

CHAPITRE II

ELASTICITÉ CAOUTCHOUIQUE

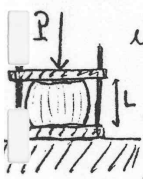
INTRODUCTION

De longue date les propriétés élastiques du caoutchouc ont suscité de nombreuses études. Mais l'explication de l'élasticité macroscopique à partir de la structure microscopique de ces matériaux est beaucoup plus récente et, sous certains aspects, encore d'actualité. [1]

Dans les pages qui suivent nous essayerons de tracer un panorama général sur l'élasticité caoutchoutique, en particulier en ce qui concerne les gels polymériques.*

On trouvera un excellent travail, clair et très complet, sur ce sujet, dans la thèse de Jacques Bartide [2], qui nous a servi de référence.

Prenons un morceau cylindrique de caoutchouc et appliquons une force P sur une de ses bases - de surface S .



La figure 1 montre l'aspect caractéristique de la courbe $\sigma = \frac{P}{S} = f(\lambda)$, où $\lambda = \frac{L}{L_0}$, L_0 étant la hauteur initiale du cylindre.

Ces résultats peuvent, dans une assez large plage, être représentés par une loi, dite de Mooney et Rivling

$$f(\lambda) = C_1 (\lambda - \lambda^{-2}) + C_2 \lambda^{-1} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \underline{1}$$

*) Dans ce chapitre le terme gel s'appliquera aux systèmes de chaînes polymériques réticulées, accompagnées de leur solvant.

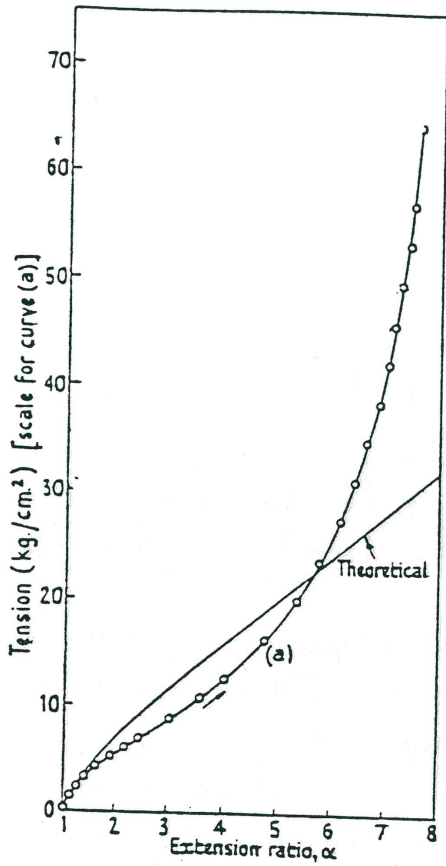


Figure 1 : [2]
Force en fonction de l'élongation pour un caoutchouc naturel vulcanisé. La courbe "théorique" représente la forme de variation prévue par un modèle classique (de Kuhn par exemple). L'accord entre cette courbe et les premiers points expérimentaux est assuré par un choix approprié de préfacteur.

Pour le cas des gels on vérifie que C_2 est très petit ou nul.

Une théorie microscopique de l'élasticité des gels ou de caoutchoucs doit, d'après ces résultats, pouvoir répondre aux deux questions suivantes:

- + À quelles autres grandeurs microscopiques physiques sont reliées les constantes C_1 et C_2 ?
- + Quelle est l'origine de la forme de la réponse en déformation ?

Les caoutchoucs et les gels sont constitués d'assemblages de chaînes polymériques.

Commençons donc par l'élasticité d'une telle chaîne.

ELASTICITÉ D'UNE CHAÎNE POLYMÉRIQUE

Le modèle le plus simple est celui de la chaîne idéale sur réseau (modèle de Flory).

La figure 2 permet de le visualiser à trois dimensions. Partant d'un point quelconque du réseau et effectuons sur lui une marche aléatoire.

Au bout de N pas on aura parcouru un certain chemin.

On peut alors se poser la question suivante : quelle distance R nous sépare du point de départ.

La réponse est évidemment donnée par une probabilité qui, dans la limite d'un grand N s'écrit (théorème de la limite centrale)

$$P(\vec{R}) = \left[\frac{3}{2\pi Na^2} \right]^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{\vec{R}^2}{Na^2} \right\} d^3R \quad \underline{2}$$

La forme gaussienne de $P(\vec{R})$ nous indique que, en moyenne, l'extrémité d'une chaîne ne s'éloigne pas de l'origine : $\langle \vec{R} \rangle = 0$

Mais les fluctuations de \vec{R} autour de cette valeur moyenne sont très importantes :

- la probabilité de trouver l'extrémité au point de départ n'est que de

$$P(0, N) = \left[\frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} d^3R \quad \underline{3}$$

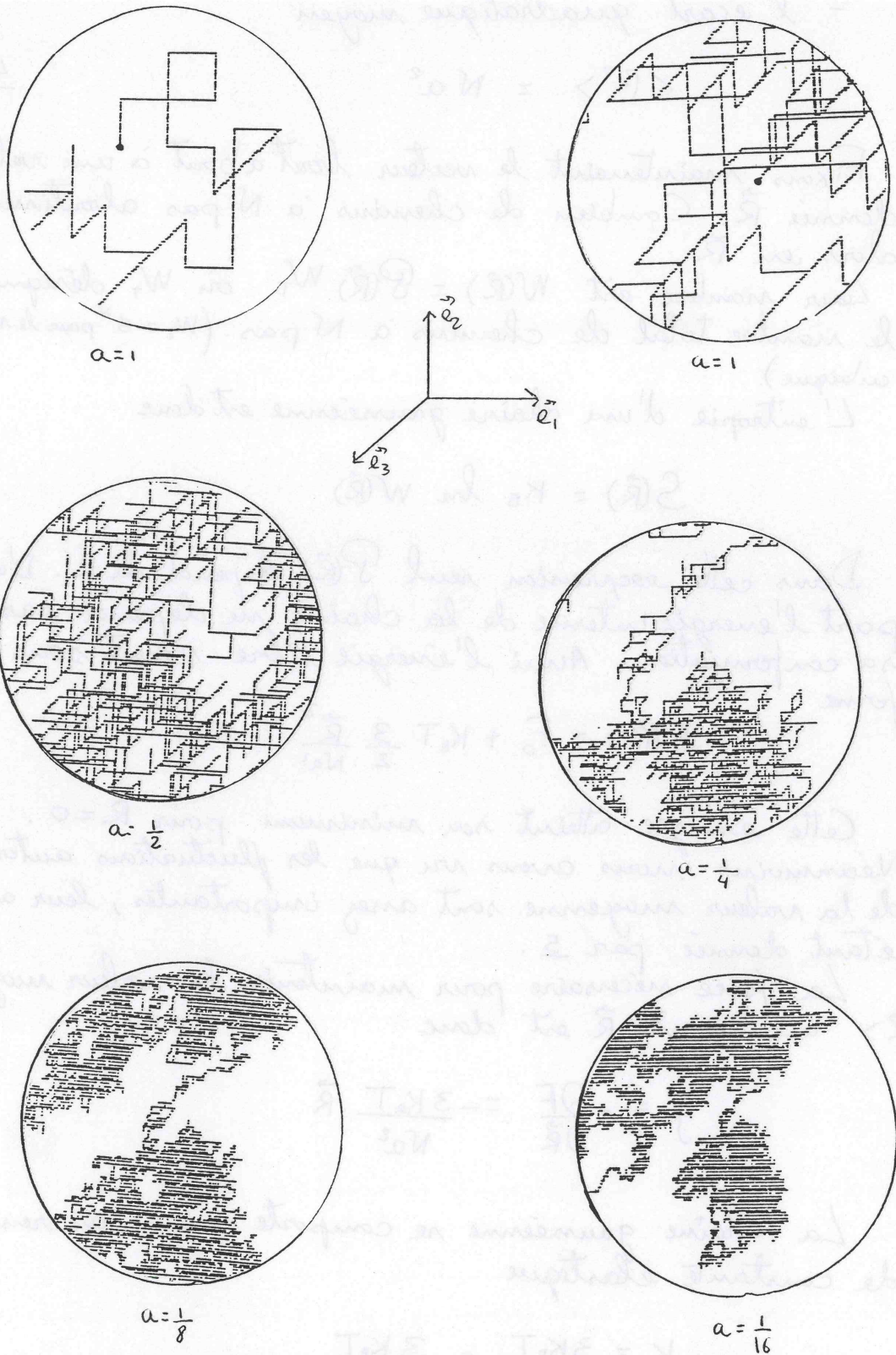


FIG 2 : Images à plusieurs échelles d'une chaîne gaussienne générée par ordinateur.
 a est le paramètre du réseau cubique qui "supporte" la chaîne.

- l'écart quadratique moyen

$$\langle R^2 \rangle = N a^2 \quad \underline{4}$$

Fixons maintenant le vecteur bout à bout à une valeur donnée \vec{R} . Combien de chemins à N pas aboutissent alors en \vec{R} .

Leur nombre est $W(\vec{R}) = P(\vec{R}) W_T$ où W_T désigne le nombre total de chemins à N pas. ($W_T = 6^N$ pour le réseau cubique).

L'entropie d'une chaîne gaussienne est donc

$$S(\vec{R}) = K_B \ln W(\vec{R}) \quad \underline{5}$$

Dans cette expression seul $P(\vec{R})$ dépend de \vec{R} . D'autre part l'énergie interne de la chaîne ne dépend pas de sa conformation. Ainsi l'énergie libre s'écrit sous la forme

$$F(\vec{R}) = F_0 + K_B T \frac{3}{2} \frac{R^2}{N a^2} \quad \underline{6}$$

Cette énergie atteint son minimum pour $R=0$. Néanmoins nous avons vu que les fluctuations autour de la valeur moyenne sont assez importantes, leur amplitude étant donnée par 5.

La force nécessaire pour maintenir la valeur moyenne $\langle \vec{R} \rangle$ au point \vec{R} est donc

$$\vec{f} = - \frac{\partial F}{\partial \vec{R}} = - \frac{3 K_B T}{N a^2} \vec{R} \quad \underline{7}$$

La chaîne gaussienne se comporte comme un ressort de constante élastique

$$K = \frac{3 K_B T}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{3 K_B T}{N a^2} \quad \underline{8}$$

Ce résultat peut être retrouvé avec l'aide de la théorie de la réponse linéaire ; la susceptibilité χ mesure l'intensité de la réponse d'un système à une petite perturbation extérieure. Elle s'écrit

$$\chi = \frac{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}{k_B T} = \frac{\partial \chi}{\partial f} \quad 9$$

Dans notre cas $\langle X \rangle = 0$ et par isotropie

$$\langle X^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle X^2 + Y^2 + Z^2 \rangle = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{3} \quad 10$$

On retrouve $\chi = k^{-1}$

Nous connaissons à présent la réponse élastique d'une chaîne idéale à une sollicitation extérieure.

Cette réponse élastique nous sera utile pour décrire les caoutchoucs denses où les chaînes ont un comportement idéal.

En présence d'un bon solvant - ce qui peut être le cas de gels - la chaîne n'est plus idéale.

Ceci s'explique par le fait que les monomères composant la chaîne gardent des interactions à longue portée qui changent la nature statistique de la chaîne. Les interactions à courte portée ne sont pas gênantes car un calcul de renormalisation permet de les intégrer dans une longueur de persistance. [3, pag 31].

Ces chaînes, dites de volume exclu sont caractérisées par

$$\langle R_{se}^2 \rangle \approx N^{2\nu} a^2 \quad 11$$

où $\nu = 0,588 \approx \frac{3}{5}$ (0,5 pour une chaîne idéale).

La réponse élastique de la chaîne peut être calculée immédiatement par la réponse linéaire. On trouve

$$\chi_{xx} = \kappa_{xx}^{-1} = \frac{\langle R_{xx}^2 \rangle}{3k_B T} \quad 12$$

Puisque les fluctuations sont importantes ($v_{xx} > v_{id}$) on peut obliger plus facilement l'extrémité de la chaîne à prendre une valeur $\vec{R} \neq 0$. La constante élastique se trouve donc diminuée.

ÉLASTICITÉ D'UN CAOUTCHOUC

Nous disposons à présent d'un modèle élastique pour les chaînes polymériques, gaufrées ou gâflées en bar solvant; elles se comportent comme des ressorts avec les constantes de rappel données par 8 et 12.

Que se passe-t-il lorsqu'on assemble ces ressorts pour former un réseau tridimensionnel, jusqu'à la taille macroscopique? Comment rendre compte des propriétés d'un tel ensemble?

Strictement parlant il faudrait construire une grandeur macroscopique qui puisse décrire l'état du système (par exemple ses dimensions) et exprimer une telle grandeur en fonction des caractéristiques microscopiques (par exemple l'ensemble des vecteurs \vec{R}). Ensuite il faudrait moyenniser sur tous les états microscopiques en tenant compte des contraintes topologiques imposées par l'assemblage et des interactions locales.

Dans l'impossibilité de réaliser ce programme, les modèles proposés doivent recourir à des simplifications importantes.

Un des premiers de ces modèles, celui de Kuhn, suppose que :

- La réticulation des chaînes immobilise les jonctions. Celles-ci peuvent entre chaque point de réticulation prendre toutes les configurations compatibles avec la

distance entre ces points.

- La statistique des chaînes continue d'être gaussienne.
- Quand le matériau subit une contrainte extérieure, la déformation imposée par celle-ci se propage jusqu'à l'échelle microscopique d'une façon affine.

L'ensemble de ces hypothèses simplifie énormément le problème. En effet, si les points sont désormais figés et les chaînes sans interaction, le nombre d'états macroscopiques est tout simplement le produit des états microscopiques associés à chaque chaîne.

L'énergie s'obtient par la somme

$$F(\{R_i\}) = \frac{3}{2} k_B T \sum_{i=1}^m \frac{R_i^2}{R_0^2} \quad 13$$

Maintenant il suffit de moyenniser et on a

$$F = \langle F \rangle = \frac{3}{2} k_B T m \frac{\langle R^2 \rangle}{R_0^2} \quad 14$$

Pour un état relaxé $\langle R^2 \rangle = \langle R_0^2 \rangle$ et

$$F_0 = \frac{3}{2} k_B T m \quad 15$$

Soient L_x^0 , L_y^0 et L_z^0 les dimensions du système dans l'état relaxé, exprimées dans les axes principaux de la déformation.

Après déformation

$$L_x = \Lambda_x L_x^0 ; L_y = \Lambda_y L_y^0 ; L_z = \Lambda_z L_z^0 \quad 16$$

Si la déformation est affine le tenseur

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \Lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_z \end{bmatrix} \quad \underline{17}$$

décrit l'état de déformation à toutes les échelles du système.

Comme conséquence

$$\langle X^2 \rangle = \Lambda_x^2 X_0^2 ; \langle Y^2 \rangle = \Lambda_y^2 Y_0^2 ; \langle Z^2 \rangle = \Lambda_z^2 Z_0^2 \quad \underline{18}$$

et dans l'état déformé

$$\mathcal{F} = \frac{m k_B T}{2} (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2) \quad \underline{19}$$

Si le système est incompressible $\Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z = 1$ 20
et isotrope, pour une compression uniaxiale selon x

$$\Lambda_y = \Lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\Lambda_x}} \quad \underline{21}$$

$$\text{et } \sigma = \frac{f}{L_y^0 L_z^0} = \frac{\partial \mathcal{F} / V}{\partial \Lambda_x} = \frac{m k_B T}{V} (\Lambda_x - \Lambda_x^{-2}) \quad \underline{22}$$

soit

$$\sigma = G (\Lambda_x - \Lambda_x^{-2}) \quad \underline{23}$$

avec

$$G = \frac{m k_B T}{V} = m^* k_B T \quad \underline{24}$$

G est le module élastique du caoutchouc.

Du fait de l'incompressibilité le coefficient de Poisson $\nu_P = \frac{1}{2}$ et $G = \mu$ module de cisaillement.

On a aussi $G = \frac{E}{3}$, E le module d'Young.

Voici, dans une première étape la réponse à notre problème initial.

- nous avons trouvé la forme de la déformation, au moins pour le premier terme de l'expression de Mooney Rivling.
- remarquons que, pour des petites déformations, l'écart introduit par le deuxième terme est petit.
En outre, pour des grandes déformations l'expression 23 n'a plus de sens car on sort du limite élastique des chaînes.

Nous avions dit que les chaînes des caoutchoucs denses ont un comportement idéal. Des mesures de diffusion de neutrons l'ont vérifié, indépendamment des propriétés élastiques [2, pag 25]. Il semble donc que, dans le corps des hypothèses présentées, la deuxième soit assez réaliste.

Par rapport aux deux autres la situation est beaucoup moins tranchée.

Les modifications et améliorations du modèle de Kuhn ce sont succédées régulièrement et nous ne prétendons pas, ici, les analyser toutes.

Précisons tout de même certains points.

- + Par rapport à la première hypothèse, il est difficile d'imaginer comment une chaîne, sans doute gaussienne et qui présente donc des fluctuations correspondantes, par simple liaison chimique avec d'autres chaînes gaussiennes arriverait à fixer son bout dans une position précise.
Cette remarque a amené à toute une série de constructions

de modèles de réseaux fantômes, ainsi nommés par Flory car leurs points de réticulation ne sont pas fixes.

- + L'affinité de la déformation n'est pas plus évidente. En effet rien ne nous empêche d'imaginer que des chaînes flexibles peussent à des échelles différentes trouver des modes de réorganisation qui varient substantiellement. Bien sûr, dans la limite où l'échelle devient macroscopique la déformation de ces rearrangements doit tendre vers la déformation imposée.
- + L'énergie libre $\frac{1}{2} \rho$ n'a pas son minimum pour $\lambda = 1$ mais pour $\lambda = 0$! Le réseau devrait s'effondrer ce qui n'est pas physiquement acceptable.

Les résultats de tous les autres modèles proposés (sauf un) prévoient un comportement du type de celui de Kuhn. La seule différence réside dans un préfacteur A dans le module élastique qui s'écrit alors

$$G = A n^* k_B T \quad \underline{25}$$

A tient compte, selon les modèles, de la fonctionnalité, du degré d'enchevêtrement, etc.

L'expérience peut-elle trancher entre ces différents modèles ? On pourrait pour cela comparer $A n^* k_B T$ au premier coefficient de l'expression de Mooney et Rivlin.

Malheureusement le nombre de chaînes par unité de volume est mal connu. En effet, même pour des réticulations effectuées par réaction chimique de jonctions dont on connaît la fonctionnalité, subsistent des inconnues : les défauts, les enchevêtrements, les bouts pendants.

La précision sur m^* est donc médiocre. Le facteur A , obtenu par comparaison varie de ce fait entre 0,5 et 1 et ne permet pas d'attribuer à un modèle précis une plus grande crédibilité qu'à un autre.

En résumé: nous disposons de modèles qui prévoient un bon ordre de grandeur du module élastique et la bonne forme des petites déformations pour les caoutchoucs denses, mais qui ne sont pas toujours en accord quantitatif avec l'expérience.

ÉLASTICITÉ D'UN GEL

Le comportement élastique d'un gel dépend de son histoire. Précisons donc comment en fabriquer un.

Pour ce faire, disposons dans un récipient une quantité V_0 de chaînes polymériques et ajoutons du solvant jusqu'à obtenir un volume total V .

Après, par une procédure chimique ou radiative provoquons la réticulation des extrémités des chaînes.

Il se formera une structure tridimensionnelle: le gel.

Comment décrire l'élasticité d'un tel ensemble de chaînes?

Pour construire l'énergie libre, il faudrait tenir compte cette fois-ci:

+ des interactions entre le solvant et les chaînes

+ du terme d'entropie de mélange.

On conviendrait néanmoins facilement que, pour des déformations à volume constant ces termes ne dépendent pas de la déformation.

Alors, compte tenu du résultat sur les chaînes ou bon solvant -12- et des définitions 16 → 18 on est tenté de généraliser aux gels le modèle de Kuhn

Pour une compression uniaxiale selon x

$$\frac{\sigma}{\lambda_x - \lambda_x^{-2}} = G = \frac{A K_B T n}{V} = A n^* K_B T \phi \quad 26$$

$$\text{Où} \quad \phi = \frac{V_0}{V} \quad 27$$

est la fraction en volume de réticulat sec, et m^* comme en 24

Ce résultat suppose que l'énergie libre présente un minimum dans les conditions de préparation et que la contribution élastique provient de l'écart à ce minimum, imposé par la contrainte.

Or, en général, si on enlève le gel du récipient où il a été fabriqué, et si on le place dans un bain du même solvant, il gonflera spontanément, ce qui prouve que l'état d'équilibre n'était pas encore atteint.

Appelons le volume dans cet état d'équilibre V_{ref} . Pour une déformation Λ induite sur le gel de volume V , le vrai écart à l'état d'équilibre sera exprimé par la déformation totale

$$\lambda_i = \Lambda_i \left(\frac{V}{V_{ref}} \right)^{1/3} \quad i=x,y,z \quad \underline{28}$$

si le gonflement de V à V_{ref} est isotrope. Le module devient alors

$$G = A k_B T \frac{m}{V} \left(\frac{V}{V_{ref}} \right)^{2/3} = A m^* k_B T \phi^{1/3} \psi^{2/3} \quad \underline{29}$$

avec $\psi = \frac{V_0}{V_{ref}}$ la fraction volumique de polymère dans l'état d'équilibre. Lorsque $\phi = \psi$ (gel à l'équilibre) on retrouve 26.

On peut donc constater que la réponse élastique d'un gel dépend de deux paramètres supplémentaires :

- + de la fraction en volume ϕ de polymère dans le gel
- + de la fraction en volume ψ de polymère pour un gel à l'équilibre.

Il se trouve que l'expérience donne des résultats pour la variation de G avec ϕ assez proches de 0.3, mais inférieure

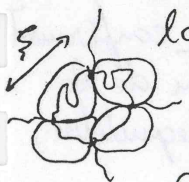
la variation avec ψ . En plus, parfois on est obligé de choisir $\psi \neq \psi_{eq}$ pour obtenir un meilleur accord.

Une image classique du gel, type modèle de Kuhn, permet donc d'expliquer la forme de la variation de la déformation avec la contrainte mais est incapable de prévoir la bonne variation du module avec ψ .

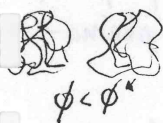
Il nous est alors nécessaire d'aborder le problème sous un autre angle, à partir de la constatation expérimentale de l'analogie existante entre un gel gonflé et une solution semi-diluée.

En effet, pour des contraintes d'une haute fréquence la réponse élastique d'une solution de chaînes non réticulées de masse assez importante (ex: polystyrène $M > 3 \times 10^6$ dans le toluène) est très semblable à celle d'un gel.

Du point de vue microscopique la caractéristique principale d'une telle solution est l'existence de deux comportements distincts, l'un au dessous et l'autre au dessus d'une taille caractéristique ξ , la longueur de corrélation [4].



Pour des tailles inférieures à ξ les chaînes ont un comportement de bar solvant. Pour des tailles supérieures à ξ les interactions de volume exclu sont écrantées et le réseau se comporte comme un ensemble de chaînes gaussiennes, dont l'unité élémentaire est un "blob" de taille ξ .



$\phi < \phi^*$



$\phi = \phi^*$

Bien sûr une telle description n'est valable que si les différentes chaînes peuvent s'enchâsser, c.à.d si la fraction de volume est supérieure à la fraction de volume de recouvrement ϕ^* .



$\phi > \phi^*$

Si on prépare un gel à une concentration ϕ légèrement supérieure à ϕ^* , les chaînes interagissent entre elles et auront tendance à s'exclure. Mais cette exclusion - dont est responsable la pression osmotique - ne peut se continuer au delà de ϕ^* car les chaînes sont reliées entre elles et il leur

faudrait alors compenser leur énergie élastique.

Ce résultat est connu sous le nom de théorème ϕ^* : un gel préparé dans des conditions proches de ϕ^* maintient automatiquement cette concentration. ϕ^* est donc égal à ψ , fraction de volume à l'équilibre.

L'élasticité d'un tel ensemble est donnée par

$$G = k_B T \frac{M}{\xi^3} \sim \psi^{9/4} \quad \underline{30}$$

En effet il est facile de montrer que $\xi \sim \phi^{-3/4}$:
 si à l'intérieur du blob la chaîne est de volume exclu
 $\xi \sim g^{3/5}$, g étant le nombre de monomères dans ξ .
 La fraction en volume $\phi \sim \frac{g}{\xi^3} \sim \xi^{-4/3}$. ξ_N signifie
 que $g = N$.

Les mesures effectuées sur des gels à l'équilibre confirment bien cette variation du module élastique en fonction de la puissance $9/4$ de la fraction en volume du gel à l'équilibre. [2, pag 100].

Mais, que se passe-t-il hors d'équilibre, lorsque $\phi \neq \psi = \phi^*$?
 Bastide, Candau et Leibler proposent un modèle phénoménologique pour décrire cette situation [2, pag 267].

L'idée est de partir d'une énergie libre de la forme

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \mu \phi^{9/4} + A' \frac{\phi}{N} \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^l \left(\frac{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2}{3}\right) \quad \underline{31}$$

soit encore

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \mu \phi^{9/4} + A'' \phi^l \phi^{*9/4-l} \left(\frac{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2}{3}\right) \quad \underline{31a}$$

car $\phi^* \sim N^{-4/5}$

Le premier terme exprime l'énergie d'interaction chaîne solvant et le second une énergie élastique généralisée en forme de loi d'échelle.

Pour calculer la fraction de volume à l'équilibre, dans le cas d'un gonflement isotrope*, il suffit d'écrire que le potentiel chimique du solvant dans le gel est nul.

$$\mu_s(\psi) = F - \phi \frac{\partial F}{\partial \phi} = 0 \quad \underline{32}$$

Ceci donne :

$$\psi = \left[\frac{(1-l) A''}{5/4 \mu} \right]^{\frac{1}{\frac{3}{4}-l}} \phi^* \quad \underline{33}$$

C'est le théorème ϕ^* !

Par remplacement de 33 dans 31a on a

$$\frac{F_{el}}{k_B T} = \frac{5/4 \mu}{(1-l)} \psi^{\frac{3}{4}-l} \phi^l \quad \underline{34}$$

Le résultat classique se généralise donc en

$$G = g_e RT \psi^{\frac{3}{4}-l} \phi^l \quad \underline{35}$$

avec $g_e = \frac{2}{3} \frac{5/4 \mu}{N_1 (1-l)}$ N_1 le volume moléculaire et μ sont accessibles par voie expérimentale.

Si $\phi = \psi$ on retrouve bien les prévisions du théorème ϕ^* . Cette théorie ne prévoit pas la valeur de l mais, une fois celle-ci obtenue expérimentalement ($l \approx \frac{1}{2}$) il est possible

* $\Lambda_x = \Lambda_y = \Lambda_z = 1$

de prévoir avec une bonne précision les résultats de mesures du module élastique pour d'autres gels lors de l'équilibre de gonflement.

En plus cette approche permet aussi de calculer :

- + le module de compressibilité osmotique et donc le coefficient de diffusion.
- + le taux de gonflement en situation de dégonflement osmotique.
- + le coefficient de partage, dans le cas précédent, du polymère non réticulé entre le gel et la solution.

Nous avons contourné dans la présentation de ce modèle une des questions les plus préoccupantes posée par les modèles classiques :

Est-ce que les déformations se propagent dans le matériau d'une façon affine ?

La forme proposée pour l'énergie élastique suppose que, au moins dans l'état d'équilibre, où les chaînes se trouvent désinterpénétrées, les positions moyennes des réticulations se déplacent d'une façon affine.

Cette supposition est appuyée sur la réflexion suivante :

D'après les résultats de diffusion aux neutrons sur de longs chemins marqués dans le gel [2, pag 258] il y a une perte d'affinité entre l'échelle macroscopique et l'échelle de la maille, pour des chaînes très enchevêtrées.

Au niveau de la maille élémentaire, et pour des taux de gonflement assez importants, le rayon de gyration mesuré ne change presque pas.

Le réarrangement du gel soumis à la déformation ne se fait donc pas par étirement des chaînes mais, plutôt, par modification de la conformation des positions moyennes des points réticulés, comme dans un "accordeur tridimensionnel".

Néanmoins cette modification est de plus en plus difficile lorsque les chaînes se désinterpénètrent. Les mesures aux neutrons

montrent que, en effet, la perte d'affinité diminue avec le degré d'enrichissement.

Dans la limite où les chaînes occupent un volume proche de ϕ^* l'hypothèse de déformation affine ne semble donc pas dénuée de sens.

Les mécanismes de perte d'affinité n'étant pas pour le moment bien connus et quantifiés, la forme de l'énergie libre proposée postule un comportement en loi d'échelle.

CONCLUSION

Nous avons décrit les modèles classiques de l'élasticité des gels et des caoutchoucs essentiellement pour pouvoir comprendre la démarche et les problèmes posés :

- + Description de l'élasticité de l'élément constitutif
- + Assemblage de plusieurs éléments en équilibre ou hors équilibre dans le solvant.
- + Discussion de l'affinité de la déformation.

Est-ce que les modèles présentés pourraient expliquer l'élasticité des gels de silice ?

Cela nous paraît improbable. En effet, d'après les éléments de caractérisation dont on dispose et de la connaissance de la nature des liaisons établies par la silice, la chaîne est un élément rigide.

En outre il semblerait a priori que les articulations entre les divers éléments soient aussi rigides.

Ceci amènera, dans le prochain chapitre, à une discussion de ces conséquences dans les points précédents.

BIBLIOGRAPHIE II

- 1- L.R.G. TRELOAR, The physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford (1940).
- 2- J. Bastide, Thèse de Doctorat, Strasbourg (1985)
- 3- P.G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979
- 4- M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P.G. de Gennes, *Macromolecules*, 8 104 (1975)

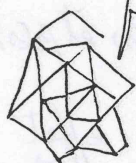
CHAPITRE III

ÉLASTICITÉ DES GELS RIGIDES

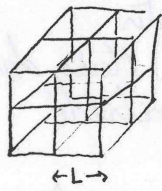
INTRODUCTION

Notre objectif, dans ce chapitre est de présenter un modèle qui puisse expliquer le comportement élastique des gels rigides, pour des petites déformations

Dans ce qui suit, nous ferons quelques suppositions simplificatrices :



- Le gel sera considéré comme un ensemble de bâtons connectés entre eux, plongés dans un solvant qui ne contribue pas à l'élasticité de l'ensemble.



- Le réseau de bâtons disposés aléatoirement en position et orientation - donc de façon isotrope - sera remplacé par un réseau cubique, où chaque tiers des bâtons s'ordonne selon un de ces axes.

En plus tous les bâtons prennent, dans cette approximation la valeur moyenne de la taille, L .

Considérons maintenant deux cas extrêmes :

+ les liaisons entre les bâtons sont mobiles. Dans le solvant la structure gel présentera des fluctuations de concentration importantes.

De la même façon que en II 10 ces fluctuations seront à l'origine d'une susceptibilité du gel

+ les liaisons sont rigides. L'angle de liaison est constant.

Dans ce cas la réponse élastique du gel proviendra de la résistance des bâtons et des liaisons à la flexion.

Envisageons premièrement ce cas.

L'ÉLASTICITÉ DES ÉLÉMENTS RIGIDES

Nous aurons toujours à calculer l'énergie élastique de chaînes rigides, de longueur L , soumises à une flexion. L'énergie due à une flexion d'une chaîne s'écrit [1, pag 572]

$$F = \frac{k_B T}{2} l_p \int_0^L (\rho^2(s) - \rho_0(s))^2 ds \quad \underline{1}$$

où l_p est la longueur de persistance de la chaîne, $\rho(s)$ et $\rho_0(s)$ sa courbure avant et après la flexion.

Il s'agit d'un résultat de physique statistique. En effet on peut considérer la longueur de persistance comme la distance à partir de laquelle les fluctuations thermiques d'un bâton fixé par une de ses extrémités deviennent importantes.

Pour une chaîne absolument rigide l_p est infini. Mais, dans la pratique, tous les bâtons présentent une certaine flexibilité.

Nous pouvons aussi identifier la chaîne à une barre de diamètre D et effectuer le calcul par la théorie de l'élasticité. Dans ce cas il faut tenir compte de la rigidité locale de la barre lors d'une flexion. [2, pag 100]. Cette rigidité est caractérisée par deux paramètres, E et I , E le module d'Young et I le moment d'inertie de la barre.

On écrit alors

$$F = \frac{EI}{2} \int_0^L (\rho(s) - \rho_0(s))^2 ds \quad \underline{2}$$

Pour une barre de section cylindrique

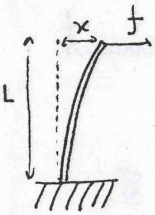
$$I = \frac{\pi D^4}{64} \quad \underline{3a}$$

et par comparaison de 1 et 2

$$l_p = \frac{\pi E D^4}{64 K_B T} \quad \underline{3b}$$

Il est donc équivalent de caractériser la rigidité des bâtons par leur module élastique ou par leur longueur de persistance.

ELASTICITÉ D'UN BATON



Un bâton encasté, soumis à son extrémité libre à une force qui lui est perpendiculaire, réagit comme un ressort dans la limite des petites déformations.

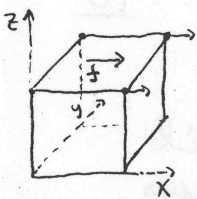
En effet (App A) son énergie de déformation s'écrit

$$F = \frac{1}{2} \frac{3 K_B T l_p}{L^3} x^2 \quad \underline{4}$$

où L est la longueur du bâton, x la déformation.
La constante de raideur est

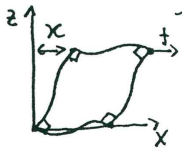
$$K = \frac{3 K_B T l_p}{L^3} \quad \underline{5}$$

ELASTICITÉ D'UNE CELLULE



Dans notre cas les bâtons sont réticulés. Il faut donc connaître la réponse élastique d'une cellule du gel. Pour fixer les idées appliquons une force de cisaillement selon Ox . Il est facile de voir que seuls les bâtons orientés

selon ox et oz seront concernés par la déformation.



Le calcul peut donc être traité dans le plan.

L'énergie nécessaire à la déformation d'un carré de côté L s'écrit (APP A)

$$F = \frac{1}{2} \frac{12 K_B T l_p}{L^3} x^2 \quad \underline{6}$$

Le carré se comporte donc, globalement, comme un ressort de constante de raideur

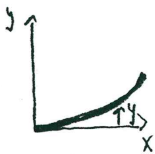
$$K = 12 \frac{K_B T}{L^3} l_p \quad \underline{7}$$

Remarquons que le rayon de courbure intervenant dans 1 s'écrit, pour des petites déformations

$$\rho = \frac{d^2 \xi}{du^2} \quad \underline{8}$$

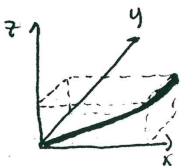
ξ étant la flèche de déformation et u égal à x, y ou z .

Par exemple pour une déformation petite selon y , dans le plan oxy on obtient



$$\rho = \frac{d^2 y}{dx^2} \quad \underline{9}$$

Plus généralement pour une déformation $\xi = \xi(y(x), z(x))$ on a [3, pag 72; 2 pag 104] :



$$\rho^2 = \left[\frac{d^2 y}{dx^2} \right]^2 + \left[\frac{d^2 z}{dx^2} \right]^2 = \rho_x^2 + \rho_y^2 \quad \underline{10}$$

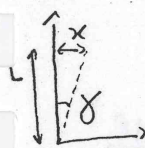
Ce résultat est très important dans la mesure où il peut permettre de découpler les contributeurs énergétiques de la flexion d'un bâton.

ELASTICITÉ DU RETICULAT

L'image du gel proposée ci dessus simplifie le calcul du module de cisaillement G du gel.

En effet, la concentration étant fixée à 3 batons par cellule, l'énergie élastique par unité de volume s'écrit, à l'aide de \underline{G}

$$\mathcal{F} = \frac{E}{L^3} = \frac{1}{2} \frac{12 k_B T l_p}{L^6} \pi^2 \quad \underline{11}$$



pour un cisaillement pur selon Ox .

Introduisons l'angle de cisaillement $\gamma = \frac{x}{L} \quad \underline{12}$

Nous avons comme habituellement

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} G \gamma^2 \quad \underline{13}$$

avec

$$G = \frac{12 k_B T l_p}{L^4} \quad \underline{14}$$

Ce résultat aurait pu être trouvé, au préfacteur près, par une loi d'échelle.

En effet le problème ayant deux tailles caractéristiques l_p et L G peut s'écrire

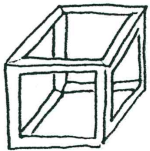
$$G = \frac{k_B T}{L^3} f\left(\frac{l_p}{L}\right) = \frac{k_B T}{L^3} \left(\frac{l_p}{L}\right)^m \quad \underline{15}$$

Mais d'après 1 G doit être linéaire en l_p . Donc $m=1$ et il en résulte 14.

La loi d'échelle offre une vision plus générale du problème car elle ne dépend pas de la structure particulière du réseau réticulé, mais ne contient pas d'informations sur le préfacteur de 14.

Expérimentalement il est plus intéressant de connaître la variation $G = G(\phi)$, ϕ la fraction en volume du réticulat.

Si chaque bâton a un diamètre D , comme il y a 3 bâtons par cellule



$$\phi = \frac{3\pi}{4} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \quad \underline{16}$$

Donc

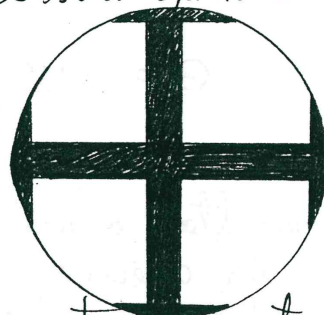
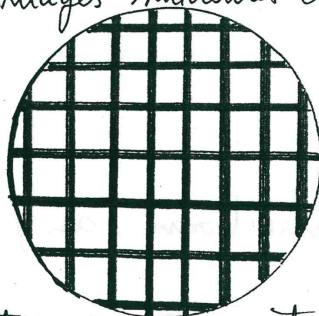
$$G = \frac{64}{3\pi^2} \frac{k_B T l_p}{D^4} \phi^2 \quad \underline{17}$$

Si on interprète l_p comme en 3b alors

$$G = \frac{E}{3\pi} \phi^2 \quad \underline{18}$$

Dans cette approche G est une fonction exclusive du rapport $\frac{D}{L}$. Comme nous l'a suggère J. Vannimenerus

les deux images suivantes du gel sont équivalentes.



Ceci n'est pas surprenant car, pour tenir compte de l'élasticité on a considéré uniquement les efforts de cisaillement. Les constantes de rigidité pour les efforts de compression ou d'extension sont en $\frac{1}{L}$ et ne se manifestent donc pas.

ELASTICITÉ D'UNE BARRE RIGIDE DE FORME QUELCONQUE

Le modèle présenté ci-dessus suppose que la contribution élastique provient de batons droits de longueur L .

~~peut~~ Essayons de généraliser ces résultats au cas où on ne peut plus considérer que les batons, entre les points de reticulaton ont une forme rectiligne, c. à d. lorsque leur forme est quelconque. Les barres gardent néanmoins leur rigidité, ce qui revient à dire que leur énergie est exclusivement d'origine élastique.

Pour simplifier les calculs(*) supposons que la barre élémentaire se trouve dans un plan (X, Y , par exemple).

Ceci ne réduit en rien la généralité des considérations suivantes.

Soit $\vec{R}(s)$ la courbe, paramétrisée par l'abscisse curviligne qui décrit la ligne élastique de la barre.

Sous l'action d'une force extérieure constante \vec{f} , appliquée dans le plan, à l'extrémité S , la barre acquiert une nouvelle forme $\vec{R}'(s)$.

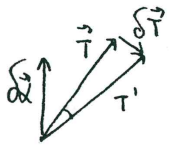
L'énergie élastique est une fonction quadratique de la déformation et s'écrit comme précédemment

$$F = \frac{k_e T l_p}{2} \int_0^S (\rho(s) - \rho_0(s))^2 ds$$

19

La différence entre les courbures peut être exprimée comme la variation du vecteur local de rotation des tangentes.

* Ceux-ci sont une version légèrement modifiée d'un résultat de Weibman et Cantor [4]



$$(\rho - \rho_0)^2 = \left[\frac{d}{ds} \delta \vec{\alpha} \right]^2 \quad 20$$

$$\text{et } \delta \vec{\alpha} = \frac{d\vec{R}}{ds} \wedge \left[\frac{d\vec{R}'}{ds} - \frac{d\vec{R}}{ds} \right] = \vec{T} \wedge \delta \vec{T} \quad 21$$

Lorsque la distorsion du bâton est produite par une force f il est plus simple d'utiliser l'énergie libre à force constante

$$\tilde{F} = F - W \quad 22$$

où W est le travail de la force

$$W = \vec{f} \cdot \delta \vec{R}(s) = \vec{f} \cdot \int_0^s \frac{d}{ds} \delta \vec{R} ds = \vec{f} \cdot \int_0^s \delta \vec{T} ds \quad 23$$

Du fait que la déformation est dans le plan

$$\delta \vec{T} = \delta \vec{\alpha} \wedge \vec{T} \quad \text{et} \quad \delta \vec{\alpha} = \delta \alpha \vec{e}_z \quad 24$$

L'ensemble des résultats 19 \rightarrow 24 permet d'écrire

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \frac{k_B T l_p}{2} \int_0^s \left\{ \left| \frac{d}{ds} \delta \alpha \right|^2 - \frac{2}{k_B T l_p} \vec{f} \cdot (\delta \vec{\alpha} \wedge \vec{T}) \right\} ds \\ &= \frac{k_B T l_p}{2} \int_0^s \left\{ \left| \frac{d}{ds} \delta \alpha \right|^2 - \frac{2}{k_B T l_p} \vec{T}(s) \cdot (\vec{f} \wedge \vec{e}_z) \delta \alpha \right\} ds \end{aligned}$$

La minimisation de \tilde{F} permet de connaître la courbe :

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \delta \alpha} = 0 \Rightarrow \left| \frac{d}{ds} \delta \alpha \right|(s) = \frac{1}{k_B T l_p} \int_0^s \vec{T}(t) \cdot (\vec{f} \wedge \vec{e}_z) dt \quad 25$$

qui rapportée dans 19 nous donne

$$F = \frac{1}{2k_b T l_p} \int_0^s [(\vec{f} \wedge \vec{e}_z) \cdot \vec{R}(s)]^2 ds \quad \underline{26}$$

+ Si on prend $\vec{R}(s)$ relatif X ($S \equiv L$) et \vec{f} relatif Y

$$F = \frac{f^2}{2} \frac{L^3}{3k_b T l_p} \quad \underline{27}$$

soit une constante élastique

$$K = \frac{3k_b T l_p}{L^3}$$

en accord avec 5

+ Si la barre n'est plus rectiligne mais est décrite par une courbe $\vec{R}(s)$ on aura

$$\langle F \rangle = \frac{f^2}{2} \frac{S \langle R_x^2 \rangle}{k_b T l_p} = \frac{f^2}{2} \frac{S \langle R^2 \rangle}{3k_b T l_p} \quad \underline{28}$$

soit une constante élastique

$$K = \frac{3k_b T l_p}{S \langle R^2 \rangle} \quad \underline{29}$$

Les chaînes rigides caractérisées par une distance bout à bout $L^2 = \langle R^2 \rangle$ se comportent comme des bâtons de module élastique 29

Ce résultat indique que, comme il était physiquement prévisible, la constante de raideur d'une telle chaîne est plus petite que celle d'un bâton

ÉLASTICITÉ DU RETICULAT :

GÉNÉRALISATION

Un calcul en tout point semblable à celui effectué lors de l'obtention de 14 nous donne

$$G = \frac{12 k_B T \rho_p}{S L^3} \quad \underline{30}$$

pour un gel formé de barres de tailles S ayant une distance bout à bout L .

Si la distribution du vecteur bout à bout peut être caractérisée par un exposant ν

$$L = S^\nu a^{1-\nu} \quad \underline{31}$$

la fraction en volume devient

$$\phi = \frac{3\pi}{4r^2} \left(\frac{a}{L}\right)^{\frac{3\nu-1}{\nu}} \quad \underline{32}$$

avec $r = a/D$; et

$$G = \frac{12 k_B T \rho_p}{a^4} \left(\frac{4r^2}{3\pi}\right)^{\frac{3\nu+1}{3\nu}} \phi^{\frac{3\nu+1}{3\nu-1}} \quad \underline{33}$$

Pour des bâtons rigides $L = S$ et donc $\nu = 1$. On retrouve alors les résultats 17 et 18

Si le vecteur bout à bout présente une distribution gaussienne on a $\nu = \frac{1}{2}$ (voir Chapitre II). Dans ce cas

$$G = \frac{K_B T}{18 a^4} l_p r^{10} \phi^5$$

34

On aboutit ainsi à un résultat qui généralise 18 et 19 et qui pourrait se résumer de la façon suivante:

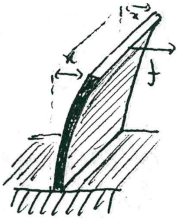
- + Pendant la polymérisation, entre deux points de réticulation les chaînes grandissent et restent figées dans une conformation donnée.

Dans l'hypothèse que nous puissions décrire cette conformation par la relation 31, la seule donnée de ν caractériserait le système. En d'autres termes les chaînes pourraient être caractérisées par une dimension fractale $d_f = \frac{1}{\nu}$.

- + Au contraire des chaînes usuelles d'élasticité d'origine entropique (voir chapitre II) celles-ci sont rigides, c.à.d. que leur réponse élastique est due à la déformation locale imposée aux angles entre monomères voisins - ou à $(\rho - \rho_0)^2$ dans l'approche continue décrite ci-dessus.

L'ELASTICITÉ DE PLAQUES PLANES

Considérons rapidement un troisième cas: les éléments de base sont des plaques planes.



L'énergie libre d'une plaque s'écrit [II 2, pag 60]

$$F = \frac{Eh^3}{24(1-\nu^2)} \int_0^L \int_0^L \left[\frac{d^2 \xi}{dx^2} \right]^2 dx dy \quad \underline{34 a}$$

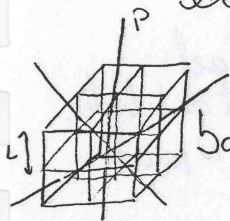
ce qui conduit à

$$G \sim \frac{Eh^3}{L^3} \sim \phi^3 \quad \underline{34 b}$$

Remarquons que contrairement à ce qui se passe pour les bâtons il n'est pas possible de définir une longueur de persistance pour les plaques planes à l'aide de l'énergie élastique.

DURCISSEMENT DES GELS

Le durcissement d'un gel par l'introduction d'autres éléments entre le réticulat peut présenter un certain intérêt expérimental.



Nous considérons le cas simple de l'introduction de bâtons de taille P dans le réseau de taille L .

L'énergie libre supplémentaire, due à l'introduction des bâtons s'écrit (comme Doi, App B)

$$A_p = C_p \frac{k_B T l_p}{2} \int_0^P \left\langle \left[\frac{d^2 \xi}{dx^2} \right]^2 \right\rangle dx \quad \underline{34c}$$

C_p étant la concentration de bâtons P .

Il faut estimer $\langle d\xi \rangle$, la flèche moyenne de la déformation imposée et $\langle d^2x \rangle$ l'intervalle moyen entre deux points d'effort sur le bâton.

$$\text{On a } \langle d\xi \rangle = (1-\lambda) L$$

$$\text{et } \langle d^2x \rangle = L^2$$

car les efforts sont transmis par le réseau.

Donc

$$G \sim C_p k_B T \frac{l_p P}{L^2} \quad \underline{34d}$$

Cette contribution au module varie linéairement avec la concentration et avec le rapport des tailles des bâtons.

Bien sur ceci a un sens pour $P > L$ car pour la situation inverse les bâtons ne contribuent pas à la rigidité des gels, pour les petits C_p