

Stage de recherche expérimentale  
DEA de physique théorique  
du 17 février au 1<sup>er</sup> mars 2004.

Thierry MORA  
sous la direction d'Arezki BOUDAUD

**Morphogénèses de gels  
gonflant dans l'eau**



Groupe morphogénèse  
*Laboratoire de physique statistique*  
*Département de physique de l'École normale supérieure*  
*23, rue Lohmond — 75231 Paris Cedex 05*



## Table des matières

|          |                                                                                              |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction aux gels</b>                                                                 | <b>5</b>  |
| 1.1      | Structure et préparation du gel . . . . .                                                    | 5         |
| 1.2      | Propriétés des gels . . . . .                                                                | 6         |
| 1.3      | Une première expérience : les instabilités de surface d'un gel gonflant dans l'eau . . . . . | 7         |
| <b>2</b> | <b>Gonflement d'une plaque de gel fortement contrainte sur un bord</b>                       | <b>8</b>  |
| 2.1      | Des rubans . . . . .                                                                         | 8         |
| 2.2      | Des rondelles . . . . .                                                                      | 13        |
| <b>3</b> | <b>Gonflement d'une plaque mince de gel faiblement contrainte sur l'une de ses surfaces</b>  | <b>16</b> |
| <b>4</b> | <b>Conclusion</b>                                                                            | <b>18</b> |

## Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Arezki Boudaoud pour avoir accepté de me prendre comme stagiaire. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir laissé le privilège de choisir mon sujet parmi les trois qu'il m'avait proposés.

Je voudrais aussi remercier tous ceux qui ont rendu ce stage plus agréable : Yves Couder pour m'avoir accueilli au sein du groupe, Laurent Quartier pour son indispensable aide, Pascal Hersen pour son café, et José pour ses pansements.

# 1 Introduction aux gels

Un gel peut être simplement décrit par un réseau polymérique croisé immergé dans l'eau. Quand les conditions extérieures sont modifiées, les gels subissent une transition de phase en volume : l'augmentation de la température ou de la concentration en acétone dans le solvant ont pour effet de rétrécir le gel [1], et ce de manière réversible. Il a été montré que le degré d'ionisation du gel est crucial dans ce phénomène : un gel ionisé peut connaître un changement de volume par un facteur de l'ordre du millier [2].

En pratique, un gel synthétisé à température ambiante et plongé dans l'eau gonfle en absorbant de l'eau. Dans la suite de ce rapport, nous ne nous intéresserons pas à la variation des conditions extérieures (concentration en acétone, température), mais nous concentrerons notre attention sur le phénomène de gonflage une fois le gel plongé dans l'eau. L'intérêt des gels réside pour nous dans la variété de leurs propriétés élastiques et de croissance, variables à l'envi par l'ajustement des proportions chimiques intervenant dans leur préparation. Ils permettent ainsi d'étudier de manière assez générique les phénomènes de morphogénèse dans les matériaux élastiques soumis à un accroissement.

Si le gonflement était parfaitement uniforme (c'est-à-dire le même partout dans le gel à un instant donné), la dilatation serait isotrope et régulière, et on n'observerait rien de spécial. Or ce n'est pas le cas en général. Quand un gel et un solvant sont mis en présence, ils diffusent l'un dans l'autre sous l'influence de la pression osmotique. Ainsi, les parties du gel les plus au contact avec l'eau gonflent *avant* les autres. Du fait de cette différence transitoire entre les taux de gonflement, le gel présente des instabilités de surface qui se manifestent par l'apparition de motifs périodiques sur la surface du gel [3]. En principe le gel reprend sa forme initiale en régime stationnaire, sauf quand il est soumis à des contraintes géométriques qui contrarient localement le gonflement. Ce sont ces idées qui ont guidé nos recherches au cours de ce stage.

## 1.1 Structure et préparation du gel

Dans toutes nos expériences nous avons synthétisé des gels de polyacrylamide, constitués majoritairement par une chaîne de molécules d'acrylamide (AA) bifonctionnelles, bouclée à elle-même par des molécules de N,N'-méthylènebisacrylamide tétrafonctionnelles (BISAA). Cette chaîne croisée forme ainsi un réseau d'autant plus dense que la proportion relative de BISAA est grande. Il est possible d'ajouter des ions acrylate dans la structure, ce qui favorise le gonflement.

Nous avons préparé nos gels conformément aux indications données dans les articles de référence sur le sujet, notamment [1, 2, 4]. Nous disposons de deux solutions d'acrylamide déjà préparées, concentrées à 40%, avec des proportions BISAA : AA de respectivement 1 : 19 et 1 : 37,5. On place l'une de ces solutions dans une éprouvette graduée, on y ajoute éventuellement de l'acrylate de sodium (SA, préparé à partir de bicarbonate de sodium et d'acide acrylamique pur) si on désire obtenir un gel ionique, et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On utilise du N,N,N',N'-tetraméthylènediamine (TEMED) pour catalyser la réaction, et du persulfate d'ammonium (AP) pour l'initialiser. Les détails de la chaîne de réactions sont donnés dans [5]. Nous avons préparé différents types de gels, dont nous donnons le détail des proportions dans le tableau 1.

Nous avons utilisé différentes quantités d'AP et de TEMED suivant les préparations. En

| Description         | [Acrylamide]<br>(mmol.L <sup>-1</sup> ) | BISAA : AA | [SA]<br>(mmol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-----------------------------------------|------------|---------------------------------|
| Gel gonflant (0)    | 1440                                    | 1 : 37,5   | 200                             |
| Mou (I)             | 720                                     | 1 : 37,5   | 0                               |
| Dur (II)            | 2880                                    | 1 : 19     | 0                               |
| Mou gonflant (IIIa) | 720                                     | 1 : 37,5   | 46                              |
| Mou gonflant (IIIb) | 720                                     | 1 : 37,5   | 183                             |
| Dur gonflant (IV)   | 1202                                    | 1 : 19     | 229                             |

TAB. 1 – Table de composition des gels utilisés.

effet, plus le gel est dilué, plus ces quantités doivent être introduites en quantité importante. En général, une fois l’initiateur introduit, la solution gélifie en moins d’une minute (dans la plupart des références, les temps de gélification sont plutôt de l’ordre de la demi-heure).

Dans certains cas, nous avons eu recours à un colorant, le bleu de bromothymol, pour identifier certaines parties du gel. Malheureusement, comme le colorant diffuse dans l’eau lors du gonflement, son utilité s’est avérée limitée. Nous avons également essayé d’introduire de la poussière de cuivre ou d’argent dans la solution avant la gélification, mais celle-ci a l’inconvénient de détruire la structure du gel, le transformant en une pâte molle.

## 1.2 Propriétés des gels

Les proportions utilisées et présentées dans le tableau 1 ont été choisies à dessein afin d’obtenir des propriétés extrêmes, dont nous verrons l’utilité dans les sections suivantes. Plus la solution est concentrée, ou, à concentrations égales, plus la proportion relative de BISAA est importante, plus le gel est « dur », c’est-à-dire plus son module d’élasticité  $E$  est grand. Par ailleurs, plus la solution est concentrée en acrylate de sodium (SA), plus le gel gonfle une fois plongé dans l’eau. Il faut ajouter à cela que plus le gel est dur, moins il gonflera à concentration égale de SA.

Nous n’avons pas voulu établir de lois générales sur ces corrélations, mais nous avons mesuré le taux de croissance et le module d’élasticité pour chacun de nos échantillons. La table 2 résume nos résultats.

| Type | $\delta l/l$ | $E$ avant<br>(Pa) | $E$ après<br>(Pa) | Méthode(s) |
|------|--------------|-------------------|-------------------|------------|
| I    | 15%          | $5,0 \cdot 10^3$  | -                 | P          |
| II   | 6%           | $3,2 \cdot 10^5$  | -                 | CM         |
| IIIa | 80%          | $5,0 \cdot 10^3$  | $3,2 \cdot 10^3$  | P / P      |
| IV   | 50%          | $4,6 \cdot 10^4$  | $1,7 \cdot 10^4$  | P / C      |

TAB. 2 – Propriétés des gels utilisés : accroissement relatif des longueurs, module élastique  $E$  avant et après gonflement. Les méthodes utilisées pour mesurer le module élastique sont : allongement sous son propre poids (P) ; allongement par application d’une masse (M) ; courbure sous son propre poids (C).

Le taux de croissance est mesuré en comparant la taille d'un gel avant et après immersion prolongée dans l'eau (jusqu'à atteindre l'équilibre, ce qui peut prendre jusqu'à 24h suivant la taille de l'échantillon). Le taux obtenu  $\delta l/l$  correspond à un rapport de *longueurs* et non de volumes.

Le module d'élasticité est mesuré par trois méthodes différentes, que nous allons présenter en détail. Ce module est défini par la pression qu'il faut appliquer à un matériau élastique pour qu'il se déforme de 100% (en fait ceci n'est vrai que pour des petites déformations, auquel cas l'allongement relatif vaut le rapport de la pression au module élastique).

La première méthode consiste à mesurer l'allongement de la bande sous l'effet de son propre poids. Si on appelle  $z$  la composante verticale des coordonnées, on peut décrire la contrainte d'une « couche » de gel sur l'autre par la force  $F(z)$  qui vérifie  $F'(z) = \rho g S$ , où  $\rho$  est la masse volumique du gel (qui est, en gros, celle de l'eau). L'allongement local s'écrit alors  $d\xi = \frac{F(z)}{SE} dz$ . Après intégration on obtient :

$$\xi(l) = \frac{\rho g}{2E} l^2. \quad (1)$$

La deuxième méthode consiste à simplement attacher un poids à une bande de gel (de dimensions typiques  $1 \times 20 \times 200$  mm<sup>3</sup>), et à mesurer l'allongement relatif (c'est-à-dire par rapport à la taille que prend le gel sous l'action de son propre poids). Dans ce cas l'expression de l'allongement  $\xi$  est :

$$\xi(l) = \frac{Mgl}{SE}, \quad (2)$$

où  $M$  représente la masse appliquée,  $g$  est la constante de gravité,  $S$  la surface de la base de la bande (20 mm<sup>2</sup> dans notre cas),  $l$  la longueur du gel (typiquement 200 mm), et  $\xi$  l'allongement.

La troisième méthode consiste à observer la courbure d'une bande de gel sous son propre poids. La bande est encastrée en  $x = 0$ ,  $z = 0$ , horizontalement dans la direction ( $Ox$ ). La forme est décrite par la fonction  $z(x)$ , avec  $z(0) = z'(0) = 0$ . L'équation vérifiée par  $z$  est  $EIz^{(3)} = F$ , où  $I = wh^3/12$  représente le moment d'inertie (avec  $h$  l'épaisseur, et  $w$  la largeur de la bande). On a par ailleurs  $F'(x) = \rho gh w$ . L'intégration donne la valeur  $z(l)$  de la chute verticale pour une bande horizontale de longueur  $l$  :

$$z(l) = \frac{2\rho g}{Eh^2} l^4. \quad (3)$$

Pour ces trois méthodes, on prend des mesures pour différentes valeurs du paramètre  $l$  (ou du paramètre  $M$  pour la première méthode), et on obtient la valeur de  $E$  par régression. Remarquons au passage que les méthodes par allongement sont nettement plus précises que la méthode par courbure.

### 1.3 Une première expérience : les instabilités de surface d'un gel gonflant dans l'eau

Pour vérifier nos méthodes, nous avons voulu dans un premier temps reproduire l'expérience présentée dans [3], qui a depuis été étudiée sous divers aspects (voir par exemple [6, 7, 4]). Dans cette expérience, on prépare un gel ionisé dans une boîte de pétri, et on

l'immerge dans de l'eau. Dans toutes les références à notre disposition, le gel a été lié par covalence au fond de la boîte par un film spécial (Gelbond). Ne disposant pas de ce film, nous nous en sommes passé, ce qui n'a pas eu de conséquences remarquables sur le résultat observé. Pour cette expérience nous avons utilisé un gel de type (0) (voir la table 1).

L'eau diffuse dans le gel par le haut, gonflant d'abord les couches supérieures de la structure. Ces couches supérieures étant par ailleurs sous la contrainte des couches inférieures, leur croissance donne lieu à une instabilité de surface qui se manifeste par l'apparition de motifs quasi-hexagonaux (en forme d'alvéoles) sur la surface du gel. Plus l'eau diffuse dans le gel, plus la taille caractéristique des motifs croît : on estime que cette taille caractéristique correspond à la profondeur de la pénétration de l'eau dans le gel, qui évolue comme la racine carrée du temps [6, 7]. En régime stationnaire, les motifs persistent, avec une longueur d'onde de l'ordre de l'épaisseur de la couche de gel. La figure 1 présente quatre photos de la surface du gel prises à des instants différents. La particularité de ces motifs est qu'ils présentent des lignes de flexion où l'énergie élastique vient se concentrer. Ce phénomène, qui n'a toujours pas trouvé d'explication satisfaisante, a été confirmé dans des expériences utilisant une géométrie à deux dimensions [7] (où on plaque le gel entre deux surfaces de verre afin d'étudier une « tranche » du phénomène).

## 2 Gonflement d'une plaque de gel fortement contrainte sur un bord

Nous passons maintenant à la présentation des résultats originaux obtenus au cours de ce stage. Dans toutes les expériences qui suivent, nous nous sommes intéressés à des géométries particulières mettant en jeu deux types distincts de gel. L'intérêt de cette démarche réside dans l'étude des effets différentiels du gonflement sur des couches aux propriétés différentes et liées chimiquement. Nous avons en effet remarqué que lorsqu'on synthétisait un gel par dessus un autre, les gels se liaient l'un à l'autre par covalence, formant une structure solidaire.

Dans cette section, nous étudions plus particulièrement des structures composées d'une part d'un gel de type (II), et d'autre part d'un gel de type (III) (voir la table 1). Dans l'eau, le gel (III) va gonfler de manière extensive alors que le gel (II) ne va presque pas changer de volume. Comme le gel (III) est lié de manière covalente au gel (II), et que ce dernier est beaucoup plus rigide que lui, il va gonfler sous contrainte. Contrairement à l'expérience décrite dans 1.3, cette contrainte ne correspond pas à un effet transitoire ; c'est donc exclusivement au régime stationnaire que nous nous intéresserons, lorsque chaque partie de la structure a atteint son volume d'équilibre.

### 2.1 Des rubans

Dans cette expérience, nous préparons une cellule constituée de deux plaques de verre séparées par un espace  $h$  variant de un à cinq millimètres. Cet espace est assuré par la présence d'un calque de caoutchouc ou de mylar placé entre les deux plaques. On maintient le tout à l'aide de plusieurs serre-joint. De fines bandes de téflon sont placées sur le contour du calque pour éviter les fuites. L'intérieur des plaques de verre est nettoyé successivement à l'alcool et à l'acétone pour favoriser le mouillage de la solution d'acrylamide. Notons

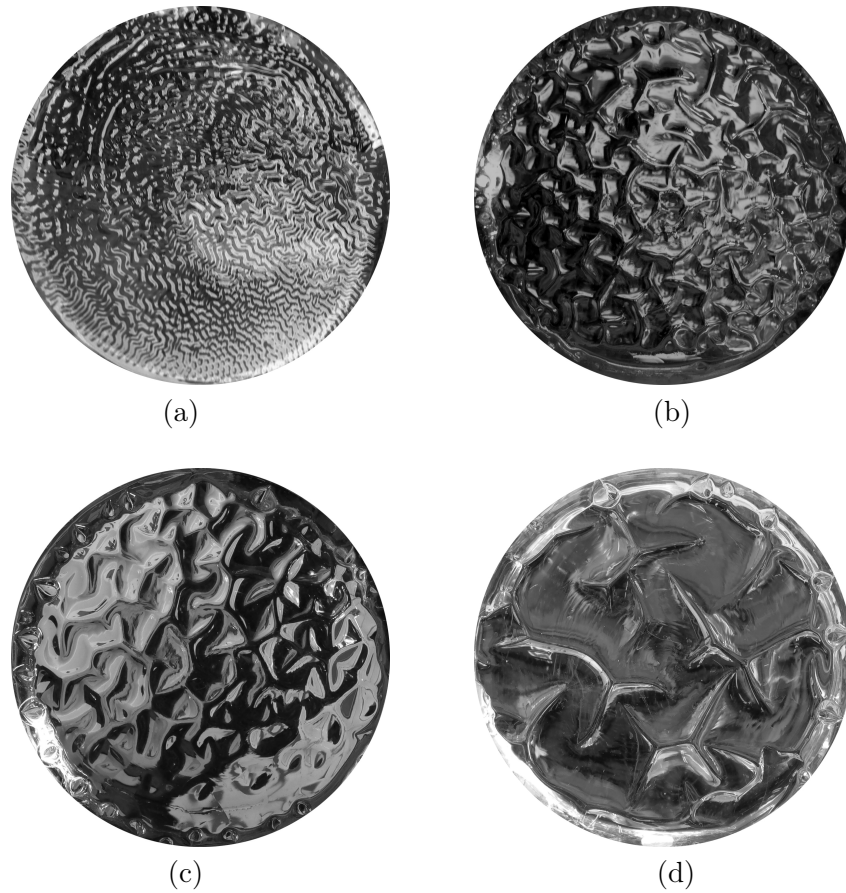


FIG. 1 – Photos de la surface d'un gel gonflant dans l'eau. Les couches supérieures du gel, plus proches de la surface, donc de l'interface avec l'eau, gonflent plus vite que les couches inférieures et se déforment pour faire les motifs observés. On invite le lecteur à se fier à la photo (d) pour ce qui est de l'illusion d'optique qui fait prendre les montagnes pour les vallées et réciproquement. L'ordre des photos (a)  $\rightarrow$  (d) correspond à des temps croissants.

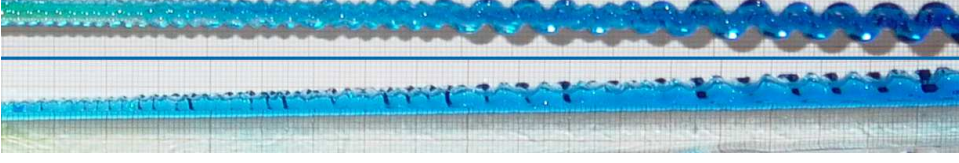


FIG. 2 – Gel bicouche d'épaisseur  $h = 2,25$  mm après gonflement dans l'eau, vu de face et de côté. La couche supérieure du gel (colorée, de composition (IIIa)), gonfle tout en restant liée chimiquement à la partie inférieure du gel (transparente, de composition (II)), qui est beaucoup plus rigide et qui ne gonfle pas. La couche (IIIa) présente une instabilité sinusoïdale dont la longueur d'onde croît avec la largeur  $l$  de la couche.

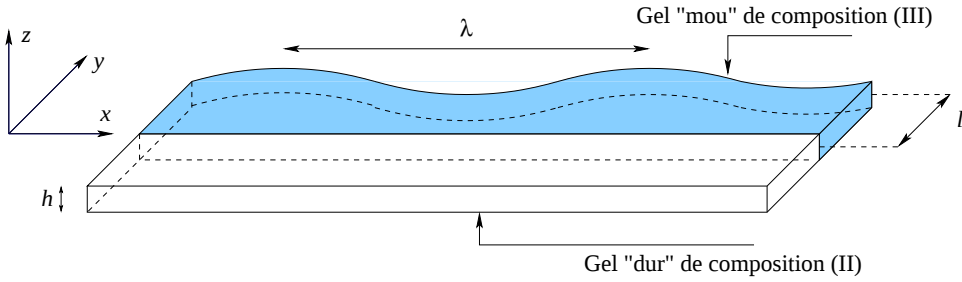
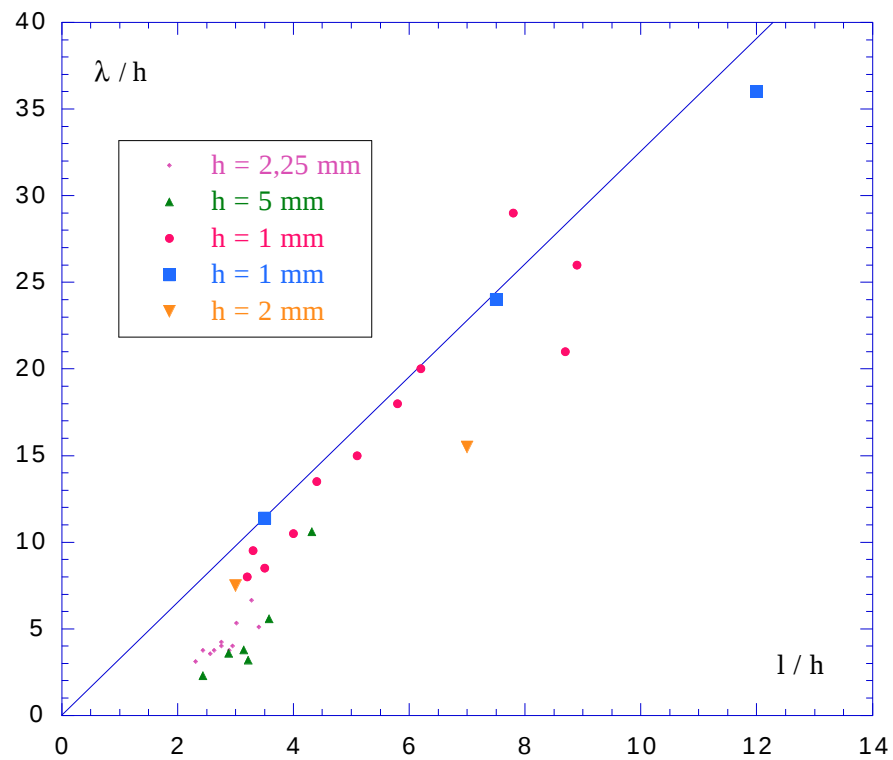


FIG. 3 – Schéma du bicouche.

au passage que c'est à l'aide de ce dispositif que nous avons synthétisé les bandes de gels utilisées pour les mesures du module d'élasticité (section 1.2).

On verse dans un premier temps une solution de composition (III) dans la cellule, sur une hauteur d'environ un centimètre et sur une longueur de l'ordre de 20 centimètres. Une fois que la solution a gélifié, on verse une solution de composition (II) par dessus, sur une hauteur  $l$  variant de un millimètre à quelques centimètres, suivant les cas ( $l$  sera appelé plus tard la *largeur* de la couche molle). L'horizontalité du dispositif assure que la couche de (II) est bien d'épaisseur constante. Toutefois, dans certains cas, on a légèrement incliné la cellule après la gélification de la première couche pour obtenir une deuxième couche d'épaisseur variable (voir e.g. la figure 2). La figure 3 présente un schéma complet de la géométrie utilisée.

On démoule ensuite le gel bicouche, et on le plonge dans l'eau. Après quelques heures, on observe, à partir d'une certaine largeur  $l_c$ , une instabilité sinusoïdale sur la couche molle gonflante (III) de la structure. La longueur d'onde de cette instabilité dépend de manière croissante de la largeur  $l > l_c$  de la couche molle, comme on l'observe sur la figure 2. Nous avons mesuré cette longueur d'onde  $\lambda$  pour différentes valeurs de la largeur  $l$ . La figure 4, qui résume nos résultats, permet d'évaluer le rapport largeur/épaisseur de la transition vers l'instabilité :  $l_c \approx 2h$ . En deçà de cette largeur critique, on observe sur la surface du gel une instabilité dans la direction de la longueur, qui rappelle les motifs déjà observé dans la section 1.3. Notons que ces résultats ne semblent pas dépendre du taux de croissance du gel (III), comme on a pu le vérifier en utilisant tour à tour les compositions (IIIa) et (IIIb) sans observer de différence notable.



Nous présentons maintenant un calcul élémentaire qui permet d'estimer, dans la limite des petites déformations, la relation entre la longueur d'onde  $\lambda$  et la largeur  $l$ . On modélise la couche molle (III) par une bande infiniment mince de largeur 1 et de longueur infinie. Un point du ruban est repéré par ses coordonnées  $(x, y) \in \mathbb{R} \times [0, 1]$ , avec  $(Ox)$  dans le sens de la longueur et  $(Oy)$  dans le sens de la largeur (voir la figure 3).  $y = 0$  représente l'interface entre les deux couches, et  $y = 1$  le bord libre de la couche molle. Le vecteur de déplacement d'un élément de surface du ruban placé en  $(x, y)$  est noté  $(u_x(x, y), u_y(x, y), \zeta(x, y))$ , où la dernière composante représente le déplacement normal par rapport au plan du ruban. Les tenseurs de déformation  $u_{\alpha\beta}$  et de contrainte  $\sigma_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = 1, 2$ ) s'écrivent [8] :

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \zeta}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \zeta}{\partial x_\beta} \right), \quad (4)$$

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{1 - \sigma^2} (u_{xx} + \sigma u_{yy}), \quad (5)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{1 - \sigma^2} (u_{yy} + \sigma u_{xx}), \quad (6)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{E}{1 + \sigma} u_{xy}, \quad (7)$$

où  $\sigma$  est le coefficient de Poisson du matériau ( $1/2$  dans notre cas, puisque le gel, majoritairement constitué d'eau, est incompressible). Les équations régissant l'équilibre sont (equ. (14,4) et (14,5) de [8]) :

$$D\Delta^2\zeta - h\frac{\partial}{\partial x_\beta} \left( \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial \zeta}{\partial x_\alpha} \right) = 0, \quad \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0, \quad \text{avec} \quad D = \frac{Eh^3}{12(1 - \sigma^2)}. \quad (8)$$

Les solutions que nous cherchons sont supposées être quasi-planes, i.e.  $\zeta \ll 1$ . Le gel mou ayant gonflé, il est comprimé dans la direction  $(Ox)$  :  $u_x = -kx$ , avec  $k > 0$ . L'invariance par translation dans la direction  $(Ox)$  permet d'écrire :  $u_y = f(y)$ . Les conditions aux limites imposent  $u_y(0, x) = f(0) = 0$  et  $\sigma_{xx}(x, 1) = f'(1) = 0$  (pas de contraintes sur le bord). Finalement, comme (8) entraîne  $f''(y) = 0$ , on a  $f(y) = 0$ .

On obtient :

$$\Delta^2\zeta - K\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = 0, \quad \text{avec} \quad K = 12\frac{k}{h^2}. \quad (9)$$

On postule l'ansatz  $\zeta(x, y) = \xi(y) \cos qx$ .  $\xi$  est alors gouverné par une équation différentielle ordinaire du quatrième ordre à coefficients constants, dont les solutions sont les fonctions sinusoïdales  $\exp(\pm imy)$  et hyperboliques  $\exp(\pm ny)$ , déterminées par les relations :

$$K = \frac{(m^2 + q^2)^2}{q^2} \quad \text{et} \quad n^2 - m^2 = 2q^2. \quad (10)$$

Les conditions limites sur le bord libre  $y = 1$  s'écrivent (equ. (12,6) et (12,7) de [8]) :

$$\xi''(1) - \sigma q^2 \xi(1) = 0, \quad (11)$$

$$-\xi^{(3)}(1) + (2 - \sigma)q^2 \xi'(1) = 0. \quad (12)$$

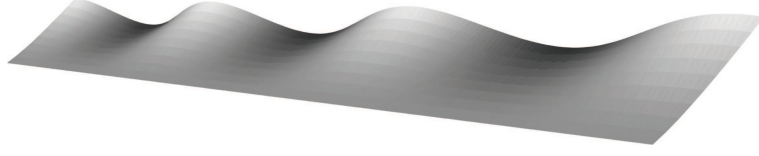


FIG. 5 – Solution analytique des équations de l'élasticité pour une bande infiniment longue compressée longitudinalement sur l'un des deux bords.

Par ailleurs la condition d'encastrement en  $y = 0$  est simplement  $\xi(0) = \xi'(0) = 0$ .

Ces conditions forment un système linéaire  $4 \times 4$  qui n'admet de solutions non nulles que pour une certaine valeur  $n(q)$  de  $n$  qui en annule le déterminant ( $m$  dépendant de manière univoque de  $n$  et  $q$ ). Une hypothèse supplémentaire est encore nécessaire : le gonflement doit être tout juste suffisant pour que l'instabilité se manifeste. Cette hypothèse revient à supposer que la longueur d'onde dépend faiblement du taux de croissance, ce qui a été vérifié expérimentalement. On minimise donc  $K = (n(q)^2 + q^2)/q^2$  en fonction de  $q$ , ce qui permet de calculer la longueur d'onde de l'instabilité  $\lambda = 2\pi/q = 3,256$ . La figure 5 représente en trois dimensions la solution analytique correspondante.

Ce calcul n'est valable que pour une bande infiniment fine, c'est-à-dire, dans notre expérience, dans la limite  $l/h \gg 1$ . Ainsi, on s'attend à ce que la loi reliant la longueur d'onde à la largeur admette une asymptote  $\lambda/h = 3,256 (l/h)$  en l'infini, ce qu'on vérifie sur la figure 4.

## 2.2 Des rondelles

La géométrie des rondelles est la « version polaire » de la géométrie des rubans. La partie dure (II) du gel forme un disque de rayon  $r$  tandis que la partie molle (III) forme une couronne comprise entre les rayons  $r$  et  $R$  (voir la figure 6).

Pour réaliser cette structure, on découpe des masques circulaires dans des feuilles de caoutchouc d'épaisseur  $h = 1$  mm. Comme précédemment, on fait d'abord gélifier (II). Puis on démoule, on change le masque, on fait gélifier (III), et on démoule à nouveau. Le gel obtenu est ensuite maintenu dans de l'eau jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre.

Après gonflement dans l'eau, la partie molle (III) du gel présente une instabilité comparable à ce qu'on observe sur les rubans. Cette fois-ci, c'est le nombre de modes (c'est-à-dire le nombre de maxima de hauteur le long de la circonférence) et non la longueur d'onde, qui est pertinent. On compte ce nombre pour différentes valeurs du rapport d'aspect  $r/R$ . Notons que ce rapport d'aspect correspond au rapport des rayons extérieur et intérieur de la couronne *si celle-ci avait gonflé sans contrainte*, c'est-à-dire, finalement, à ce même rapport *avant* le gonflement.

Nous avons rencontré plusieurs difficultés dans la réalisation de cette expérience, parmi lesquelles :

- Le masque n'est pas parfaitement circulaire, car il faut prévoir un conduit par lequel faire couler la solution gélifiante. Ce conduit doit être assez large pour que la solution puisse couler normalement. Il faut donc, après chaque gélification, finir de découper la forme circulaire au scalpel.

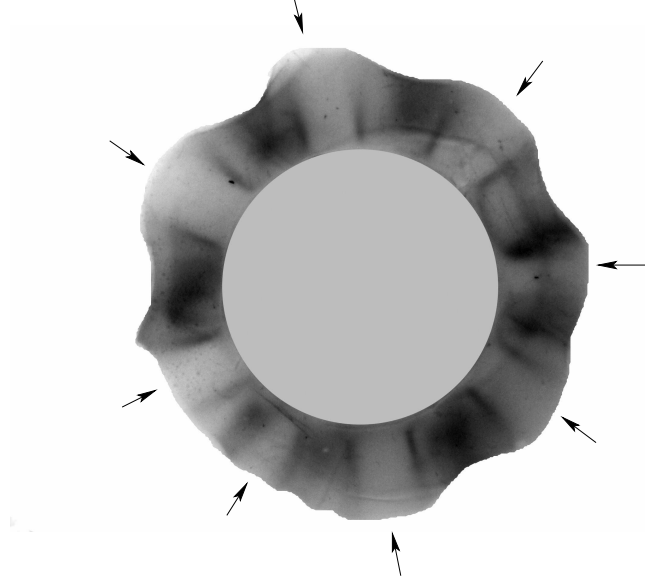


FIG. 6 – Rondelle vue de dessus, après gonflement. Le centre est dur et ne gonfle pas (II). La couronne (colorée) est molle et gonfle dans l'eau (IIIb). Sur cette photo on observe une instabilité à 8 modes.

- Le démoulage est difficile, notamment après la gélification du gel mou (III), car celui-ci colle aux parois de verre et est très fragile.
- Le comptage des modes doit se faire dans l'eau (sans quoi les effets de gravité viennent fausser la mesure). Or l'usage des colorants étant rendu inutile par la diffusion, il est difficile de voir le gel dans l'eau (les indices de refraction de l'eau et du gel sont proches).

Nous avons mené une étude théorique similaire à celle effectuée dans la section 2.1. Pour cela nous avons dû convertir notre formalisme aux coordonnées polaires. Une vision équivalente au phénomène étudié consiste à imaginer que l'on compresse radialement une couronne trop grande de gel mou pour qu'elle épouse le bord du disque de gel dur. En écrivant cette compression (qui doit être sans divergence) sous la forme :

$$u_r = ar + \frac{b}{r}, \quad u_\theta = 0, \quad (13)$$

et en choisissant les unités de telle sorte que le rayon extérieur  $R$  vaille un, on obtient :

$$\sigma_{rr} = -\alpha \left( 1 - \frac{1}{r^2} \right), \quad \sigma_{\theta\theta} = -\alpha \left( 1 + \frac{1}{r^2} \right). \quad (14)$$

Les équations de l'élasticité (8) linéarisées s'écrivent :

$$\Delta^2 \zeta + \alpha \Delta \zeta + \frac{\alpha}{r^2} \left( -\frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \theta^2} \right) = 0, \quad (15)$$

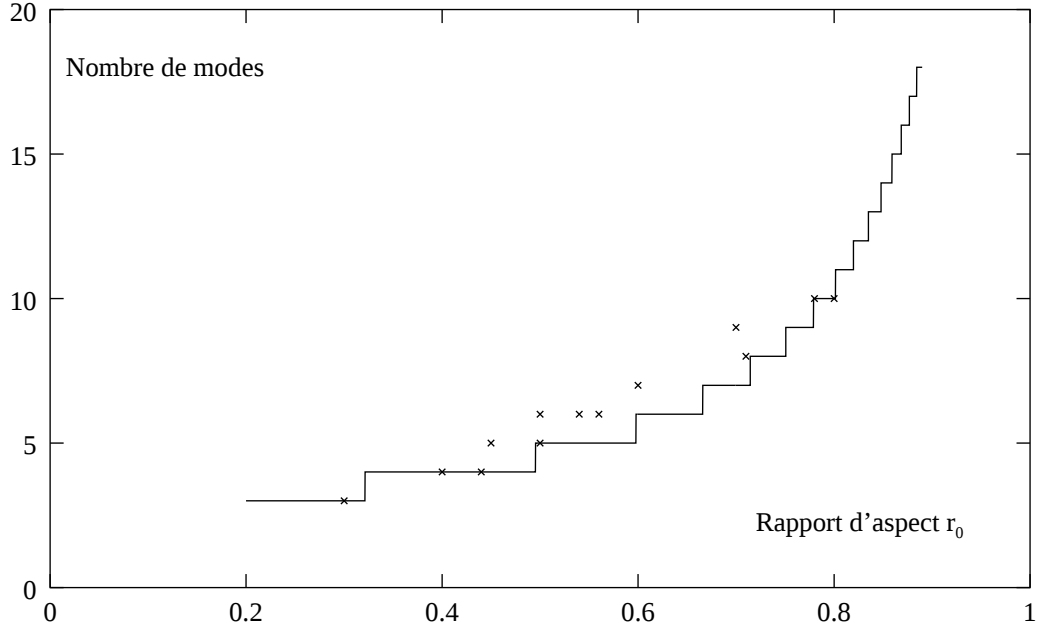


FIG. 7 – Nombre de modes d'instabilité d'une couronne en fonction du rapport d'aspect  $r/R$ . La courbe donne le résultat théorique, et les croix les résultats expérimentaux.

$$\text{avec} \quad \Delta\zeta = \frac{\partial^2\zeta}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\zeta}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\zeta}{\partial r}. \quad (16)$$

Sur le bord libre ( $r = 1$ ), les équations aux limites sont :

$$-\frac{\partial}{\partial r}\Delta\zeta + (1 - \sigma)\frac{1}{r^3} \left( \frac{\partial^2\zeta}{\partial \theta^2} - r \frac{\partial^3\zeta}{\partial r \partial \theta^2} \right) = 0, \quad (17)$$

$$\Delta\zeta + (\sigma - 1)\frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2\zeta}{\partial \theta^2} + r \frac{\partial\zeta}{\partial r} \right) = 0. \quad (18)$$

En écrivant  $\zeta(r, \theta) = \xi(r) \cos m\theta$ , avec  $m$  entier, et en injectant cette expression dans les équations précédentes, on obtient un problème linéaire du quatrième ordre en  $\xi$ . La condition d'encastrement en  $r = r_0$  (où  $r_0$  est le rayon intérieur de la couronne, qui est ici égal au rapport d'aspect) s'écrit  $\xi(r_0) = \xi'(r_0) = 0$ . Le principe est le même que dans la section précédente :  $m$  et  $r_0$  étant donnés, on cherche le  $\alpha(m, r_0)$  qui permet l'existence d'une solution non nulle au problème linéarisé. Pour cela, on résout numériquement, pour chaque  $(\alpha, m, r_0)$ , l'équation différentielle avec les conditions initiales  $(\xi(r_0), \xi'(r_0), \xi''(r_0), \xi'''(r_0)) = (0, 0, 1, 0)$  puis  $(0, 0, 0, 1)$ . Ces deux solutions engendrent l'espace vectoriel des solutions respectant la condition d'encastrement. L'existence d'une combinaison linéaire de ces solutions vérifiant les conditions au bord libre est conditionnée par l'annulation d'un déterminant faisant intervenir les dérivées 0, 1, 2 et 3 de nos deux solutions en  $r = 1$ . On obtient ainsi  $\alpha(m, r_0)$  en annulant ce déterminant par la méthode de la sécante. Comme précédemment,  $\alpha$  est relié au taux de gonflement du gel. Pour chaque  $r_0$ , on prend donc le mode  $m(r_0)$  qui minimise  $\alpha$ . La figure 8 représente en trois dimensions la solution à huit modes obtenue pour  $r_0 = 0,74$ .

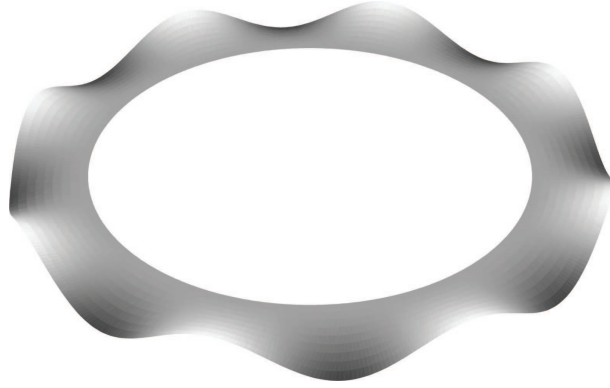


FIG. 8 – Solution analytique des équations de l'élasticité pour une couronne gonflante contrainte à garder un rayon intérieur constant. Le rapport d'aspect vaut 0,74, et le nombre optimal de modes est huit.

Pour vérifier la validité de notre calcul, on le teste dans la limite  $r_0 \rightarrow 1$ , où la géométrie devient équivalente à celle des rubans. En polaire, le rapport longueur d'onde/largeur s'exprime comme :

$$\frac{\lambda}{l} \approx \frac{\pi}{m} \frac{1+r_0}{1-r_0}. \quad (19)$$

Le calcul pour  $r_0 = 0,9999$  donne un rapport de 3,255, ce qui est très proche de la valeur 3,256 trouvée dans le cas des rubans.

La figure 7) compare ce résultat théorique à nos observations. L'écart entre la théorie et l'expérience n'excède presque jamais l'unité.

### 3 Gonflement d'une plaque mince de gel faiblement contrainte sur l'une de ses surfaces

Nous nous intéressons maintenant à un autre type de structure, constituée d'une couche épaisse de gel mou inerte (I) sur laquelle repose une fine couche de gel dur gonflant (IV). Au contact de l'eau, la couche dure gonfle et, comme elle est contrainte à adhérer à la couche molle inerte, doit se recroqueviller pour atteindre sa taille optimale.

Nous avons fait gélifier, dans un b cher, une couche de 2 cm de solution (I), puis une couche de 1 mm de solution (IV). On recouvre cette deuxième couche d'eau, et on attend que l'équilibre soit atteint. On observe après une petite heure l'apparition de motifs sur la surface du bicouche (figure 9).   l'instar de l'expérience présentée dans 1.3, les motifs présentent des lignes de flexion (particulièrement visibles sur la photo (b)), où l'énergie élastique se concentre.

Afin d'étudier la nature de ces motifs, on a mis en place un dispositif capable de reproduire une « tranche » du phénomène en deux dimensions. On reprend pour cela la cellule décrite dans la section 2.1. On y fait d'abord gélifier une couche épaisse (quelques centimètres) de (I), puis une couche fine (environ un millimètre) de (IV). Puis on recouvre le tout d'eau distillée. L'échantillon reste dans la cellule pendant tout le temps de l'expérience (on ne démoule pas). Le principe est le même que précédemment : la couche dure gonfle



FIG. 9 – Surface d'un bicouche à l'air libre (a) et dans l'eau (b). Une fine couche (1 mm) de gel gonflant (IV) repose sur une couche très épaisse de gel inerte beaucoup plus mou (I), à laquelle elle est liée chimiquement. Alors que la photo (a) exhibe la forme générale des motifs d'instabilité, la photo (b), du fait de la faible différence entre les indices de réfraction du gel et de l'eau, ne laisse apparaître que les lignes de flexion où la contrainte est la plus forte. On utilise en fond des niveaux progressifs de gris pour mieux faire apparaître les motifs.

tout en restant attachée à la couche molle. La figure 10 présente une photo de l'expérience. On y observe, sur la courbe que dessine la lamelle, des points de rebroussement qui jouent le rôle des lignes de flexion dans la version à trois dimensions.

En fait, on peut considérer la couche dure comme une plaque élastique mince attachée par sa surface inférieure à un réseau de ressorts, qui modélise la contrainte du gel mou. Dans les équations gouvernant le comportement d'un tel système, on a alors une compétition entre le terme de courbure ( $\sim E_d h^3 z^{(4)}$ , où  $E_d$  est le module élastique de la couche dure,  $h$  l'épaisseur de la couche dure, et  $z$  le déplacement vertical) et le terme de rappel ( $\sim E_m z / \lambda$ , où  $E_m$  est le module élastique de la couche molle, et  $\lambda$  est la longueur d'onde caractéristique du motif). On obtient ainsi un ordre de grandeur du rapport de  $\lambda$  à  $h$  :

$$\frac{\lambda}{h} \sim \left( \frac{E_d}{E_m} \right)^{1/3}. \quad (20)$$

Dans notre expérience, le facteur de droite est proche de l'unité ( $\approx 2,2$ ). Une mesure approximative du rapport de gauche à partir de la figure 10 donne 2,7. L'ordre de grandeur est respecté, mais une étude plus poussée, qui ferait varier de manière systématique les modules d'élasticité et l'épaisseur de la couche dure, serait nécessaire pour en dire plus.

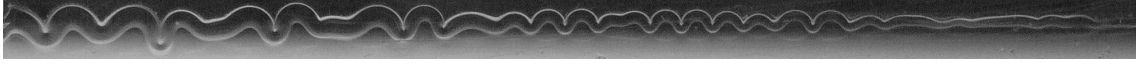


FIG. 10 – Photo d’une lamelle mince de gel dur (IV) après gonflement sous la contrainte d’une couche épaisse de gel mou inerte (I) (ici en dessous). Un motif quasi-périodique apparaît, avec des points de rebroussement. Dans cette expérience, l’épaisseur de la lamelle varie de 0,5 à 2 mm, ce qui permet d’observer la dépendance de la longueur d’onde avec l’épaisseur.

## 4 Conclusion

Ce stage aura d’abord été l’occasion de mettre au point différentes méthodes expérimentales autour des gels. Les techniques de préparation évoquées dans les articles traitant du sujet ont dû être éprouvées et évaluées. De nombreux raffinements auxquels d’autres équipes ont eu recours, comme la désoxygénation de la solution, l’utilisation d’eau ultra-pure ou l’usage de films spéciaux (Gelbond), ne se sont pas avérés essentiels dans la pratique. Nous avons par ailleurs mesuré les caractéristiques élastiques et de croissance des gels utilisés.

La plus grande partie du stage a été consacrée aux travaux présentés dans la section 2, où l’on a étudié l’apparition d’une instabilité sinusoïdale sur un ruban en expansion contraint sur l’un de ses bords. Le soin que demande la manipulation des gels, ainsi que l’importance des temps de gonflement, limitent le nombre de résultats. Nous avons néanmoins pu mettre en évidence l’existence d’une transition vers l’instabilité dans le cas des rubans. Dans la limite où le ruban est infiniment fin, nous avons démontré théoriquement et vérifié expérimentalement la dépendance linéaire  $\lambda = 3,25l$ . Dans le cas des rondelles, dont la géométrie est inspirée de celle des rubans, nous avons réalisé un nombre important de mesures, que nous avons pu comparer aux résultats d’un calcul numérique précis.

La deuxième partie de nos travaux, présentée dans la section 3, concerne la croissance d’une couche mince de gel faiblement contrainte sur l’une de ses surfaces. Notre travail a surtout consisté à préparer le terrain en vue de recherches futures. L’observation d’instabilités est encourageante et motive la recherche de résultats quantitatifs plus précis.

Dans l’ensemble, ce stage aura permis de confirmer l’intérêt que présentent les gels pour l’étude des matériaux élastiques en expansion. Ainsi nous avons pu exhiber des phénomènes assez génériques d’instabilités pour différents taux d’accroissement et pour différentes contraintes géométriques : le flambage hors et dans le plan, et l’observation d’instabilités présentant des points (ou lignes) de rebroussement.

## Références

- [1] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 820 (1978)
- [2] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Izumi, G. Swislow & A. Shah, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1636 (1980)
- [3] T. Tanaka, S.-T. Sun, Y. Hirokawa, S. Katayama, J. Kucera, Y. Hirose & T. Amiya, *Nature* **325**, 796 (1987)
- [4] Y. Li, C. Li & Z. Hu, *J. Chem. Phys.* **100**, 4637 (1994)
- [5] T. Tanaka, *Scientific American*, p.124-138, January 1981
- [6] H. Tanaka, H. Tomita, A. Takasu, T. Hayashi & T. Nishi, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2797 (1992)
- [7] H. Tanaka & T. Sigehuzi, *Phys. Rev. E* **49**, 39(R) (1994)
- [8] L. Landau & E. Litchitz, *Théorie de l'élasticité*, Ed. MIR (1967)

## Résumé

Nous avons étudié plusieurs cas de morphogénèse par croissance élastique sous contrainte en utilisant des gels ionique de polyacrylamide. Plongés dans l'eau, ces gels gonflent avec des variations de volume de l'ordre de quelques unités. Le taux de croissance ou le module élastique des gels sont facilement ajustables, et la forme prise par le gel avant son gonflement est arbitrairement variable. Il est par ailleurs possible d'assembler des gels aux propriétés différentes en les liant l'un à l'autre par covalence. Toutes nos expériences font intervenir de tels assemblages. Nous avons considéré deux types de géométries bien distincts.

Dans notre première expérience, un ruban de gel gonflant est attaché chimiquement par l'un de ses bords à un ruban de gel inerte beaucoup plus dur. Dans l'eau, le premier ruban gonfle, mais il est contraint de garder la même taille longitudinale au niveau du bord par lequel il est lié au second ruban. On a observé l'apparition d'une instabilité sinusoïdale longitudinale quand le rapport de la largeur sur l'épaisseur du ruban est plus grand que 2. Dans le cas d'un ruban infiniment mince, on a montré et vérifié expérimentalement une loi de proportionnalité entre la longueur d'onde et la largeur, avec un facteur 3,25. Nous avons aussi étudié la version polaire de cette géométrie, où le ruban prend la forme d'une rondelle et est attaché par son rayon intérieur à un disque de gel dur inerte. Nous avons mesuré le nombre de modes d'instabilité pour différentes valeurs du rapport d'aspect (rayon intérieur sur rayon extérieur), et nous l'avons comparé aux résultats d'un calcul analytique valable pour une couche infiniment mince.

Dans notre seconde expérience, on fait reposer une fine couche de gel gonflant sur une couche très épaisse de gel mou inerte à laquelle elle est liée chimiquement. Quand elle gonfle dans l'eau, la couche mince forme des motifs de surface présentant des lignes de singularité où l'énergie élastique se concentre. Nous avons également mis en évidence ce phénomène dans une géométrie à deux dimensions. La taille caractéristique des motifs croît avec l'épaisseur de la couche selon une loi qu'il reste à déterminer.