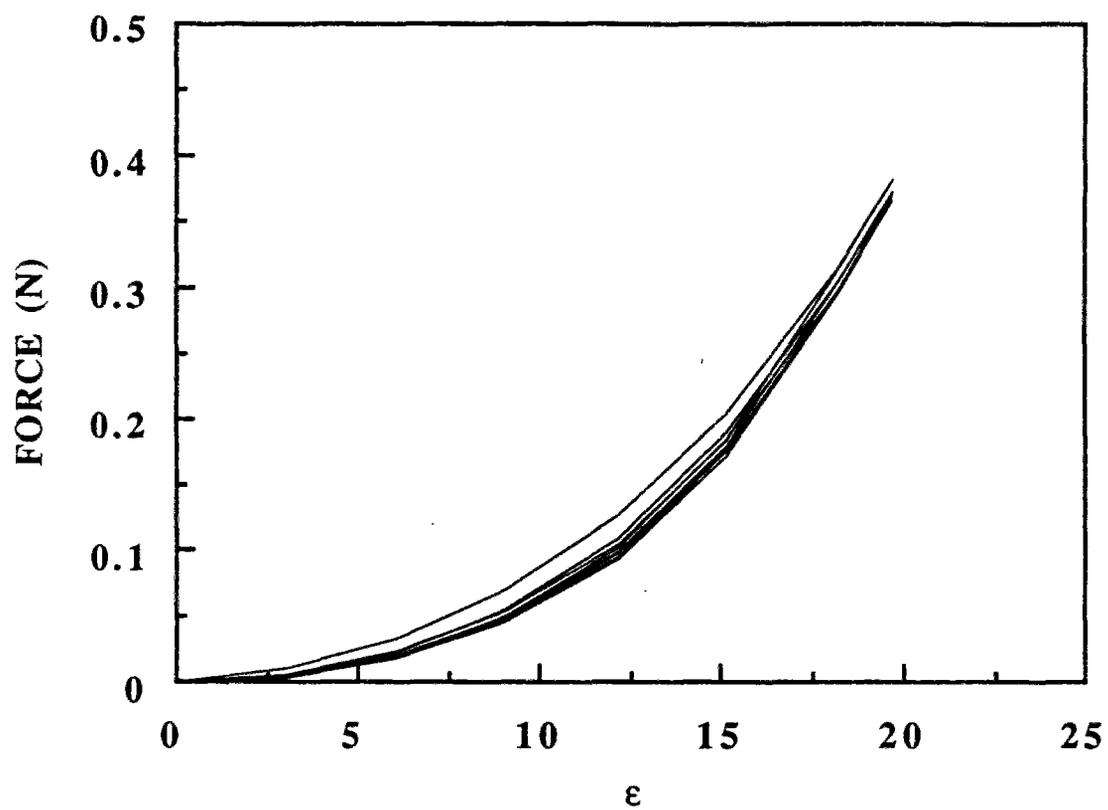


Figure 17 : Cycles de compression quasi-statique pour un empilement de $H_0 = 33$ mm.

$\delta H = 1$ mm; $\Delta t = 7$ mn

5 - 4 - Quelle est l'origine de la dissipation d'énergie ?

Nous avons vu que pour tous les cycles de compression oedométrique réalisés sur les empilements, la caractéristique Force-Déformation présente une hystérésis, dont l'amplitude diminue avec le nombre de cycles. Dans les cycles de compression quasi-statiques, pour lesquels la vitesse effective de déformation est de l'ordre 0.2 mm/mn, celle-ci est très petite; elle disparaît complètement au 4^{ème} cycle quand la vitesse effective est de l'ordre de 0.15 mm/mn (Figure 17). On retrouve également une diminution de l'hystérésis en fonction de la vitesse dans le cas des cycles dynamiques; d'une façon générale, l'amplitude de la force et de l'hystérésis augmentent avec la vitesse de déformation.

Dans notre système constitué de particules viscoélastiques plongées dans un liquide, cette dissipation peut avoir plusieurs origines :

- (i) le frottement particule-paroi verticale de la cellule, et particule-particule : nous supposons que ceux-ci sont faibles;
- (ii) la dissipation visqueuse liée aux mouvements relatifs des particules et du solvant;
- (iii) la dissipation visqueuse dans les particules.

Il est difficile de connaître la contribution de chacun de ces facteurs à la dissipation de l'énergie. Pour tenter de préciser ce point, nous avons effectué des expériences de relaxation sur des échantillons de tailles différentes : pour une déformation donnée, on mesure la relaxation au cours du temps de la composante verticale de la force qui s'exerce sur la partie supérieure de la cellule; dans cette étude nous avons fait varier la taille de l'empilement et la déformation maximale imposée.

a - Etude de la relaxation dans les empilements

La figure 18 montre un exemple de courbe de relaxation de la force F en fonction du temps, pour un empilement de hauteur $H_0 = 43$ mm constitué de particules de diamètre $d_g = 1.8$ mm et pour lequel $\epsilon = 20\%$. Le résultats obtenu peut être correctement ajusté par une somme de trois exponentielles :

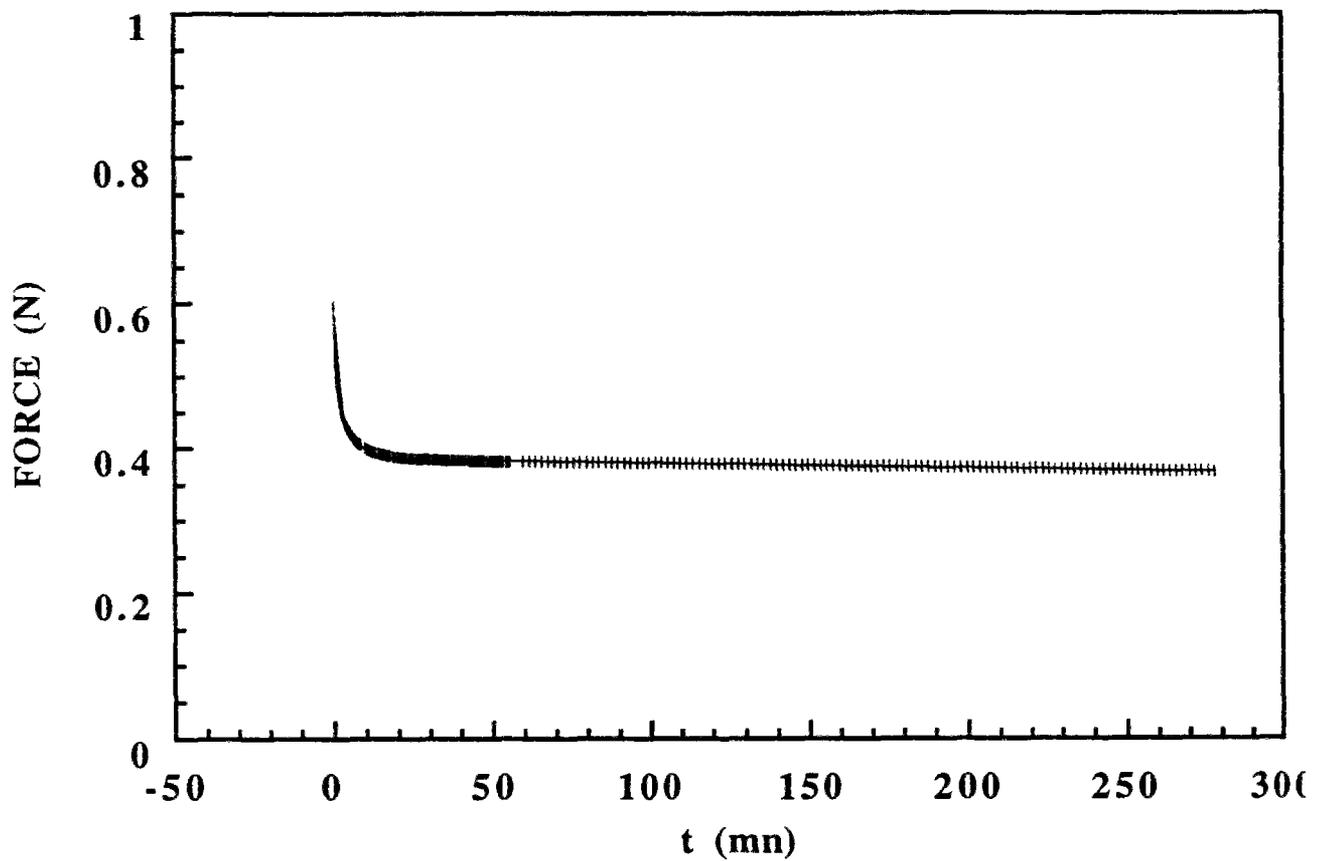


Figure 18 : Courbe de relaxation de la force normale correspondant à $\epsilon^{\max} = 20\%$, pour un empilement de hauteur $H_0 = 43$ mm constitué de particules de diamètre $d_g = 1.8$ mm.

$$F = F_0 + A \exp(-t/\tau_{1s}) + B \exp(-t/\tau_{2s}) + C \exp(-t/\tau_{3s})$$

où τ_{1s} , τ_{2s} et τ_{3s} sont des temps de relaxation respectivement égaux à 0.6 mn, 5 mn et $7 \cdot 10^3$ mn.

Il est important, pour essayer de comprendre à quoi correspondent les différents temps de relaxation dans l'empilement, de connaître les temps qui caractérisent la relaxation des contraintes dans une bille de gel plongée dans la solution saline. A cette fin nous avons étudié la relaxation de la force qui s'exerce, en compression uniaxiale, sur des particules plongées soit dans une solution saline, soit dans de l'huile silicone dans laquelle il ne peut y avoir de couplage des billes avec le solvant comme c'est le cas dans la solution saline. Les contraintes subies par une bille au sein de l'empilement soumis à une compression oedométrique, et dans une expérience de compression uniaxiale sont de natures différentes. Néanmoins ces expériences nous permettent d'obtenir une information importante sur les processus de relaxation des contraintes dans une bille de gel, dans deux situations différentes : dans l'eau salée, il existe un couplage entre la bille et la solution, ce qui n'est pas le cas dans l'huile.

Sur les figures 19-a et 19-b, nous avons reporté la variation de la force normale F en fonction du temps, correspondant à $\epsilon \cong 30\%$, pour deux billes de même diamètre ($d_g \cong 3.5$ mm) plongées dans l'huile silicone et la solution saline respectivement.

La courbe de la figure 19-a est une exponentielle de temps de relaxation $\tau_H \cong 11$ mn. En ce qui concerne la bille plongée dans la solution saline, ni une monoexponentielle ni une double exponentielle ne décrivent correctement la relaxation de la force normale, surtout aux temps longs. L'allure des différentes courbes de relaxation obtenues sur des billes de diamètres différents ($d_g = 4.3$ mm, 2.5 mm et 4.6 mm) et pour des temps de mesure beaucoup plus longs ($4 \cdot 10^4$ mn), met en évidence que la diminution de la force se fait très lentement et linéairement sur la dernière partie de la courbe. L'ajustement de la courbe de la figure 19-b par une expression de la forme :

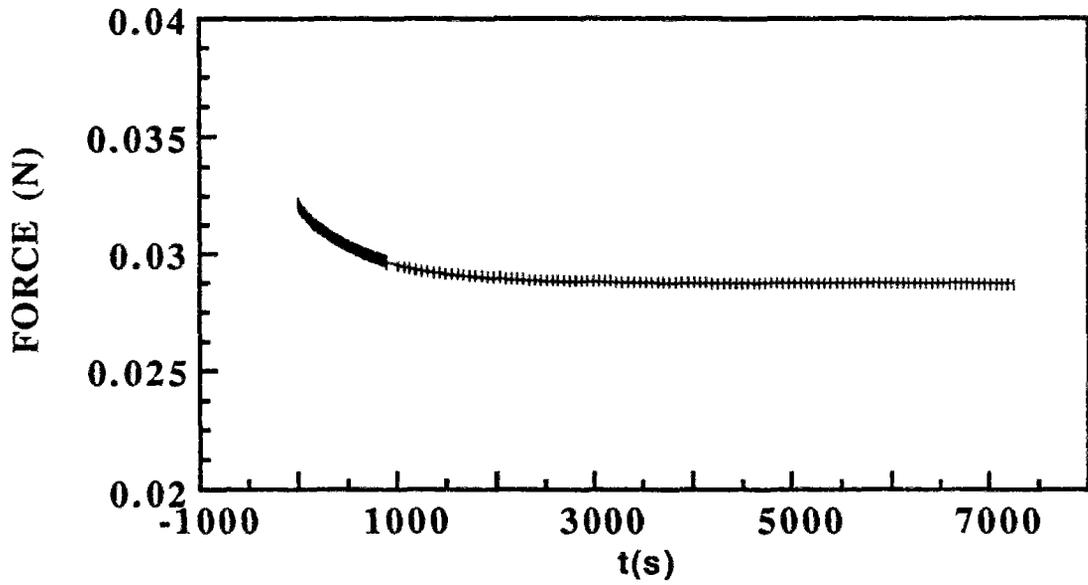


figure 19-a : Courbe de relaxation d'une bille de gel de diamètre $d_g = 3.5$ mm plongée dans l'huile silicone.

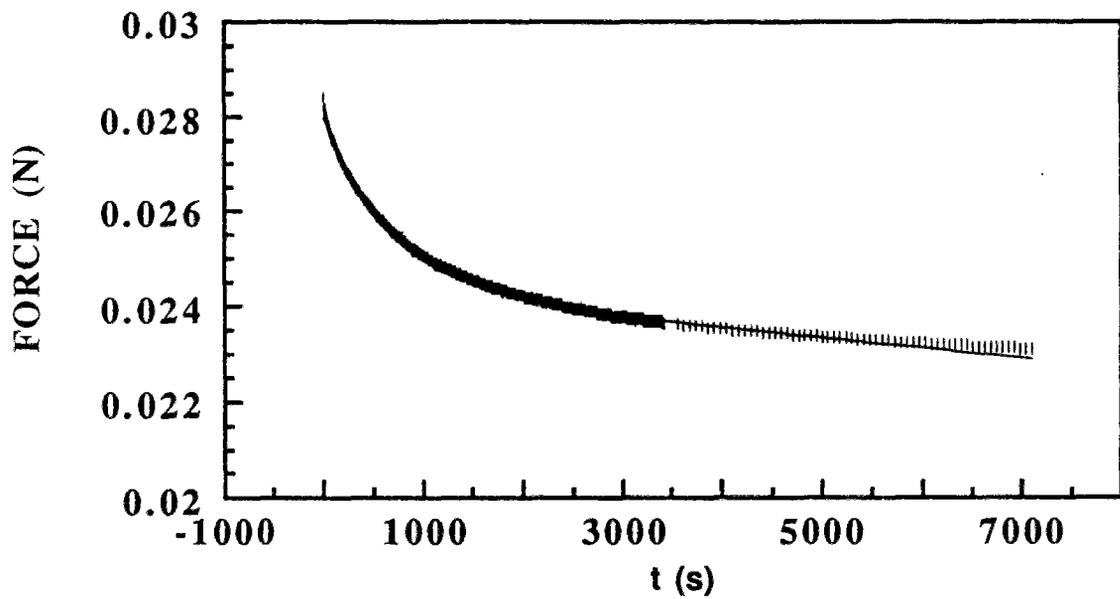


Figure 19-b : Courbe de relaxation d'une bille de gel de diamètre $d_g = 3.5$ mm en contact avec son solvant.

$$F = F_0 + A \exp(-t/\tau_1) - B(t/\tau_2)$$

donne les valeurs suivantes pour les temps de relaxation $\tau_1 \cong 12 \text{ mn}$ et $\tau_2 \cong 8 \cdot 10^4 \text{ mn}$.

Le temps de relaxation court dans l'eau, τ_1 , est égal au temps de relaxation dans l'huile, τ_H , et est très inférieur à τ_2 : on pense qu'il correspond à la relaxation de la contrainte normale avant que la bille ne commence à expulser du solvant. Lorsque la bille est plongée dans l'huile, on n'observe pas d'expulsion de solvant et on n'a alors qu'un seul temps de relaxation. Le deuxième temps de relaxation dans l'eau, τ_2 , correspondrait alors à la relaxation de la contrainte avec échange de solvant entre la bille et la solution extérieure. En effet, des expériences de relaxation effectuées sur les gels ont mis en évidence deux phénomènes de relaxation successifs. Le plus long a été attribué à un dégonflement avec expulsion de solvant; le plus court est plus difficile à interpréter, car il se produit à une échelle de temps très grande devant celle qu'on attribuerait au premier abord à la relaxation du réseau de polymère à l'échelle de la maille. Les billes de gel étant très peu réticulées, le réseau de polymère présente d'importants défauts de structure. De ce fait le temps court τ_1 mesuré sur une bille peut être attribué à la relaxation du réseau de polymère.

τ_1 augmente avec la déformation maximale appliquée: ainsi $\tau_1 \cong 10 \text{ mn}$ pour $\varepsilon \cong 26\%$, et $\tau_1 \cong 3 \text{ mn}$ pour $\varepsilon \cong 20 \%$.

Notons que pour ε inférieure ou égale à 20% et pour un temps de mesure supérieur à 15 mn, les courbes de relaxation d'une particule plongée dans l'huile ou dans la solution saline présentent beaucoup de fluctuations dont on ne connaît pas l'origine; la valeur de τ_1 donnée ici a été déterminée sur la première partie de la courbe. Cette instabilité des mesures nous a conduits à étudier la relaxation pour des déformations maximales plus grandes.

Revenons à l'empilement et essayons d'interpréter les trois temps de relaxation observés à l'aide des résultats obtenus sur une bille.

Le temps le plus court, τ_{1s} , est associé à la dissipation visqueuse due au mouvement du liquide autour du piston et à travers l'empilement. En effet, lorsqu'on déplace la cellule à

vitesse constante dans le liquide jusqu'à imposer une certaine déformation, on provoque une circulation du liquide. Celui-ci met ensuite un certain temps (τ_{1s}) pour retourner à l'équilibre lorsqu'on immobilise la cellule.

Pour une déformation $\varepsilon \cong 20\%$, la valeur de τ_{2s} est comparable à celle de τ_1 trouvée pour une bille unique en présence de solvant : ce temps correspond donc à l'étape rapide de relaxation des contraintes, sans expulsion de solvant par les particules dans l'empilement.

On pense que l'étape lente (τ_{3s}) de la relaxation dans l'empilement peut être décrite par deux effets couplés. Un effet local dû à la relaxation des contraintes dans une particule qui expulse en même temps du solvant vers la solution extérieure; ce processus s'accompagne d'une diminution de volume et d'une modification de la forme de la particule (qui tend à redevenir sphérique), et un effet global dû aux restructurations des billes au sein de l'empilement.

Pour un empilement de hauteur différente, $H_0 \cong 27$ mm, et pour un même taux de déformation $\varepsilon \cong 20\%$, on trouve des temps de relaxation très voisins de ceux obtenus précédemment. Pour un empilement de hauteur H_0 donnée, la diminution de la déformation de 20% à 10% a pour effet de diminuer légèrement les temps τ_{2s} et τ_{3s} . La vitesse de déformation des empilements étant la même ($v = 3.3$ mm/mn), le temps τ_1 ne varie pas.

b - Dissipation dans les empilements

Dans les cycles de compression quasi-statiques, la taille de l'hystérésis est liée à la vitesse de déformation. Plus précisément, pour un même incrément de déplacement δH égal à 1 mm, l'hystérésis augmente quand l'intervalle de temps Δt pendant lequel on laisse la force relaxer diminue de 7 mn à 30 s. Si Δt est supérieur à 7 mn, on n'observe pas d'hystérésis. Cette valeur de Δt est comparable au temps de relaxation τ_{2s} : entre chaque pas la plus grande partie de la force a largement le temps de relaxer (cf. figure 17). L'observation de l'évolution de la force en fonction du temps après chaque pas δH lors de la descente en compression, a montré que celle-ci se stabilise plus rapidement que dans la montée en compression. Par

conséquent, on comprend bien que lorsque Δt augmente la force relaxée lors de la compression se rapproche et même se confond (pour $\Delta t > 7$ mn) avec la valeur mesurée à la décharge, pour un même taux de déformation.

Dans toutes les expériences, la durée maximale d'un cycle de compression est très inférieure à τ_{3s} . Par conséquent, si on suppose que les frottements particule-particule et particule-paroi sont négligeables, la dissipation d'énergie dans le système lors des cycles de compression quasi-statiques est due aux frottements visqueux avec le liquide et essentiellement à la dissipation visqueuse dans les particules sans échange de solvant.

Dans les cycles de compression dynamiques, même pour la plus petite vitesse de déformation ($v = 0.3$ mm/mn), l'empilement n'a pas le temps de relaxer ses contraintes, d'où une hystérésis plus importante que dans le cas des cycles quasi-statiques.

Notons qu'une expérience récente de relaxation a été effectuée par Grosshans (28) sur une assemblée de billes de gel gonflées à l'équilibre dans une solution saline puis placées dans un récipient où elles sont en défaut de solvant. Les conditions aux limites imposées sont ici différentes des nôtres : le diamètre du piston est inférieur à celui du récipient contenant les billes et celles-ci peuvent remonter librement au-dessus du piston lors de la déformation de l'empilement. L'auteur a mis en évidence l'existence de deux temps de relaxation $\tau_{1G} \cong 1$ mn et $\tau_{2G} \cong 45$ mn. Dans cette expérience, il explique que lors du processus de relaxation seuls les réarrangements des particules interviennent : ceux-ci se produisent aux temps courts par un glissement avec lubrification (bille-bille; bille-piston), aux temps longs ils se feraient par un frottement solide (bille-bille et bille-piston). Ce dernier a été mis en évidence par des expériences de fluage. Dans notre situation expérimentale, où l'empilement baigne dans la solution saline, un frottement solide gel-gel nous semble complètement exclu.

III - Comportement mécanique d'empilements de billes de gel gonflées dans une solution saline, puis plongées dans une huile silicone

III - 1- Introduction

L'observation de la nature du contact qui s'établit entre deux billes de gel, préalablement gonflées dans une solution saline, puis plongées dans une huile silicone, montre que celui-ci est adhésif. En effet, le contact n'est plus tangent aux deux sphères, comme c'est le cas pour deux billes plongées dans l'eau salée, mais il présente un raccordement normal (figure 20). Ceci laisse supposer que la relation entre la force normale f et le déplacement relatif des centres des particules δ est passablement modifiée par rapport à la loi de Hertz à cause de la présence de forces d'adhésion.

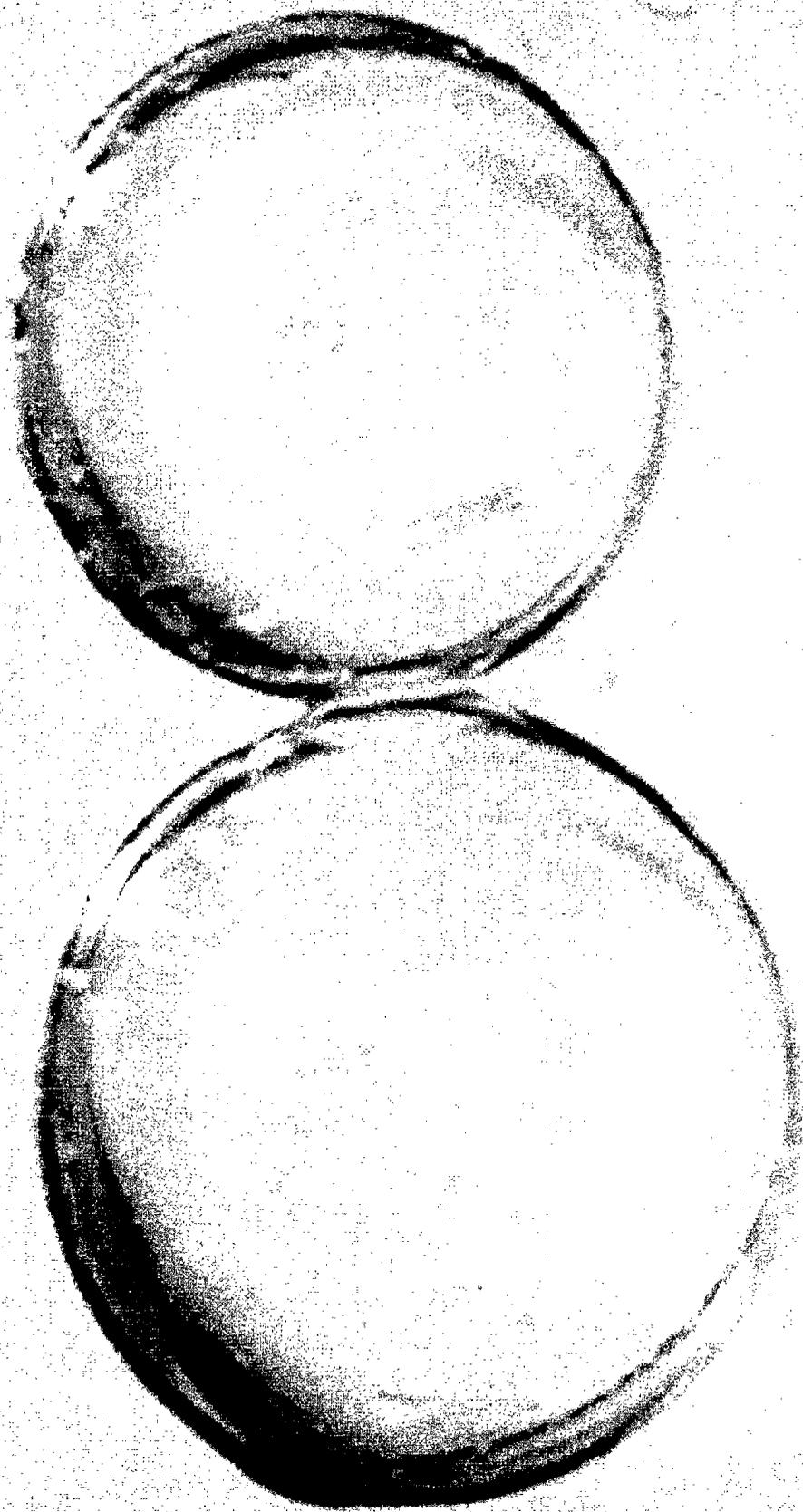
La théorie de Hertz ne tient pas compte des forces d'attraction moléculaire qui existent en général entre deux particules, et qui ne sont pas toujours négligeables devant les forces appliquées. La présence de ces forces d'adhésion entre deux particules soumises à une force normale f augmente considérablement le déplacement relatif des centres des particules ainsi que l'aire de contact. Johnson, Kendall, et Roberts (29) ont effectué le calcul exact du rayon de contact entre deux sphères élastiques en présence de forces d'adhésion. Leur théorie, connue sous le nom de théorie de JKR, a permis de comprendre plusieurs phénomènes physiques tels que l'agglomération des particules dans les suspensions colloïdales, les frottements et la lubrification, etc ...

Dans la théorie de Hertz, le rayon de la surface de contact a_H est relié à la force appliquée f_H et au déplacement δ_H par les relation suivantes :

$$a_H^3 = \frac{f_H R}{K_0} \quad (3.1)$$

$$a_H^2 = \delta_H R \quad (3.2)$$

Figure 20 : Contact avec adhésion entre deux billes de gel gonflées dans une solution saline puis plongées dans l'huile silicone. Le rayon de contact à force nulle est de l'ordre de 0.8 mm.



où R et K_o sont donnés par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{K_o} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (3.4)$$

R_i , E_i et ν_i sont respectivement le rayon, le module d'Young et le coefficient de Poisson de la particule i ($i = 1, 2$).

Dans le cas où le système possède une énergie de surface U_s ($U_s = -W A$; où W et A sont respectivement le travail d'adhésion et la surface de contact), le rayon a de la surface de contact, et le déplacement δ résultant de la force normale f_H appliquée sont obtenus à partir des relations suivantes (29) :

$$a^3 = f_H \frac{R}{K_o} \left\{ 1 + 3\pi \frac{WR}{f_H} \left[2 \frac{3\pi WR}{f_H} + \left(\frac{3W\pi R}{f_H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.5)$$

$$\frac{8\pi R^2 W}{3K_o a^3} = \left(1 - \frac{R\delta}{a^2} \right)^2 \quad (3.6)$$

Le terme entre accolades dans l'équation (3.5) représente la correction à la théorie de Hertz.

Dans ce problème, on introduit généralement une force f_a (30), appelée force apparente de Hertz ($f_a > f_H$), qui est reliée au rayon a par une loi analogue à celle donnée par la relation (3.1) :

$$a^3 = \frac{f_a R}{K_o} \quad (3.7)$$

Si $W = 0$, $f_a = f_H$.

Nous présentons dans ce paragraphe l'étude du comportement global, sous compression oedométrique, d'un empilement de billes de gel gonflées dans une solution saline et ensuite plongées dans une huile silicone. Nous avons par ailleurs étudié la relaxation des contraintes dans l'empilement. Les résultats obtenus seront confrontés à ceux présentés dans le paragraphe précédent.

III - 2 - Préparations des échantillons et expériences effectuées

a - Préparation des échantillons

Les billes de gel sont d'abord gonflées à l'équilibre dans une solution saline ($C_s = 3 \text{ g/l}$), puis on élimine la majeure partie de l'eau intersticielle en les égouttant dans la cellule poreuse. On extrait ensuite le film d'eau qui subsiste sur la surface des billes en les étalant sur un papier absorbant (toute l'eau intersticielle disparaît alors). Enfin on les plonge dans l'huile silicone. Pour éviter un dégonflement éventuel des billes en défaut de solvant, l'opération d'élimination du solvant doit se faire assez rapidement.

Le mode de préparation des échantillons est le même que celui décrit dans le chapitre précédent : l'empilement est faiblement brassé, puis versé en une seule fois dans la cellule de mesure où l'huile est égouttée (la cellule est préalablement séchée à 100°C , pour éliminer toute trace d'eau dans les pores). La cellule partiellement fermée par le piston est ensuite plongée progressivement dans un récipient contenant un litre d'huile silicone. Le diamètre moyen des billes utilisées dans cette étude est de 2.12 mm et la polydispersité est de l'ordre de 30% .

b - expériences effectuées

Les expériences ont été effectuées sur un empilement dont la hauteur initiale est de 26 mm. Celle-ci est déterminée à partir du zéro en force, mais peut être aussi estimée par une mesure directe : la différence entre les indices de réfraction de l'huile et des billes de gel gonflées permet de repérer le niveau de l'empilement plongé dans l'huile.

La vitesse de déformation de l'empilement est $v \cong 1.3 \text{ mm/mn}$. Celui-ci est soumis à des cycles de compression pour deux déformations maximales ϵ^{\max} égales à 20% et 27%. On a étudié également la relaxation des contraintes dans l'empilement à ces mêmes déformations. Par ailleurs la loi locale a été déterminée sur une bille gonflée plongée dans l'huile, et comprimée entre le piston cylindrique et le fond plat d'une cellule en verre; le zéro est ici repéré en déplacement : en effet on visualise nettement le contact entre le piston et la bille, mais on observe alors que la force n'est mesurable que pour des déformations $\epsilon > 2\%$. La déformation maximale imposée à la bille dans cette expérience est de l'ordre de 32%.

III - 3 - Résultats de mesures

3 - 1- Caractéristiques F (ϵ) : comparaison avec les empilements plongés dans une solution saline

a - Loi locale

Sur la figure 21 est représentée en échelle logarithmique la caractéristique locale $F(\epsilon)$ d'une bille de gel de diamètre $d_g = 3.6 \text{ mm}$; ϵ est ici le rapport $\Delta d_g/d_g$. Le comportement local est non linéaire : $F \sim \epsilon^\mu$. L'exposant μ est égal à 1.52 : il s'identifie à l'exposant microscopique de Hertz. De la même manière que pour une bille de gel plongée dans une solution saline, cette loi s'étend sur la plus grande partie des déformations imposées, soit entre 2% et 32%. Ce résultat montre que le comportement local n'est pas affecté par la présence de forces d'adhésion entre le piston et la bille pour $\epsilon > 2\%$. Ceci n'est pas forcément le cas pour des déformations plus faibles, pour lesquelles on observe clairement que le contact est

adhésif. On en déduit que W est trop faible pour que la force d'adhésion correspondante puisse être mesurée avec notre capteur de force. Nous avons tenté d'estimer la valeur du travail d'adhésion W à partir des tensions interfaciales huile-eau, eau-piston et piston-huile : $W = \gamma_{e-h} + \gamma_{h-p} - \gamma_{p-e}$; l'énergie de surface de la bille est prise égale à celle de l'eau. Nous n'avons malheureusement pas pu accéder à cette information : les tensions interfaciales métal-liquide étant très dépendantes de l'état de surface et de la nature du métal, ainsi que du liquide avec lequel il est mis en contact, elles ne font pas partie des valeurs usuelles des tensions interfaciales publiées dans la littérature.

b - Empilements

Dans l'empilement plongé dans l'huile silicone, les particules adhèrent les unes aux autres, et celles de la couche supérieure adhèrent aussi au piston. Le contact adhésif déforme les particules, il en résulte une diminution du volume de l'empilement plongé dans l'huile par rapport à son volume dans la solution saline, qui est évaluée à 6%. La densité de l'huile silicone étant égale à 0.96, le rôle de la gravité est légèrement plus important que dans la situation où les particules et la solution qui les entoure sont presque isodenses. Ces deux effets permettent de se représenter la structure initiale de l'empilement de la manière suivante : dans sa partie supérieure, celui-ci est lâche; puis, à mesure qu'on se rapproche du fond de la cellule, le poids des billes situées au-dessus favorise la création d'un plus grand nombre de contacts. Ceux-ci étant adhésifs, la partie inférieure de l'empilement peut être décrite comme un milieu bicontinu, où les billes appartiennent toutes au même réseau, à travers lequel l'huile peut circuler.

Sur la figure 22 sont représentés trois cycles de la caractéristique $F(\epsilon)$ d'un empilement pour lequel $\epsilon^{\max} \cong 20\%$. La partie compressive du dernier cycle est représentée en échelle logarithmique sur la figure 22-a. Le comportement global est constitué de 2 régimes : dans le premier régime le comportement est décrit par une loi de puissance d'exposant $m_1 \cong 1.4$, sur une gamme de déformations allant de 1.3% à 4%.

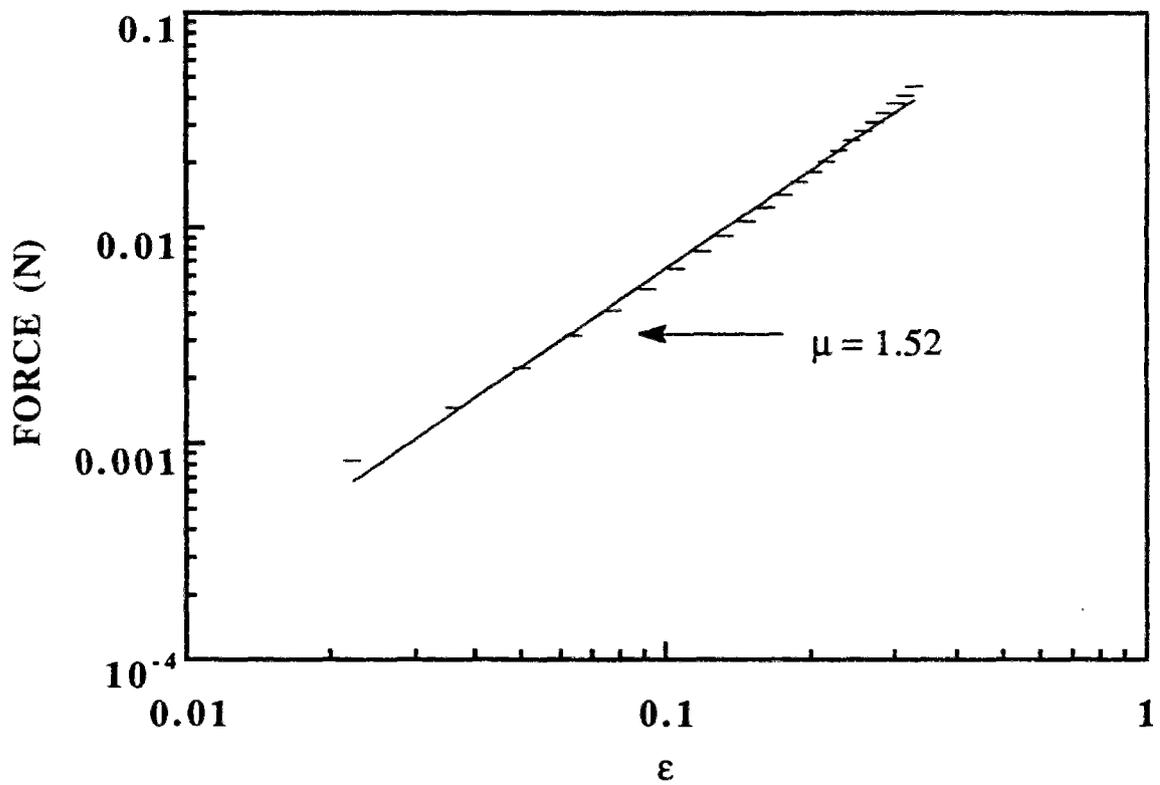


Figure 21 : Loi locale $F(\epsilon)$ obtenue sur une bille plongée dans l'huile. $d_g = 3.5$ mm;
 $\epsilon^{\max} = 32\%$.

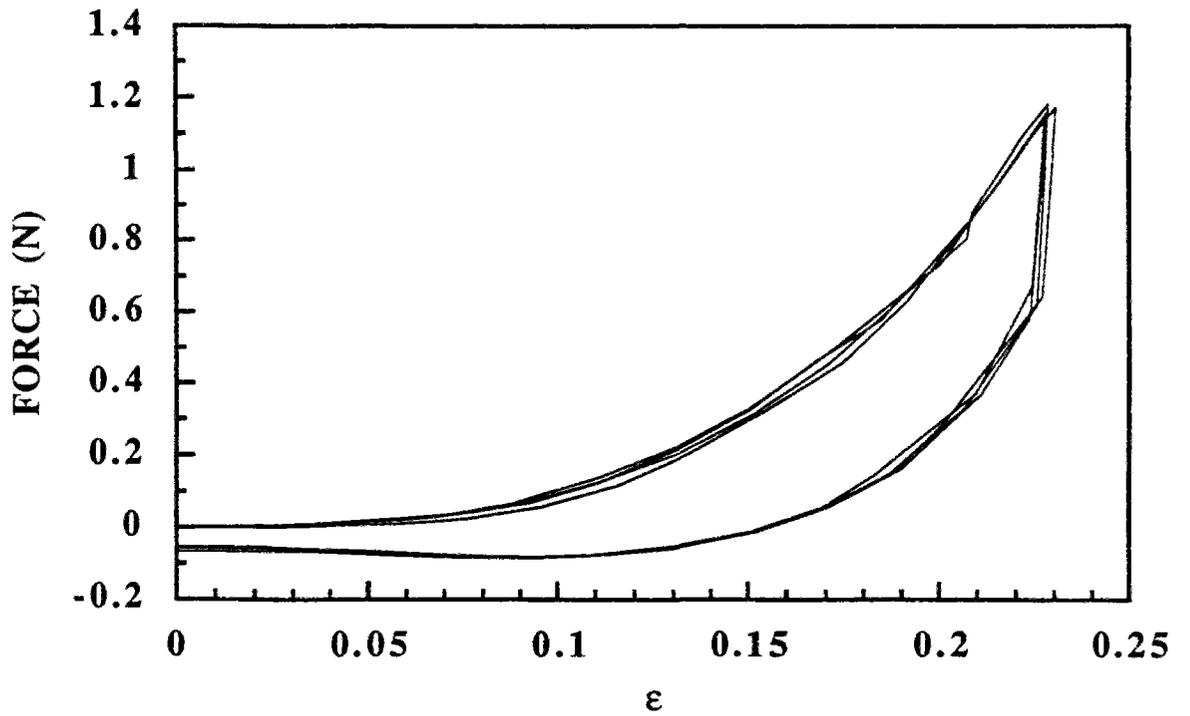


Figure 22 : Caractéristiques $F(\epsilon)$ d'un empilement de billes plongé dans l'huile.

$H_0 \cong 26$ mm; $\epsilon^{\max} \cong 20\%$; $N = 3$.

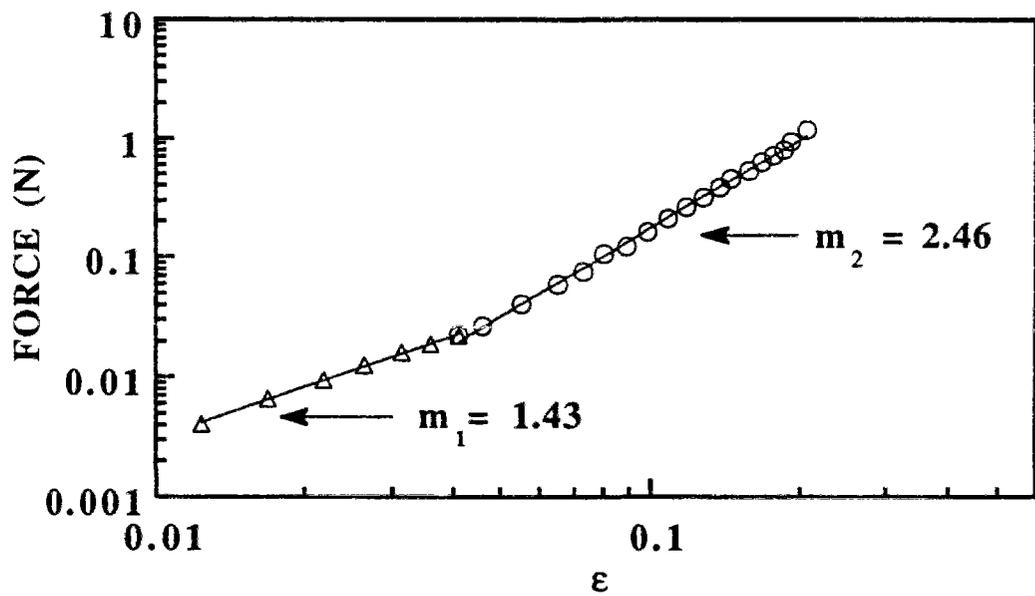


Figure 22-a : Représentation logarithmique de la partie compressive du dernier cycle : $F(\epsilon)$.

$H_0 \cong 26$ mm; $\epsilon^{\max} \cong 20\%$.

Le second régime s'étend sur une large gamme de déformations (4% - 20%) et est régi par une loi de puissance d'exposant $m_2 \cong 2.5$.

Les valeurs des deux exposants m_1 et m_2 sont comparables à celles obtenues dans le cas d'empilements plongés dans une solution saline. La valeur de l'exposant m_1 est comparable à l'exposant local. Nous interprétons ici les résultats de la même façon que ceux présentés dans le paragraphe précédent: le premier régime correspond à un régime de consolidation, le second au régime consolidé.

L'existence d'une grande hystérésis peut s'expliquer d'une part par le fait que l'amplitude de la dissipation visqueuse due aux mouvements relatifs du liquide et de l'ensemble (piston + empilement) est très supérieure dans l'huile par rapport au cas de l'eau (la viscosité de l'huile utilisée ici est de $96 \cdot 10^{-3}$ Pa s, soit 100 fois plus importante que celle de l'eau). En particulier, la discontinuité de la force pour $\varepsilon = \varepsilon^{\max}$ dans l'huile n'est pas observée dans l'eau. D'autre part, le frottement particule-particule peut jouer un rôle important dans la dissipation, mais on ne peut l'évaluer ici.

Le retour à l'état de déformation nulle se fait avec l'apparition d'une force négative ($F \cong -0.1$ N) à partir d'une déformation égale à 13%. Nous ne comprenons pas l'origine de cette force attractive. En descendant la cellule à la fin de la mesure, on a remarqué qu'une partie des couches supérieures de billes restait accrochée au piston. Si on calcule alors le poids de 2 ou 3 couches de billes, corrigé de la poussée d'Archimède, on trouve qu'il est très négligeable (de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$ N) devant la force négative F mesurée.

La relation (3.5) montre que lorsque deux sphères de rayons R_1 et R_2 en contact adhésif sont soumises à une tension ($f < 0$), celles-ci restent en contact jusqu'à ce la force f atteigne une valeur critique f_s , donnée par la relation suivante (31) :

$$f_s = -1.5 \pi R W \quad (3.8)$$

où W est le travail d'adhésion entre les deux sphères et où R est donné par la relation (3.3). La force f_s est donc la force qu'il faut exercer pour séparer les sphères. Cette séparation se produit lorsque le rayon de contact atteint la valeur a_s donnée par :

$$a_s = \left(\frac{3\pi R^2 W}{2K_s} \right)^{1/3} \quad (3.9)$$

Revenons à l'empilement plongé dans l'huile. Si on suppose que la séparation entre les couches de billes à partir de $\epsilon = 13\%$ a lieu lorsque la force exercée équivaut à ~ 0.1 N, on peut déterminer, à partir de la relation (3.8), le travail d'adhésion entre deux billes de gel en contact dans l'huile silicone, W_{bb} . Ce dernier peut être obtenu à partir de la tension interfaciale bille-huile :

$$W_{bb} = 2\gamma_{bh} \quad (3.10)$$

Si on considère que l'empilement désordonné 2D formé par une couche de billes de gel a une compacité $C = 0.8$, on peut déterminer, à partir de la force mesurée, la pression correspondante par bille appartenant à la couche de surface S_c ($S_c = 0.8 \Pi D^2/4$, D est le diamètre de la cellule de mesure) :

$$P = \frac{4F}{0.8\pi D^2} \quad (3.11)$$

P doit correspondre à la pression P_s déterminée par rapport à la surface Πa_s^2 , à partir de la relation (3.8) :

$$F = -0.3 \frac{\pi D^2 R W_{bb}}{\left(\frac{3\pi R^2 W_{bb}}{2K_o} \right)^{3/2}} \quad (3.12)$$

Si on suppose que les particules ont le même diamètre, $R = d_g/4$, en prenant $\nu = 0.5$, on trouve $K_o = 8 E / 9$.

La détermination de W_{bb} à partir de la formule (3.12) donne : $W_{bb} = 10^{-5}$ N/m.

Or, W_{bb} peut être également obtenu indépendamment de la manière suivante : considérons deux particules en contact adhésif dans l'huile où elles sont complètement immergées (cf figure 20). On mesure alors, à force nulle, le rayon de contact entre les deux billes (le poids des particules est ici négligeable). Celui-ci est donné par :

$$a^3 = \frac{6\pi W_{bb} R^2}{K_o} \quad (3.13)$$

Les rayons des deux billes ainsi que le rayon de contact a sont déterminés à partir de la figure 20 : $d_{g1} \cong 3.7$ mm, $d_{g2} \cong 3.1$ et $a \cong 0.8$ mm. Connaissant K_o , on en déduit $W_{bb} \cong 0.1$ N/m. Par conséquent, l'estimation de W_{bb} à partir de l'expérience de compression sur un empilement ne donne pas un bon ordre de grandeur du travail d'adhésion, et on ne comprend donc pas à quoi correspond la force négative F mesurée dans notre expérience.

c - Comportement de l'empilement aux grandes déformations

Sur la figure 23 est représentée en échelle logarithmique la partie compressive de la caractéristique stabilisée $F(\epsilon)$ d'un empilement de hauteur initiale égale à 26 mm, pour lequel ϵ^{\max} vaut 27 %. Nous n'avons pas pu faire de mesures pour des déformations plus grandes, à cause des limites du capteur de forces. Pour une même déformation ϵ imposée, les forces correspondantes mesurées dans l'huile et dans une solution saline sont très différentes. En

effet, comme nous l'avons déjà signalé, l'empilement plongé dans l'huile est contraint (par les forces d'adhésion entre particules) avant toute application de la force, et à une déformation imposée correspond une déformation effective de l'empilement plus grande.

Sur la caractéristique $F(\epsilon)$ on peut distinguer trois régimes dans le comportement global de l'empilement. Un premier régime, dans lequel les contacts entre particules sont de type Hertz : $m_1 \cong 1.5$; le nombre de contacts ne croît pas avec la force appliquée à cause des rotations et glissements encore possibles dans l'empilement. Dans le deuxième régime, le réseau de contacts élastiques se densifie au fur et à mesure que la force augmente; l'exposant gouvernant le comportement global est différent de l'exposant microscopique ($m_2 \cong 2.9$). Le troisième régime s'étend sur une gamme de déformation variant de 19% à 27%. Les forces mesurées sont plus importantes et l'exposant macroscopique est plus grand : $m_3 \cong 4.5$. Pour des déformations supérieures à 20%, l'empilement devient très dense (sa compacité peut alors être supérieure à 0.9).

Sur la figure 24 on a reporté la caractéristique d'une bille de gel de diamètre $d_g = 3.8$ mm plongée dans l'huile et déformée en compression uniaxiale jusqu'à $\epsilon^{\max} \cong 67\%$. Cette courbe montre deux comportements différents : le premier est de type Hertz ($\mu_1 = 1.5$) et couvre une gamme de déformations allant jusqu'à $\epsilon = 34\%$; le second est fortement non linéaire, et peut être décrit par une loi de puissance d'exposant $\mu_2 \cong 3.5$. Ce résultat est similaire à celui qui décrit la loi locale d'une bille plongée dans une solution saline : ceci est dû au fait que pour des déformations appliquées non négligeables, les courbes $F(\epsilon)$ données par les théories de Hertz et de JKR diffèrent l'une de l'autre par une constante. L'exposant μ_2 est par contre différent de l'exposant m_3 qui gouverne le comportement de l'empilement aux grandes déformations. Nous ne comprenons pas quelle est la cause de cette différence entre les exposants m_3 et μ_2 .

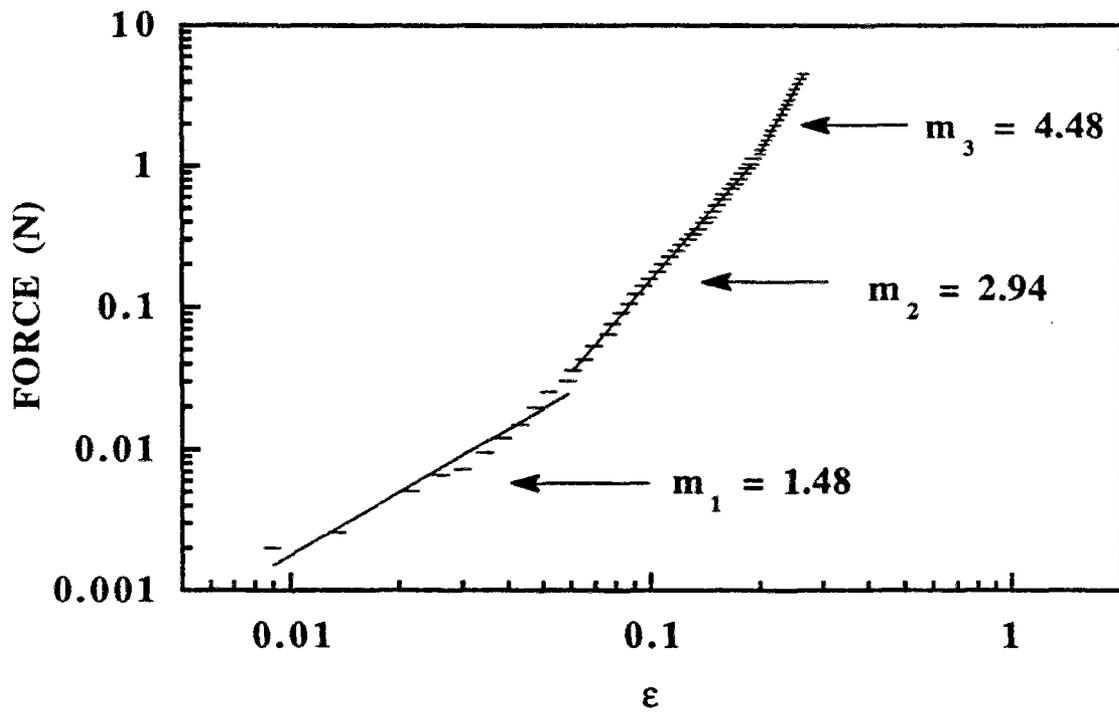


Figure 23 : Caractéristique $F(\epsilon)$ de la partie compressive du dernier cycle d'un empilement plongé dans l'huile. $H_0 \cong 26$ mm; $\epsilon^{\max} \cong 27\%$.

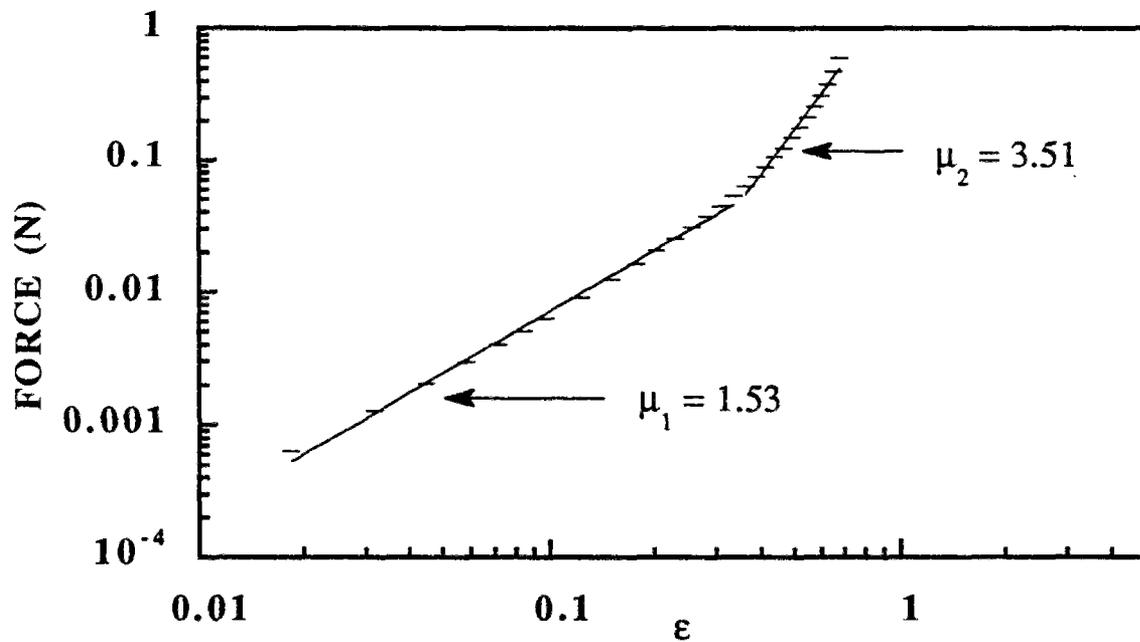


Figure 24: Caractéristique locale aux grandes déformations d'une bille de diamètre $d_g = 3.8$ mm plongée dans l'huile. $\epsilon^{\max} \cong 67\%$.

3 - 2 - Etude de la relaxation des contraintes dans l'empilement

Sur les figures 25 et 26 sont reportées les variations de la force normale en fonction du temps, correspondant aux déformations de l'empilement $\epsilon \cong 20\%$ et $\epsilon \cong 27\%$ respectivement.

L'ajustement de la courbe de la figure 25 ($\epsilon \cong 20\%$) par une double exponentielle donne les temps caractéristiques suivants : $\tau_{1H} \cong 4$ s et $\tau_{2H} \cong 5$ mn. La courbe de la figure 26 ($\epsilon = 27\%$) peut être représentée par une expression de la forme :

$$F = F_0 + A \exp(-t/\tau_{3H}) - B (t/\tau_{4H})$$

avec $\tau_{3H} \cong 2$ mn et $\tau_{4H} \cong 10^3$ mn .

Nous expliquons les différents temps de relaxation de la façon suivante : les rotations et glissements des particules plongées dans l'huile sont très faibles par rapport à ceux observés dans la solution saline. Nous nous attendons donc à ce que les réarrangements et réorganisations dans l'empilement n'interviennent pas dans le processus de relaxation des contraintes.

τ_{1H} est le temps correspondant à la relaxation visqueuse du liquide lorsqu'on stoppe le mouvement de la cellule.

Les temps de relaxation τ_{2H} et τ_{3H} correspondent à la relaxation des contraintes dans la particule. Ils sont comparables au temps τ_{2s} obtenu pour l'empilement plongé dans la solution saline et déformé de 20%.

Le temps de relaxation long observé pour $\epsilon \cong 27\%$, τ_{4H} , est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour l'empilement plongé dans la solution saline et déformé de 20% ($\tau_{3s} \cong 7 \cdot 10^3$ mn). Il représente donc la relaxation des contraintes dans les billes qui s'accompagnerait, au-delà d'un certain seuil de déformation, d'une expulsion de solvant accompagnée d'un dégonflement. En effet, pour $\epsilon \cong 20\%$, on n'observe pas de relaxation des

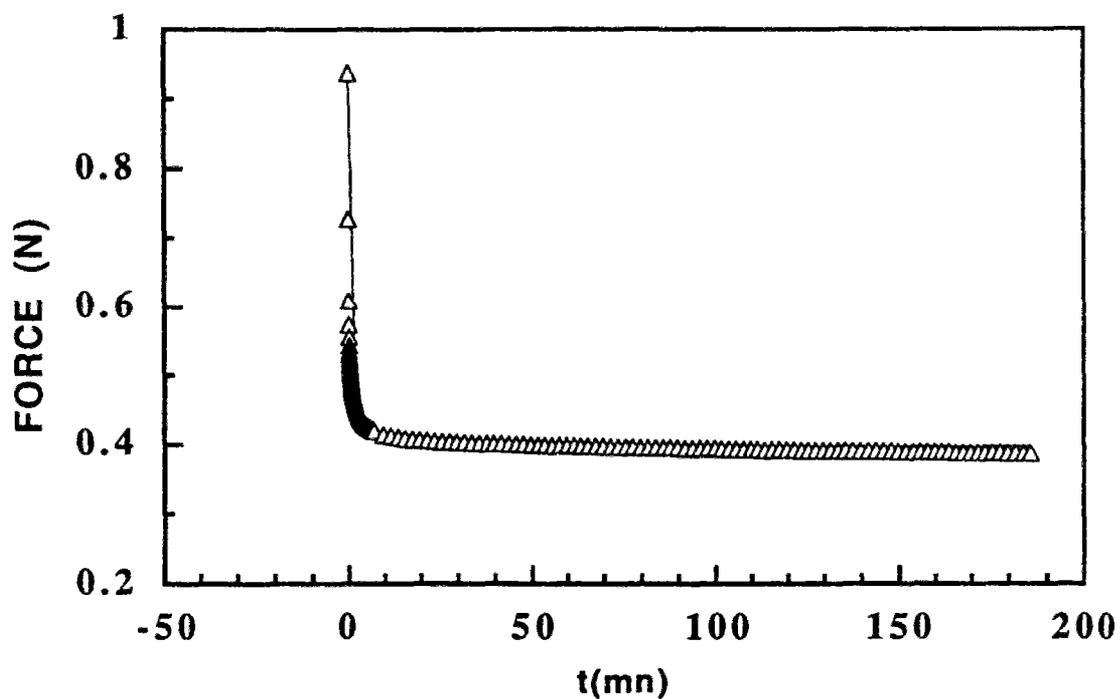


Figure 25 : Courbe de variation de la force normale en fonction du temps d'un empilement plongé dans l'huile silicone. $H_0 \cong 26$ mm; $\epsilon^{\max} \cong 20\%$.

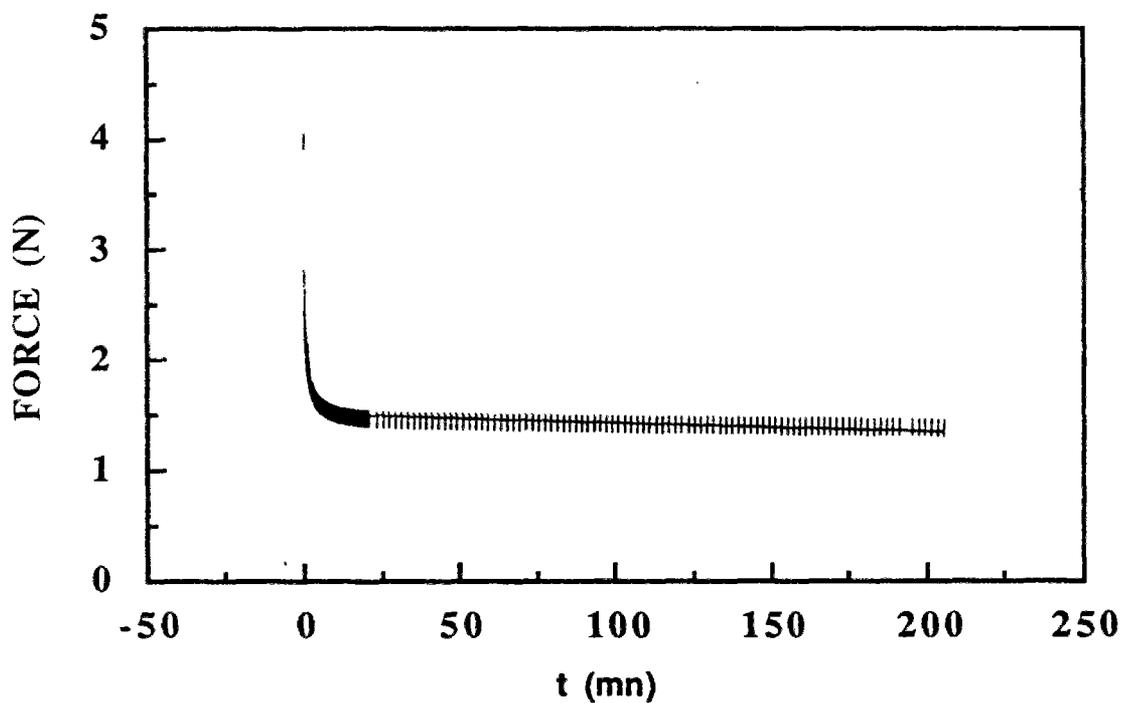


figure 26 : Courbe de variation de la force normale en fonction du temps d'un empilement plongé dans l'huile. $H_0 \cong 26$ mm; $\epsilon^{\max} \cong 27\%$.

contraintes aux temps longs, et ce résultat est analogue à celui obtenu sur une particule plongée dans l'huile et déformée uniaxialement de 30%. Par conséquent, on peut dire que lorsque les déformations effectives sont inférieures à une valeur seuil ϵ_c ($\epsilon < \epsilon_c$), la particule plongée dans l'huile n'expulse pas de solvant. Sa tension de surface dans l'huile étant plus importante que dans la solution saline, ceci peut empêcher le processus de dégonflement, et la bille ne diminue pas de volume aux temps caractéristiques comparables à ceux de la mesure. A partir des résultats obtenus, on peut dire que la déformation seuil ϵ_c est comprise entre 26% et 30%, où on a tenu compte dans l'estimation de ϵ_c des déformations initiales dans l'empilement dues à l'adhésion entre les particules.

Pour les empilements plongés dans la solution saline, les résultats obtenus pour $\epsilon \equiv 10\%$, et $\epsilon \equiv 20\%$, qui montrent l'existence d'un temps de relaxation long, permettent d'estimer que la déformation seuil ϵ_c est supérieure à 10%.

IV - Conclusion

Nous avons étudié expérimentalement le comportement mécanique d'empilements 3D polydispersés de billes de gel soumis à des cycles de compression oedométrique. Les billes de gel gonflées dans une solution saline forment des empilements isodenses et très lâches. Les particules étant viscoélastiques, nous avons soumis ceux-ci à deux sortes de cycles de compression : des cycles appelés quasi-statiques au cours desquels on mesure pour chaque palier de déformation la force correspondante relaxée pendant un certain intervalle de temps Δt , et des cycles dynamiques au cours desquels on impose une déformation linéaire en fonction du temps, et où on mesure la force instantanée correspondante. La caractéristique Force-Déformation du système est non linéaire et se stabilise très rapidement : les réarrangements dans l'empilement se font facilement grâce à la très grande déformabilité des particules d'une part, et à la polydispersité du système d'autre part. Ces deux facteurs

favorisent la stabilisation rapide de l'empilement dans une configuration qui dépend de la géométrie de la déformation. Il faut au maximum 6 cycles de compression pour atteindre la reproductibilité. Ce comportement est à comparer à celui d'un empilement constitué de sphères élastiques sèches pour lequel la stabilisation de la caractéristique $F(\varepsilon)$ est atteinte au bout du 40^{ème} cycle.

Pour des déformations maximales imposées de l'ordre de 20%, la partie compressive du cycle stabilisé peut être décrite sur une très grande gamme de déformations par une loi de puissance $F = F_0 \varepsilon^{m_2}$ d'exposant $m_2 \cong 2.5$. C'est le régime consolidé dans lequel le nombre de contacts mécaniques augmente avec la déformation imposée. Cette valeur est différente de celle qui gouverne le comportement élastique local ($\mu \cong 1.6$) jusqu'à des déformations de l'ordre de 40 %. Par ailleurs, pour les cycles dynamiques, on distingue pour les très petites déformations (1% - 5%) un régime de consolidation avec réarrangements locaux; le comportement du système y est décrit par un exposant du même ordre de grandeur que l'exposant local ($m_1 \cong \mu$). L'observation de ce régime nécessite la détermination de la hauteur initiale H_0 de l'empilement avec une grande précision. Ceci n'est pas le cas dans les cycles de compression quasi-statiques pour lesquels la détermination de H_0 à partir du zéro en force est difficile.

L'étude de l'effet des parois planes de la cellule de mesure a montré que celles-ci ne perturbent pas le comportement global, soit la valeur des exposants m_1 et m_2 , lorsque l'empilement est constitué d'au moins cinq couches de billes, et ceci dans la grande cellule de mesure (soit un nombre de particules $n > 4\ 000$). Dans la petite cellule, l'effet de paroi plane apparaît pour un nombre de couches inférieur à dix (soit $n < 10\ 000$). On observe alors une augmentation de l'exposant gouvernant le comportement global; ceci est probablement dû à l'apparition dans l'empilement de bras rectilignes constitués de contacts fortement contraints qui traversent l'empilement de haut en bas.

De plus, en l'absence d'effet de paroi plane, le comportement global de deux empilements fabriqués dans les deux cellules de mesure est identique. Notons que dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons fait cette étude, les effets de voûtes qui

sont généralement induits dans un empilement par les parois verticales de la cellule ont été minimisés en fabriquant des systèmes dont la hauteur est inférieure ou égale au diamètre.

L'augmentation de la déformation maximale imposée à l'empilement de billes de gel fait apparaître un troisième régime qui s'étend sur une gamme de déformations variant entre 20% et 37% (cette dernière valeur nous a été imposée par les limitations de notre capteur de force). On ne sait donc pas comment évolue le système pour des déformations plus grandes. Le comportement de l'empilement dans ce troisième régime est décrit par une loi de puissance d'exposant $m_3 \equiv 3.4$. Cette valeur est comparable à celle qui gouverne le comportement d'une bille de gel aux très grandes déformations. Dans l'empilement, ce régime peut donc correspondre à l'enrichissement du réseau de contacts en contacts entre des particules fortement déformées qui participent alors de manière prépondérante à la transmission des forces dans l'empilement.

Dans la majorité des cycles de compression oedométrique, la caractéristique $F(\epsilon)$ présente une hystérésis dont la taille diminue avec le nombre de cycles, et augmente avec la vitesse de déformation de l'empilement. L'étude de la relaxation des contraintes dans les empilements de billes de gel a montré que dans les cycles de compression quasi-statiques, la dissipation d'énergie est essentiellement due à la dissipation visqueuse dans les particules sans expulsion de solvant. Dans les cycles de compression dynamiques l'empilement n'a pas le temps de relaxer ses contraintes, d'où une hystérésis plus importante que dans le cas des cycles quasi-statiques.

Nous nous sommes aussi intéressés au comportement de l'empilement lorsque les billes de gel sont plongées dans un solvant hydrophobe qui est ici une huile silicone. Dans ce cas, le contact entre les particules est adhésif. Ceci provoque une contraction de l'empilement, soit une diminution de son volume d'environ 6% par rapport à la solution saline. Nous n'avons malheureusement pas pu mettre en évidence l'existence de ces forces d'adhésion par des mesures mécaniques sur une particule plongée dans l'huile ou sur un empilement de billes plongé dans l'huile et déformé de 20%. En effet, ces forces ne sont décelables qu'aux très faibles déformations ($\epsilon < 2\%$), mais nous ne pouvons pas les mesurer dans ces conditions,

faute d'une sensibilité suffisante de notre capteur de force. La différence entre la théorie de Hertz et celle établie par Johnson et al. pour un contact avec adhésion est très importante lorsque les déformations imposées sont très faibles; pour les grandes déformations les caractéristique Force-Déformation données par les deux théories diffèrent d'une constante.

L'huile silicone étant plus visqueuse que la solution saline, la dissipation par frottement des particules avec le liquide est ici plus importante. De plus les particules étant en contact adhésif, les frottements particule-particule ne sont pas négligeables ici. D'où l'existence d'une hystérésis plus grande que celle observée pour l'empilement plongé dans la solution saline.

Enfin, les exposants gouvernant le comportement global dans le régime consolidé dans un empilement de billes de gel, où $m = 2.5$, et dans un empilement de cylindres désordonnés, où $m = 2.7$ (14), sont comparables. Le nombre de contacts augmente de la même façon avec la déformation imposée dans les deux cas. Ceci tendrait à montrer que la structure du réseau de contacts mécaniques (qui transmettent des forces) entre grains dans un plan vertical d'un empilement de billes passant par l'axe de la cellule qui le contient est comparable à celle du réseau de contacts mécaniques dans un empilement désordonné de cylindres.

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DE L'EMPILEMENT DE BILLES DE GEL SOUS L'ACTION D'UNE CONTRAINTE ISOTROPE

I - Introduction

L'étude d'un empilement de billes de gel soumis à une compression oedométrique a montré que son comportement global est le même quand la hauteur de l'empilement est égale à son diamètre, et ceci dans les deux cellules de mesure ($H = D = 23.8$ mm; $H = D = 45$ mm), ce qui correspond à un nombre de particules n de l'ordre de 20 000 dans la petite cellule, et compris entre 20 000 et 100 000 dans la grande cellule. De plus dans ces conditions, les résultats ne sont pas perturbés par des effets de paroi plane. Toutefois ceux-ci ne sont pas directement transposables à la situation où le phénomène étudié est critique, et où les contraintes sont générées de façon isotrope dans le coeur de l'empilement. Néanmoins, ils nous ont permis de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables à l'étude du comportement au voisinage du seuil de rigidité de l'empilement sous compression isotrope.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le mode opératoire, et les expériences effectuées. Nous présentons ensuite les résultats obtenus que nous interprétons dans une dernière partie.

II - Principe de l'expérience et expériences effectuées

II - 1 - Principe de l'expérience et mode opératoire

Le principe de l'expérience a été décrit explicitement dans l'introduction de cette deuxième partie. Nous avons reporté sur la figure 27 un schéma qui rappelle et illustre bien le principe d'application d'une compression isotrope au sein de l'empilement. Nous décrivons dans ce qui suit le mode opératoire suivi, ainsi que les précautions prises dans les expériences.

Le dispositif de mesure est le même que celui décrit dans le chapitre précédent (figure 3). On fait gonfler un échantillon dans une solution de concentration en sel C_{s1} , puis on le verse en une seule fois dans une cellule poreuse où il est égoutté. Le nombre de

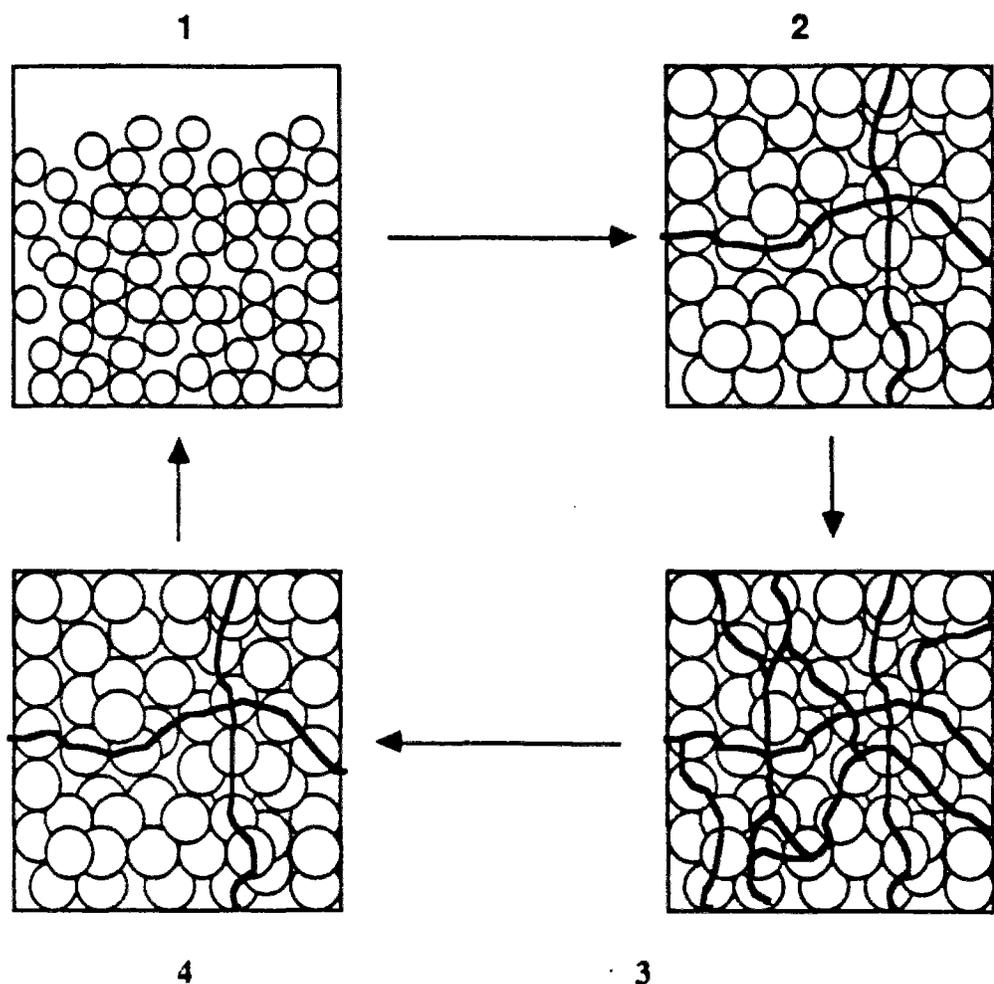


Figure 21: Principe de l'expérience. Les billes sont prégonflées dans une cellule poreuse plongée dans l'eau salée; dans la première partie du cycle, elles n'occupent pas tout le volume accessible (1). On augmente ensuite progressivement le gonflement. L'empilement devient rigide (2). Des forces sont transmises à travers le système par un réseau de contacts ténu. On continue la dilution de la solution. Le réseau de contacts "mécaniques" se densifie, et la force mesurée augmente (3). Dans la seconde phase du cycle, les billes dégonflent (4), et l'empilement peut subir des réarrangements (retour en 1).

particules est choisi de telle sorte que les billes gonflées à la concentration C_{s1} n'occupent pas initialement tout le volume de la cellule. Celle-ci est d'abord placée et fixée sur le bras (S) (fig. 3), ensuite on la déplace jusqu'à ce que sa partie supérieure arrive en contact avec le piston. Le diamètre de celui-ci est choisi plus grand que le diamètre intérieur de la cellule, pour que celle-ci soit complètement fermée. On s'assure alors que le contact établi entre la partie supérieure de la cellule et le piston n'est pas le siège de frottements parasites. La cellule est ensuite plongée dans la solution saline dans laquelle l'empilement a été prégonflé. Une fois que l'équilibre de gonflement des billes est à nouveau établi, la force exercée par l'empilement sur le piston est nulle. On effectue alors des cycles de gonflement / dégonflement de l'empilement, en diluant puis en concentrant la solution, et ceci de façon répétée.

Après chaque dilution ou chaque concentration de la solution, le temps que mettent les particules (qui sont en train de gonfler ou de dégonfler) et la solution pour s'homogénéiser dépend de plusieurs facteurs. Nous avons essayé d'étudier soigneusement l'effet de chacun d'eux pour diminuer au maximum le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

- Pour accélérer l'homogénéisation de la solution extérieure, celle-ci est très faiblement brassée à l'aide d'un agitateur magnétique après chaque opération de dilution ou de concentration. Avant de procéder de la sorte on s'est assuré que la présence de l'agitateur ne perturbait pas la mesure de la force, et que le mouvement de la solution extérieure n'induisait pas des restructurations supplémentaires dans l'empilement.

- La petite cellule de mesure est en inox fritté, et possède une grande perméabilité (le diamètre moyen des pores est égal à $20 \mu\text{m}$); son épaisseur est petite ($e = 3 \text{ mm}$) par rapport à celle de la grande cellule ($e = 7 \text{ mm}$), qui est en verre fritté et a une porosité de l'ordre de 32%. L'échange du solvant entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule est donc plus rapide dans la petite cellule. Par ailleurs, les expériences étant très longues, les frittés de verre et d'inox peuvent avoir aux temps longs un effet sur la physico-chimie du matériau (en effet

l'oxydation de l'inox et le relargage d'ions par le verre peuvent provoquer un dégonflement des particules). Nous avons vérifié, en mesurant le taux de gonflement à l'équilibre $Q_{\text{éq}}$ d'un gel monolithique, mis en présence d'un fritté de verre, en fonction du temps, que le fritté de verre est inerte par rapport au gel, du moins pendant des temps comparables à ceux des expériences.

- Le coefficient de diffusion coopératif du gel D_c étant proportionnel au carré du diamètre de la bille gonflée, on diminue le temps de gonflement des particules et sa dispersion en utilisant des lots de billes de petite taille et faiblement polydisperses.

La gamme de concentration en sel C_s sur laquelle s'effectue la mesure de la caractéristique $F(C_s)$ de l'empilement est choisie en fonction de résultats antérieurs de mesure des taux de gonflement $Q_{\text{éq}}$. En effet, nous avons remarqué lors des mesures de $Q_{\text{éq}}$ sur des gels monolithiques d'acide polyacrilique (résultats non montrés dans la première partie) que dans certaines conditions, les gels, après avoir atteint l'équilibre de gonflement, dégonflent de quelques pourcents. Ceci est vrai en particulier quand la concentration en sel est supérieure à 20 g/l, et que le rapport des volumes de la solution et du gel gonflé est inférieur à 200. Ce résultat a été attribué à une éventuelle complexation du monomère par des impuretés présentes dans le sel utilisé (32). En outre, pour de très faibles concentrations en sel (figure 2), une légère variation de C_s provoque une grande variation de $Q_{\text{éq}}$, donc de la force mesurée. Par conséquent, la détermination du zéro en force dans cette zone de concentrations est très difficile, car les incertitudes sur la valeur du seuil C_{s0} d'apparition d'un module élastique dans le système en particulier, et de C_s en général, sont très grandes. Nous avons donc choisi d'effectuer les mesures de compression isotrope dans la gamme de concentration 1 g/l - 3 g/l, dans laquelle nous considérons que les problèmes liés à la complexation des billes de gel et à la détermination du seuil de rigidité ne sont pas importants. De plus, le processus de gonflement de la particule non contrainte est alors rapide.

Les concentrations C_s sont déterminées par dosage d'une partie de la solution homogène prélevée dans le récipient qui entoure la cellule par une solution de AgNO_3 de normalité connue (0.1013N).

II - 2 - Expériences effectuées

Nous avons utilisé dans cette étude trois lots de particules dont les caractéristiques sont les suivantes : le diamètre moyen des particules sèches d_s est égal à 0.22 mm, 0.3 mm et 0.38 mm et la polydispersité est de l'ordre de 20%, 15% et 25% respectivement.

Dans la petite cellule, nous avons étudié le comportement de deux empilements de hauteur $H_0 \cong 21$ mm constitués de particules de tailles différentes gonflées initialement dans une solution de concentration en sel $C_{s1} = 3 \text{ g/l}$. Les diamètres moyens d_g pour les deux lots de billes à cette concentration sont égaux à 1 mm et 1.45 mm, ce qui correspond pour $H_0 \cong 21$ mm, à un nombre de particules de l'ordre de 20 000 et 6 000 respectivement. La hauteur de l'empilement dans la grande cellule est $H_0 \cong 41$ mm. Il est constitué de particules dont le diamètre à $C_{s1} = 3 \text{ g/l}$ est $d_g = 1.8$ mm; n est alors de l'ordre de 20 000. Les valeurs des hauteurs H_0 données sont très approximatives car elles sont ici déterminées par pesée.

L'incrément de concentration δC_s imposé pour chaque dilution est très petit au début de la dilution, puis double lorsque la force mesurée devient de l'ordre $3 \cdot 10^{-2}$ N. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre après chaque dilution dans la petite cellule est assez petit (2 h pour les petits δC_s , et 5 h pour les plus grands δC_s). Dans la grande cellule, ils sont beaucoup plus importants (12 h au voisinage de C_{s0} , et 24 h pour les plus grands δC_s).

III - Résultats et Interprétation

Sur la figure 28, nous avons reporté deux cycles et demie de la variation en fonction de la différence de concentration ($C_{s0} - C_s$) de la résultante verticale des forces exercées par l'empilement sur le piston. Ces courbes sont obtenues pour l'empilement construit dans la

petite cellule pour lequel $n \cong 6000$. Pour l'autre empilement ($n \cong 20\ 000$) l'allure de la caractéristique $F (C_{so} - C_s)$ est identique à celle donnée sur la figure 28. La concentration C_{so} qui correspond à l'apparition d'une force non nulle est ici voisine de 2.86 g/l. La caractéristique $F (C_{so} - C_s)$ de l'empilement de hauteur $H_o \cong 41$ mm est représentée sur la figure 29; la concentration C_{so} est ici de l'ordre de 2.1 g/l. Cette différence entre les deux valeurs de C_{so} obtenues dans les deux cellules de mesure est due au fait que dans la grande cellule, la différence entre les hauteurs de la cellule ($H = 46$ mm) et celle de l'empilement ($H_o \cong 41$ mm) gonflé à une concentration $C_{s1} = 3$ g/l est plus grande que dans le cas de l'empilement construit dans la petite cellule ($H = 23.8$ mm et $H_o \cong 21$ mm).

Le comportement de l'empilement de billes de gel soumis à une compression isotrope est non linéaire. Celui-ci peut être décrit par une loi de puissance d'exposant l :

$$F = F_o (C_{so} - C_s)^l \quad (2.1)$$

où F_o est un préfacteur.

Les cycles $F (C_{so} - C_s)$ obtenus pour l'empilement construit dans la petite cellule en inox montrent une très faible hystérésis, et sont stabilisés dès le deuxième cycle de compression. Nous avons choisi d'analyser, comme nous l'avons fait dans la compression oedométrique, la partie compressive (gonflement de l'empilement) du 3^{ème} cycle de la caractéristique $F (C_{so} - C_s)$. Cette dernière est représentée en coordonnées logarithmiques sur la figure 28-a. L'ajustement de la courbe donne les résultats suivants: $F_o \cong 0.0275$ N (g/l)⁻¹ et $l \cong 3.3$, et ceci pour la gamme de concentrations : 1.36 g/l - 2.64 g/l.

La caractéristique de l'empilement construit dans la grande cellule en fritté de verre possède une importante hystérésis. Les expériences étant beaucoup plus longues dans cette cellule, nous n'avons pas pu effectuer plus d'un cycle pour pouvoir suivre l'évolution de l'hystérésis avec le nombre de cycle. La partie compressive du 1er cycle (figure 29-a) peut

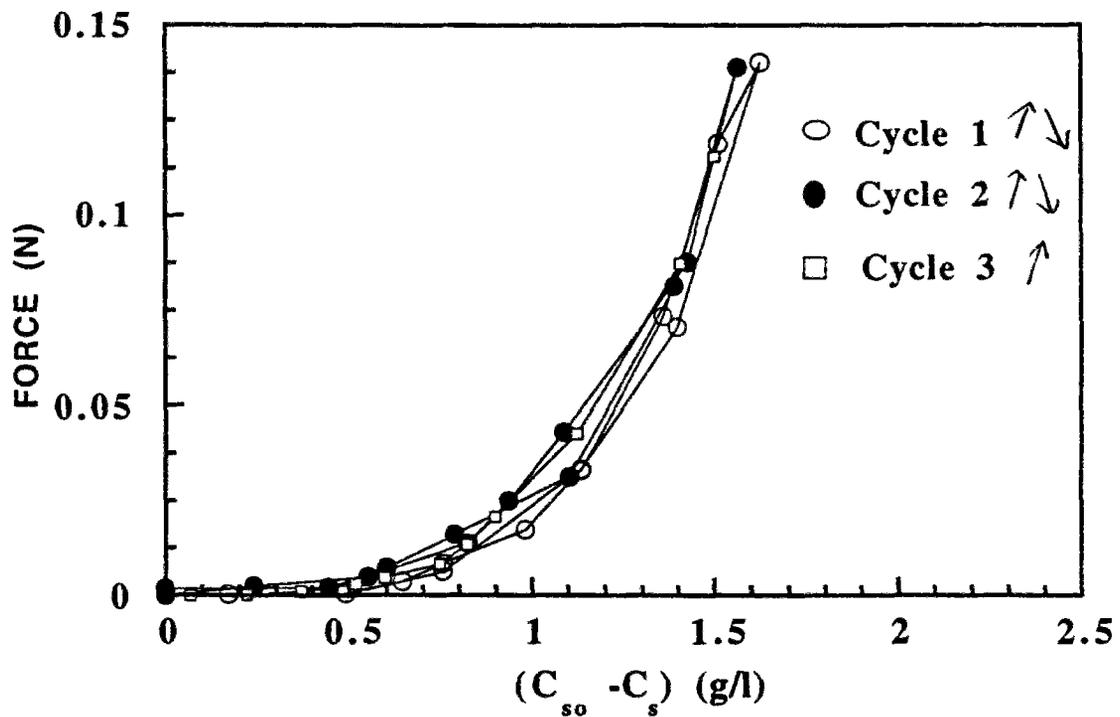


Figure 28 : Caractéristiques $F(C_{so} - C_s)$ pour l'un des empilements construit dans la petite cellule; $n \cong 6\ 000$ et $H_0 \cong 21$ mm.

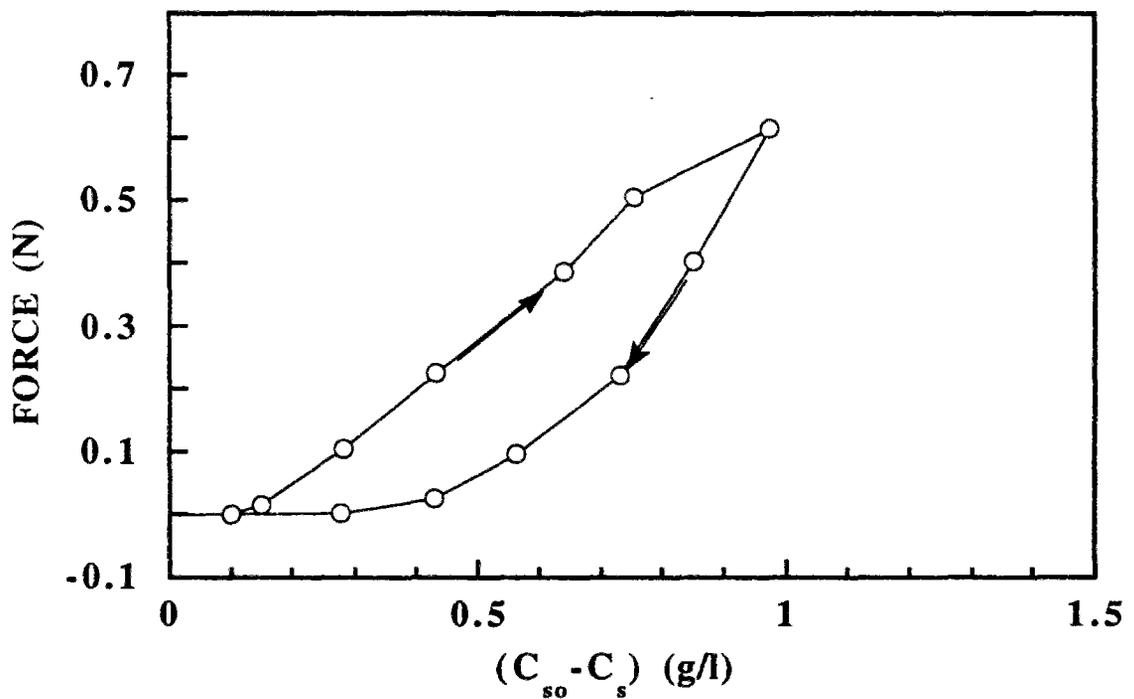


Figure 29 : Caractéristique $F(C_{so} - C_s)$ de l'empilement construit dans la grande cellule; $n \cong 20\ 000$ et $H_0 \cong 41$ mm.

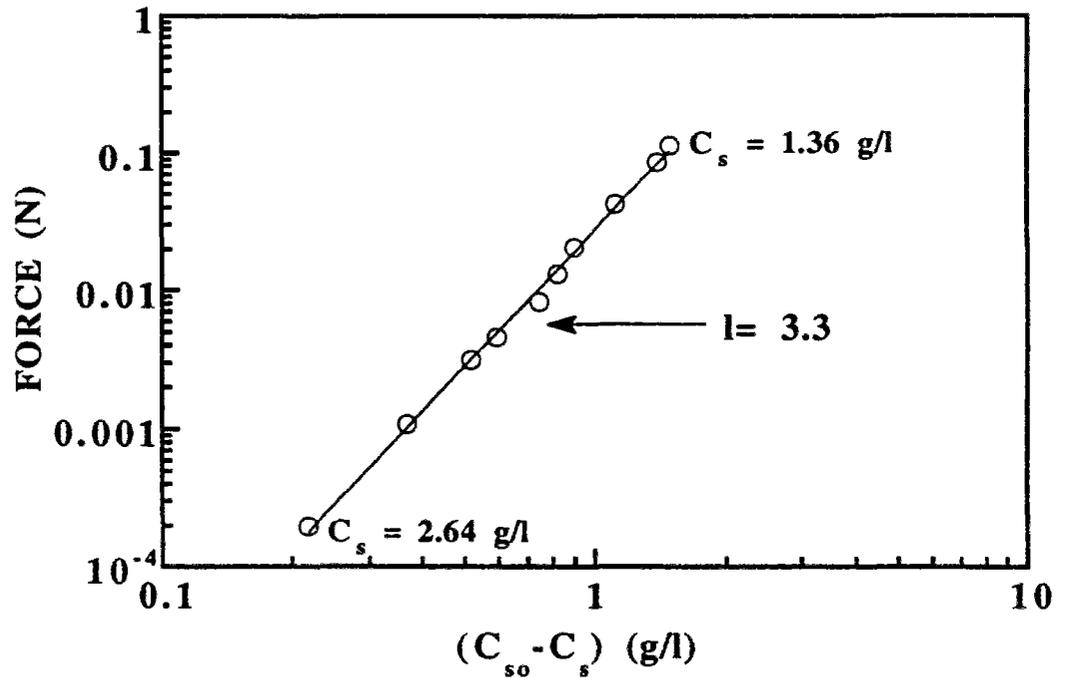


Figure 28 - a : Représentation logarithmique de la partie compressive du troisième cycle de la caractéristique $F(C_{so} - C_s)$ de l'empilement de hauteur $H_o \cong 21$ mm; $n \cong 6\,000$.

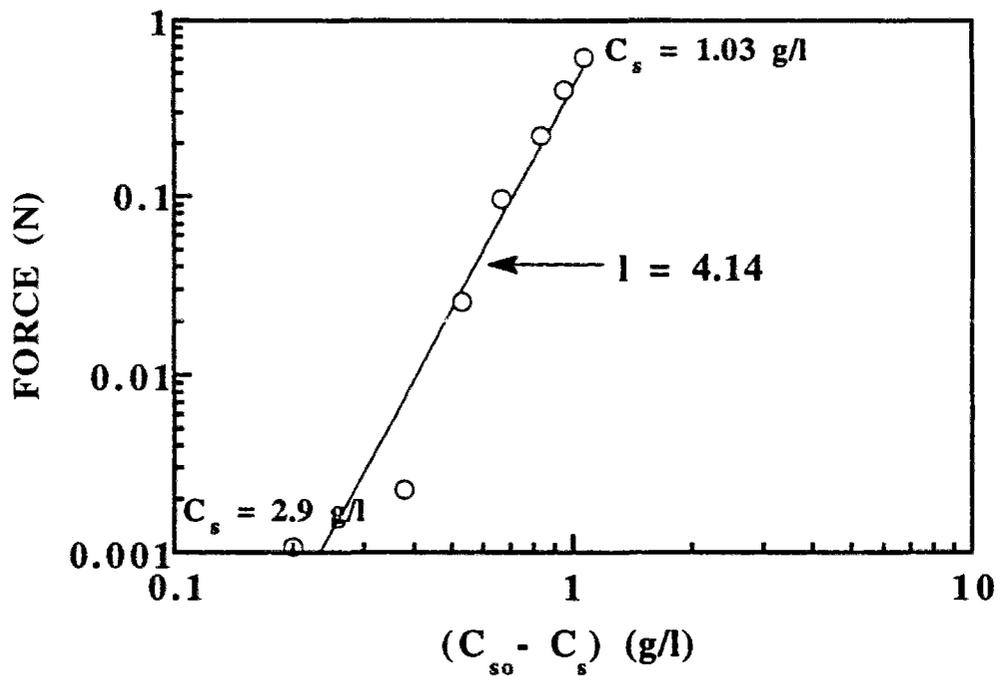


Figure 29-a : Représentation en échelle log-log de la partie compressive de la caractéristique $F(C_{so} - C_s)$ pour l'empilement de hauteur $H_o \cong 41$ mm; $n \cong 20\,000$.

être décrite par une loi de puissance d'exposant $l \cong 4$ sur la gamme de concentration :
1.03 g/l - 1.9 g/l.

Les valeurs de C_{s0} données plus haut sont connues avec une précision de l'ordre de 3%, néanmoins cette erreur induit une plus grande incertitude sur la valeur de l'exposant l : $\Delta l / l \cong 16\%$.

Dans l'ajustement des courbes $F = F_0 (C_{s0} - C_s)^l$, quelques points proches du seuil C_{s0} ne sont pas pris en compte. Ces points expérimentaux ne sont pas en nombre suffisant pour pouvoir déterminer s'il existe un comportement différent du système au voisinage de C_{s0} .

Afin d'interpréter les résultats obtenus, il est nécessaire de préciser quelle peut être, pour ce type de sollicitation isotrope, la nature de la déformation imposée au système. Nous choisissons de définir la déformation globale ε_g par rapport à un état du système non contraint, comme cela a été fait pour les expériences de compression oedométrique. ε_g est alors donnée par :

$$\varepsilon_g = \frac{V_{\acute{e}q}(C_s) - V_{\acute{e}q}(C_{s0})}{V_{\acute{e}q}(C_s)} \quad (2.2)$$

où $V_{\acute{e}q}(C_s)$ désigne le volume de l'empilement et du solvant interstitiel dans le cas où les particules sont gonflées à l'équilibre à une salinité C_s . $V_{\acute{e}q}(C_{s0})$ se définit de la même façon et correspond également au volume total de la cellule mesure, V . Si $Q_{\acute{e}q}(C_s)$ est le taux de gonflement à l'équilibre de la particule pour une salinité C_s , on a :

$$V_{\acute{e}q}(C_s) = \frac{nV_s Q_{\acute{e}q}(C_s)}{\eta} \quad (2.3)$$

$$V_{\text{éq}}(C_{s0}) = \frac{nV_s Q_{\text{éq}}(C_{s0})}{\eta_0} = V \quad (2.4)$$

où n est le nombre de particules et V_s le volume de la particule sèche, et où η et η_0 sont les compacités de l'empilement à l'équilibre de gonflement aux salinités C_s et C_{s0} respectivement.

Cette expérience de compression peut en effet être considérée comme étant le résultat d'un ensemble de compressions isotropes d'empilements fabriqués dans les mêmes conditions à différentes salinités, puis comprimés jusqu'à occuper le volume V . On peut alors supposer que la compacité dans l'état de référence non contraint est indépendante de la salinité : $\eta = \eta_0$. D'où :

$$\varepsilon_s = 1 - \frac{Q_{\text{éq}}(C_{s0})}{Q_{\text{éq}}(C_s)} \quad (2.5)$$

Dans la gamme de concentration en sel où ont été effectuées les mesures ($1 \text{ g/l} < C_s < 3 \text{ g/l}$), on peut considérer que $Q_{\text{éq}}$ varie linéairement avec C_s :

$$Q_{\text{éq}}(C_s) = A (C_s - C_{s0}) + Q_{\text{éq}}(C_{s0}) \quad (2.6)$$

dans ces conditions on a :

$$\varepsilon_s = \frac{1}{1 + \frac{Q_{\text{éq}}(C_{s0})}{A(C_s - C_{s0})}} \quad (2.7)$$

Nous reportons sur les tableaux 1 et 2 les valeurs de $Q_{\text{éq}}$ et de ε_g calculées d'après (2.6) et (2.7) en fonction de C_s pour la partie compressive du 3^{ème} et 1^{er} cycle des

empilements de la figure 28 et 29 respectivement. Pour des valeurs de $(C_{so} - C_s)$ inférieures à 0.52 g/l, l'expression de ϵ_g peut être linéarisée :

$$\epsilon_g \approx \frac{A}{Q_{\epsilon_g}(C_{so})} (C_s - C_{so}) \quad (2.8)$$

Dans la définition de ϵ_g , on ignore les phénomènes de restructurations dans l'empilement dus au gonflement des particules. Par conséquent on peut raisonnablement penser que les valeurs de ϵ_g données par (2.7) sont surestimées, et ceci d'autant plus qu'on s'éloigne du seuil de rigidité C_{so} . Les déformations à partir desquelles on observe un comportement non linéaire ($\epsilon_g > 5\%$) sont comparables à celles à partir desquelles apparaît un régime consolidé dans les expériences de compression oedométrique. A cause de l'incertitude sur la détermination de C_s , et du fait que la force mesurée est la force relaxée, comme c'est le cas dans les cycles quasi-statiques (cf chapitre 1), nous n'avons pas pu mettre en évidence le régime de consolidation dans la caractéristique $F(C_{so} - C_s)$. Pour les mêmes raisons, et à cause des limites de sensibilité de notre capteur de force, nous n'avons également pas pu déceler de comportement critique du système au voisinage de C_{so} .

Afin de comparer les résultats obtenus dans le régime consolidé dans les expériences de compression isotrope et oedométrique, nous écrivons à présent la relation liant la force à la déformation:

$$F = k_1 \epsilon_g^m \quad (2.9)$$

k_1 désigne ici un module élastique local.

Localement, les particules empêchées de gonfler subissent une déformation à volume constant, et le module local qui intervient ici, k_1 , est donc le module élastique au sens où il a été défini dans la première partie ($k_1 \equiv \mu_e$). L'origine de la déformation est la pression

osmotique dans les billes qui provoque leur gonflement. Ceci induit des réorganisations dans l'empilement, et au bout d'un certain moment, une augmentation des contacts transmettant des forces entre les particules. k_1 , à priori, varie avec la taille des particules et la salinité. Nous avons effectué des mesures de module élastique μ_e sur des gels monolithiques à l'équilibre de gonflement pour différentes concentrations en sel. Les résultats obtenus montrent que $\mu_{\text{éq}}(C_s)$ ne varie pas avec la salinité de la solution. En remplaçant dans la relation (2.9) la déformation par sa valeur linéarisée (2.8) on trouve que :

$$F \approx \mu_e (C_{s0} - C_s)^m \quad (2.10)$$

on en déduit alors que $m = 1$.

Le comportement observé est le même sur toute la gamme de salinité. Ceci indique que la relation (2.8) est vérifiée dans toutes nos expériences. La variation de la déformation imposée avec la salinité est linéaire, mais elle est inférieure à celle donnée par notre modèle rustique quand on s'éloigne du seuil de rigidité C_{s0} .

Pour les deux empilements construits dans la petite cellule ($n \cong 20\ 000$ et $n \cong 6\ 000$) l'exposant gouvernant le comportement dans le régime consolidé est respectivement égal à 3 et 3.3. Ces deux valeurs sont inférieures à celle obtenue pour l'empilement construit dans la grande cellule, où $m \cong 4$. Nous en déduisons qu'il existe dans le cas d'une sollicitation isotrope un effet de taille important qui n'est pas observé dans le cas où l'empilement est soumis à une compression oedométrique. Il faudrait effectuer des expériences avec des échantillons plus grands ($n > 20\ 000$) pour voir si l'exposant obtenu pour $n \cong 20\ 000$ ($m \cong 4$) correspond à une valeur stabilisée. Néanmoins il est d'ores et déjà très différent de celui trouvé en compression oedométrique. Ceci s'interprète de la façon suivante : pour un même incrément de la déformation imposée, le nombre de contacts

mécaniques dans un empilement augmente plus rapidement lorsque celui-ci est soumis à une compression isotrope, que s'il est comprimé de façon oedométrique.

C_s (g/l)	2.795	2.643	2.492	2.341	2.266	2.115	2.039	1.964	1.737	1.454	1.359
$Q_{\text{éq}}$	109.6	113.0	116.4	119.8	121.5	124.9	126.6	128.3	133.4	139.8	141.9
ε_g (%)	1.34	4.32	7.10	9.73	11.0	13.4	14.5	15.7	18.9	22.6	23.8

Tableau 1 : Concentrations en sel, taux de gonflement à l'équilibre et déformations globales pour un empilement de hauteur $H_o \cong 21$ mm; $n \cong 6\ 000$.

C_s (g/l)	1.900	1.722	1.571	1.435	1.269	1.148	1.027
Q_{eq}	129.8	133.8	137.2	140.2	143.9	146.7	149.4
ε_g (%)	3.41	6.25	8.53	10.50	12.78	14.38	15.91

Tableau 2 : Concentrations en sel, taux de gonflement à l'équilibre et déformations globales pour un empilement de hauteur $H_o \cong 41$ mm; $n \cong 20\ 000$.

CONCLUSION

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés mécaniques d'empilements désordonnés de billes de gel. Cette étude a été précédée par celle du système physico-chimique constituant les billes. Notre principale contribution à l'étude du matériau gel a été la mise au point d'un nouveau dispositif de mesure directe de la pression osmotique Π dans les gels. Les premières mesures effectuées sur des gels monolithiques d'acide polyacrylique partiellement neutralisés ont donné des résultats tout à fait satisfaisants. Π varie linéairement en fonction de la concentration en contre-ions en-dessous du seuil de condensation, ce qui est en bon accord avec les modèles théoriques existants. De plus les valeurs mesurées sont comparables à celles obtenues pour le module de compressibilité osmotique par diffusion de la lumière sur le même système physico-chimique.

On peut par conséquent envisager d'exploiter ce dispositif pour étudier sur les mêmes gels la variation de la pression osmotique en fonction de la concentration en monomères à salinité donnée. En outre, notre appareil de mesure peut être facilement adapté à l'étude de la pression osmotique dans des solutions colloïdales. Ces mesures, bien que longues, permettent d'accéder directement à l'équation d'état d'un système physico-chimique.

L'étude des propriétés mécaniques, sous compression oedométrique, d'empilements polydisperses de billes de gel plongées dans une solution saline, a mis en évidence un comportement non linéaire qui se stabilise très rapidement. Ce comportement peut être décrit par morceaux par une loi de puissance sur toute la gamme de déformations imposées : $F = F_0 \varepsilon^m$. En fonction de la déformation, trois régimes apparaissent. Aux faibles déformations apparaît un régime de consolidation dans lequel l'empilement est le siège d'importantes réorganisations dues aux rotations locales et glissements des particules. Le comportement est alors gouverné par un exposant m_1 comparable à l'exposant de Hertz : $m_1 \cong 1.6$. Aux plus grandes déformations, le nombre de contacts augmente avec la déformation. On se trouve alors dans un régime consolidé qui est décrit par un exposant supérieur à l'exposant de Hertz et qui s'étend sur une gamme de déformations variant de 5% à 20% : $m_2 \cong 2.5$. Notons que cette valeur est comparable à celle obtenue par Travers pour un

empilement désordonné de cylindres dans le même régime. Enfin, apparaît un régime dans lequel le comportement de l'empilement est fortement non linéaire : $m_3 \cong 3.5$; tous les contacts entre particules sont établis et le comportement est dominé par la contribution des particules fortement déformées. La valeur de m_3 est comparable à celle qui gouverne le comportement sous compression uniaxiale d'une bille pour des déformations supérieures à 40%. Pour des déformations plus faibles le comportement d'une particule est de type Hertz.

L'étude des effets de taille et des parois planes de la cellule de mesure a montré que le comportement global de l'empilement est indépendant du nombre de particules quand celui-ci est supérieur à 10 000, et de la hauteur de l'empilement lorsqu'il est constitué d'un nombre de couches voisin de 5.

Des expériences de relaxation des contraintes dans l'empilement nous ont permis d'identifier les principales sources de dissipation d'énergie dans le système lors des cycles de compression. Celle-ci est principalement due à la dissipation visqueuse dans les particules sans échange de solvant.

Lorsque l'on plonge les billes de gel, préalablement gonflées dans l'eau salée, dans un liquide hydrophobe (ici une huile silicone) le contact est adhésif. Pour une même déformation extérieure imposée, la surface de contact des particules est alors plus grande, et les particules plus déformées que dans l'eau salée. Par conséquent le volume d'un empilement plongé dans l'huile est de 6% fois inférieur au volume qu'il occuperait dans une solution saline. Le comportement mécanique du système est similaire à celui observé dans l'eau salée, à l'exception du régime des grandes déformations pour lequel l'exposant est plus élevé : $m'_3 \cong 4.5$. L'effet du caractère adhésif du contact aux petites déformations n'a pas pu être mis en évidence, et ceci à cause de la trop faible sensibilité du capteur de force.

Sous l'action d'une compression isotrope appliquée à l'empilement, contraint à occuper un volume constant, par variation de la taille des particules obtenue en faisant varier la salinité de la solution extérieure, le comportement de l'empilement est encore non linéaire. La caractéristique donnant la variation de la force en fonction du paramètre de contrôle peut être

décrite par une loi de puissance sur presque toute la gamme de salinité étudiée : $F = F_0 (C_{so} - C_s)^l$, où C_{so} désigne le seuil de rigidité à partir duquel on mesure une force non nulle. En reliant le paramètre de contrôle de l'expérience ($C_{so} - C_s$) à une déformation globale de l'empilement ϵ qui est ici calculée à partir d'un modèle simple, on trouve, d'une part que la gamme de déformations sur laquelle a été observé ce comportement est comprise entre 5% et 20%, et d'autre part que la variation de la force en fonction de la déformation est une loi de puissance de même exposant l : $F \sim \epsilon^l$: ($l > 3$). L'exposant l étant supérieur à l'exposant de Hertz, on peut considérer que le comportement non linéaire observé s'apparente à un régime consolidé. Le comportement de l'empilement sous compression isotrope est donc décrit par un exposant supérieur à celui obtenu dans le même régime dans les expériences de compression oedométrique. En outre, il semblerait que, sous compression isotrope, il existe un effet de taille plus important sur le comportement global que celui observé dans le cas de la compression oedométrique. Ce résultat demande à être vérifié par une étude systématique.

Pour des déformations inférieures à 5%, nous n'avons pas pu mettre en évidence un comportement critique au voisinage du seuil de rigidité, et ceci principalement à cause de la trop faible sensibilité de nos capteurs de mesure de la force et du paramètre de contrôle. Il serait intéressant d'améliorer la sensibilité de la mesure afin de tenter de mieux approcher l'étude du comportement de l'empilement au voisinage du seuil de rigidité.

Nous pouvons en outre envisager divers prolongements à notre étude :

- la visualisation de ce qui se passe au coeur de l'empilement est difficile, car les indices optiques des particules et de la solution sont très voisins. Il serait par conséquent intéressant d'observer les mécanismes des réarrangements et de déterminer leur amplitude, ainsi que la déformation locale des particules lors d'une expérience de compression d'un plan de billes contenant des particules tests colorées.

- On peut également étudier le comportement de mélanges de billes molles (gel) et de billes dures de même densité, en fonction de la fraction d'un type de particules par rapport à

l'autre. On devrait alors pouvoir déterminer le seuil de rigidité qui correspond à l'apparition dans l'empilement d'un amas constitué de sphères dures capable de supporter des déformations imposées.

- Enfin, nos expériences ont montré que, dans des empilements de billes gonflées puis "égouttées" dans la cellule poreuse, les ménisques de liquide qui subsistent entre les particules sont à l'origine de forces capillaires, dont l'effet global est de comprimer fortement l'empilement (la contraction observée est de 20 % dans nos systèmes). Il serait intéressant de regarder comment évolue cette contraction en fonction de la taille des particules, de la polydispersité du système et de la mouillabilité des particules par le liquide dans lequel elles ont baigné préalablement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 2

- 1 - Guyon E., Roux S., Hansen A., Bideau D., Troadec J.P., Crapo H.,
Rep. Prog. Phys. **53** 373-419 (1990).
- 2 - Feng S., Sen P. N., Phys. Rev. Lett. **52** 216 (1984).
- 3 - Roux S., Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1990).
- 4 - Kantor Y., Webman I., Phys. Rev. Lett. **52** 1891 (1984).
- 5 - Lovasz L., Yemini Y., SIAM J., Algebraic and desreate Methods **3** 91 (1982).
- 6 - Day A .R, Tremblay R. R., Tremblay A.M.S., Phys. Rev. Lett. **56** 2501 (1986).
- 7 - Lemieux M.A., Breton P., Tremblay A.M.S., J. Phys. Lett. **46** L1-7 (1985).
- 8 - Hansen A., Roux S., J. Stat. Phys. **53** 759 (1988).
- 9 - Roux S., Stauffer D., Herrmann H.J., J. Physique **48** 341-345 (1987).
- 10 - Biarez J., Thèse d'Etat, Grenoble (1962).
- 11 - Dantu P., Annales des Ponts et chaussées **IV** (1967).
- 12 - Dantu P., Géotechniques **18**, 1, 50 (1968).
- 13 - Weber J., Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées, n° **20** (1966).
- 14 - Travers T., Thèse, Rennes (1988).
- 15 - Roux S., Stauffer D., Hermann H.J., J. Physique **48** 347-351 (1987).
- 16 - Hermann H.J Stauffer D., Roux S., Europhys. Lett. **4** 1227-1232 (1987).
- 17 - Ito Y., Kuno H., Powder Technology **20** 127-131 (1978).
- 18 - Dantu P., Annales des Ponts et Chaussées **V** (1967).
- 19- Giraud G., Thèse d'Etat, Marseille (1980).
- 20- Ben Aïm R., Thèse d'Etat, Nancy (1970).
- 21 - Landau L. D., Lifshitz E. M., "Théorie de l'élasticité", Editions MIR Moscou (1967).
- 22- Mindlin R.D., Proc. 2nd US Nat. Congr. Appl. Mech., Ann Arbor, Michigan 13-8
(1954).
- 23 - Candau S.J., Peters A., Schosseler F., in Polymers for Advanced Structures,
VCH Publishers (1987).
- 24 - Schosseler F., Mallo P., Crétenot C., Candau S., Journal of Dispersion Science and
Technology, **321** (1987).

- 25 - Bideau D., Thèse d'Etat, Rennes (1983).
- 26 - Oger L., Thèse d'Etat, Rennes (1987).
- 27 - Ammi M., Thèse, Rennes (1987).
- 28 - Grosshans D., Thèse, Strasbourg (1993).
- 29 - Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., Proc. R. Soc. London, Série A 324
301-313 (1971).
- 30 - Maugis D, Barquins M., in "Adhesion and Adsorption of Polymers"
Edited by Lieng Huang Lee, Polymer-Science and Technology, volume 12 A Part A,
Plenum Press, New York (1980).
- 31 - Israelachvili J., "Intermolecular & Surface Forces" Academic Press, 2ème édition
(1991).
- 32 - Schloesser-Becker C., Thèse, Strasbourg (1991).

ANNEXE 1

METHODE DE MESURE DU MODULE ELASTIQUE

La figure 1 montre le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des modules élastiques des gels d'acide polyacrylique. Le gel est placé sur un plateau horizontal qui peut être déplacé dans la direction verticale vers le piston, grâce à une vis micrométrique. Le piston est solidaire d'une balance à contre réaction électromagnétique, qui sert de capteur de force. Sur le plateau de la balance est placée une tare.

On déplace le gel jusqu'à ce qu'il vienne en contact avec le piston. On repère alors la position de la vis micrométrique, z_0 , à partir de laquelle on mesure une force non nulle. Celle-ci correspond à une variation de masse sur la balance. Ensuite, en imposant au gel des déplacements Δz d'amplitude 130 μm environ, on le déforme uniaxialement, et on mesure la force correspondante, qui se stabilise rapidement.

Les dimensions initiales du gel, hauteur H_0 et surface S_0 , sont mesurées avant le début de l'expérience. Connaissant le déplacement $\Delta z = z_0 - z$, lu sur la vis micrométrique, on détermine la hauteur du gel comprimé, H . La déformation λ du gel est alors égale à :

$$\lambda = \lambda_z = \frac{H_0 - (z_0 - z)}{H_0}$$

On dispose ainsi pour chaque gel d'un ensemble de données de force F en fonction de la dilatation linéique λ . Cette dernière est comprise entre 1 et 0.5 pour tous les gels.

Sur la figure 2 sont représentées les variations de F/S_0 en fonction de $(\lambda - \lambda^{-2})$ pour un gel dans les conditions de préparation et à l'état gonflé. La pente de la droite obtenue est le module élastique μ_e du gel.

Pour respecter la condition d'incompressibilité du gel pendant la déformation, la durée d'une mesure (15 mn au maximum) est choisie de façon à éviter un dégonflement significatif

du gel. La légère diminution de la masse du gel après la mesure est à prendre en compte dans la détermination de l'incertitude sur la valeur de H . Les incertitudes sur H_0 et S_0 proviennent des incertitudes sur les dimensions des cellules de synthèse. Dans toutes les expériences, $\Delta\mu_e/\mu_e$ est inférieure à 7%.

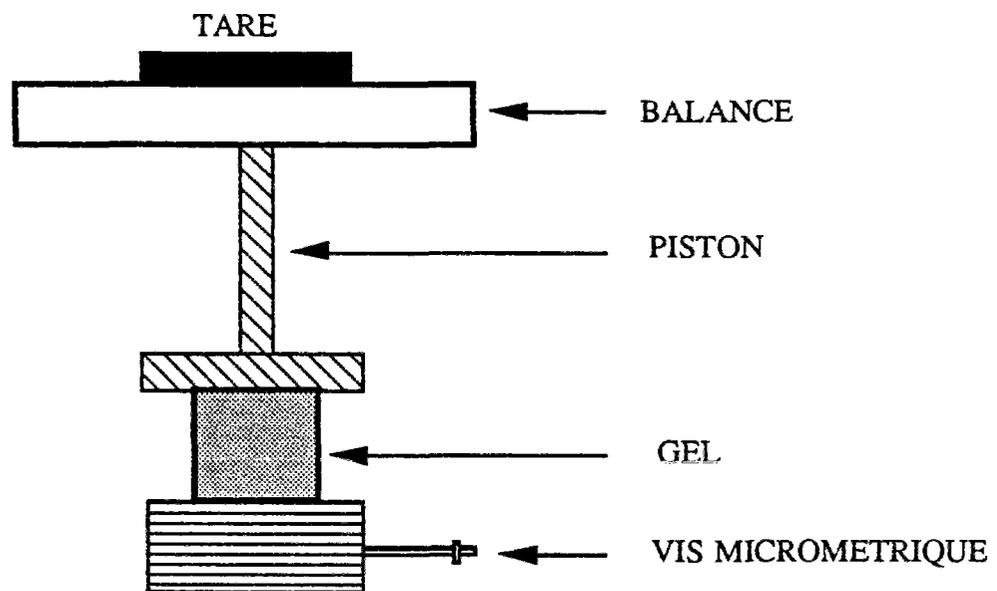


Figure 1 : Dispositif de mesure du module de cisaillement dans les gels.

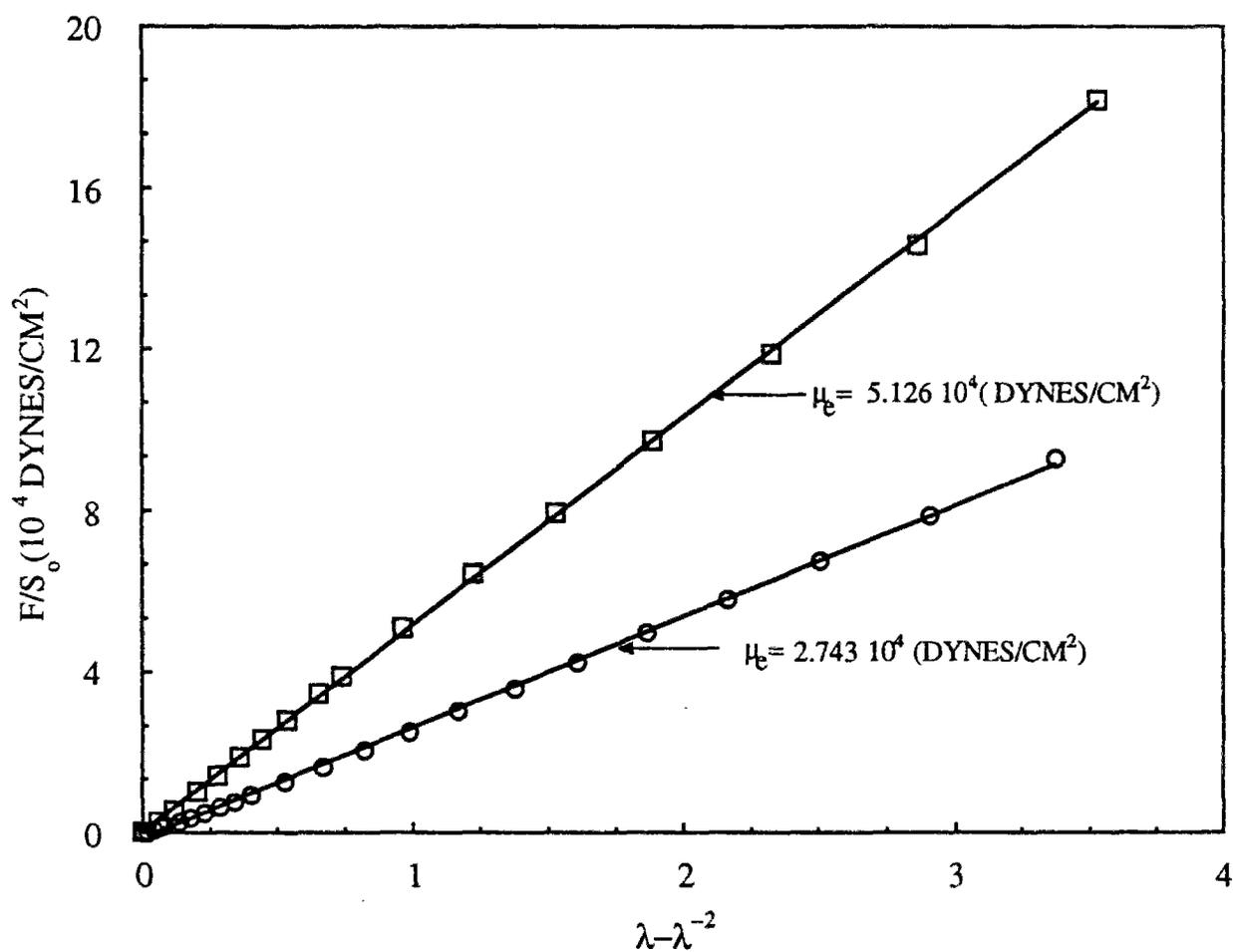


Figure 2 : Variation de la force par unité de surface initiale du gel en fonction de la quantité $\lambda - \lambda^{-2}$. $\phi_0 = 1.44$ M, $\alpha_t = 0.2$, $r = 0.7$ %.(\square): gel dans les conditions de préparation.(\circ): le même gel à l'état gonflé, $\phi = 0.52$ M.

RESUMES ET MOTS CLES

Résumé en français:

Notre principale contribution à l'étude du matériau gel a été la mise au point d'un dispositif original de mesure directe de la pression osmotique dans les gels. Des expériences effectuées sur des gels cylindriques d'acide polyacrylique partiellement ionisés ont montré que la pression osmotique varie linéairement avec la concentration en contre ions en-dessous du seuil de condensation. Ce résultat est conforme aux théories existantes.

Le comportement, sous compression oedométrique, d'empilements lâches de billes de gel gonflées dans une solution de salinité donnée est non linéaire, et la caractéristique force-déformation peut être décrite par morceaux par une loi de puissance. Celle-ci présente trois régimes : un régime de consolidation décrit par un exposant de l'ordre de 1.6, comparable à l'exposant donné par la loi de Hertz. Dans le régime consolidé, le nombre de contacts augmente avec la déformation. Le comportement est alors gouverné par un exposant de l'ordre de 2.5, plus grand que l'exposant de Hertz. Enfin, apparaît un comportement fortement non linéaire décrit par un exposant de l'ordre de 3.5 : tous les contacts sont établis et le comportement est dominé par la contribution des particules fortement déformées. Lors des cycles de compression, l'hystérésis est principalement due à la dissipation visqueuse dans les billes sans expulsion de solvant. Sous compression isotrope générée au sein de l'empilement, contraint à occuper un volume constant, par variation de la taille des particules obtenue en faisant varier la salinité de la solution, le comportement de l'empilement est encore non linéaire avec le paramètre de contrôle de l'expérience. Le comportement observé s'apparente à un régime consolidé, décrit par un exposant supérieur à celui obtenu dans le même régime en compression oedométrique.

Mots - clés :

Polyélectrolytes - Gel - Pression osmotique - Empilements - Propriétés mécaniques - Physique statistique.

Résumé en Anglais:

The presentation of a new experimental apparatus to measure directly the osmotic pressure in gels is done. Experiences performed on cylindrical poly(acrylic acid) gels show that the osmotic pressure varies linearly with the concentration of counter-ions below the condensation threshold.

The behaviour of disordered loose packings of spheres of gel swollen at constant salinity and submitted to an oedometric compression is non-linear. The force-deformation characteristic presents three regimes which can be described by a power law : the consolidation regime is governed by an exponent close to the Hertz exponent : $m_1 \cong 1.6$. In the consolidated regime, the number of contacts increases with the deformation; the exponent m_2 which describes the behaviour is then greater than m_1 : $m_2 \cong 2.5$. Finally, for large deformations, a strongly non-linear behaviour appears where all the contacts between particles are established and where the behaviour is dominated by the contribution of the particles which are greatly deformed : $m_3 \cong 3.5$. The hysteresis present in the system is mainly due to the viscous dissipation in the particles without expulsion of the solvent. Considering the isotropic compression induced in the packing of spheres by varying the salinity of the solution, the behaviour of the packing is again non-linear with the free parameter (salinity). The observed behaviour is the consolidate one and is governed by an exponent greater than that governs the behaviour of the packing in the same regime when it is submitted to an oedometric compression.

Key - words :

Polyelectrolyte - Gel - Osmotic pressure - Pillings - Mechanical properties - Statistical physics.