

## CHAPITRE II

### ELASTICITÉ CAOUTCHOUTIQUE



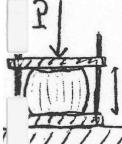
## INTRODUCTION

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 applicons 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

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

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

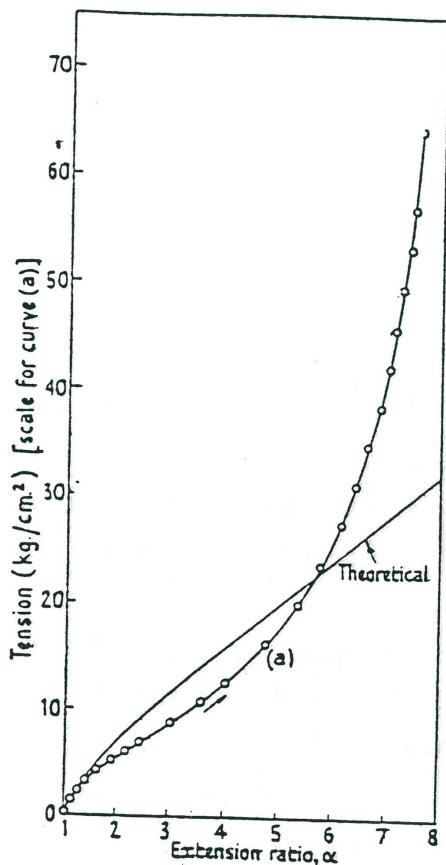


Figure 1 : [2]

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.

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

## ELASTICITÉ D'UNE CHAÎNE POLYMIÈRIQUE

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. Partons 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)

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

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

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

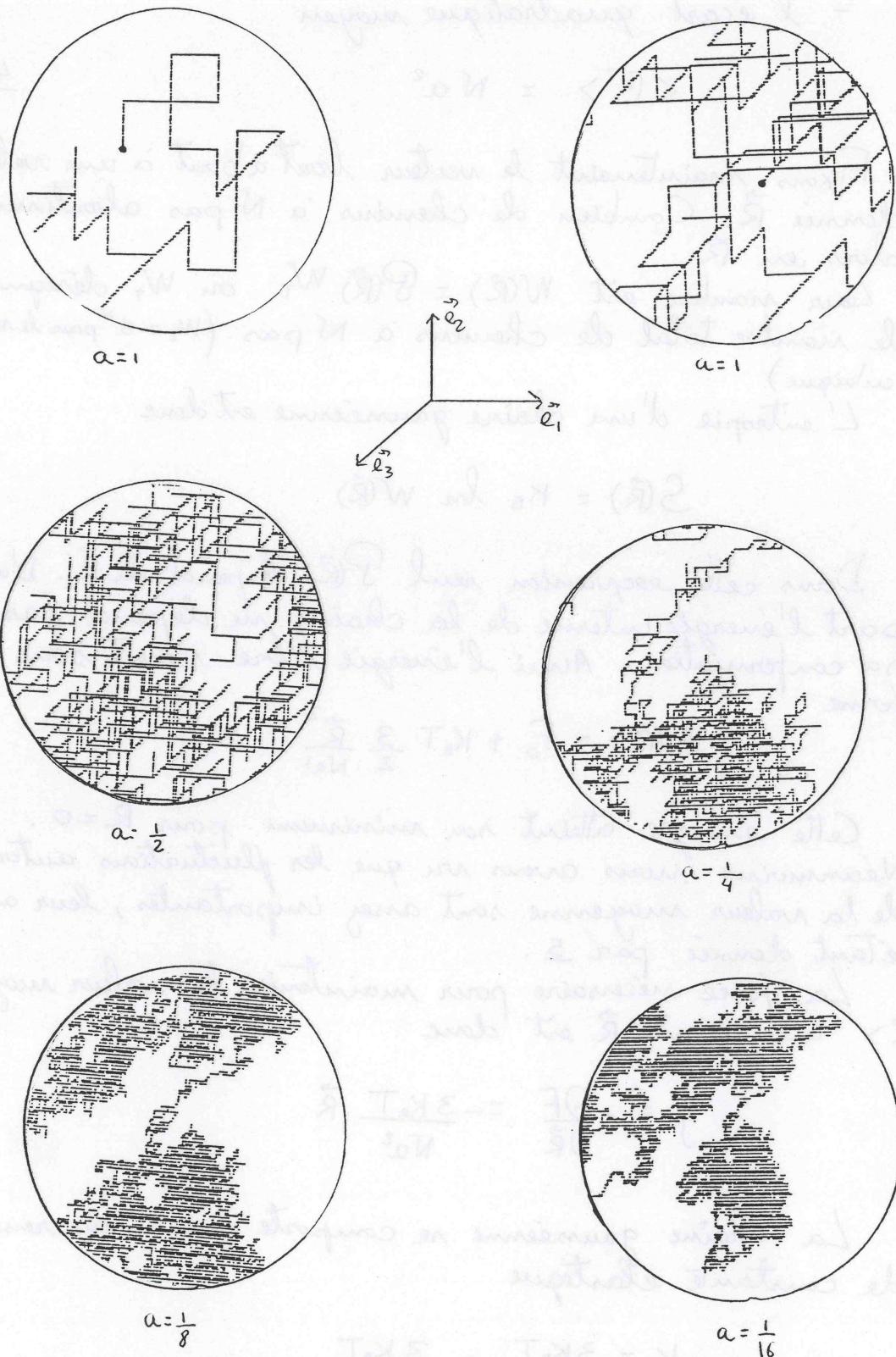


FIG 2 : Images à plusieurs échelles d'une chaîne gumméenne générée par ordinateur.  
a est le paramètre du réseau unique qui "supporte" la chaîne.

- 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

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

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  $\underline{5}$ .

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

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

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

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

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

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

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 caractéristiques des chaînes 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 générées 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

$$\langle R_{ve}^2 \rangle \simeq N^{2\nu} a^2 \quad \underline{11}$$

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

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

$$\chi_{vv} = K_{vv}^{-1} = \frac{\langle R_{vv}^2 \rangle}{3k_B T} \quad \underline{12}$$

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

## ÉLASTICITÉ D'UN CAOUTCHOUC

Nous disposons à présent d'un modèle élastique pour les chaînes polymériques, gauches ou gaufrées en bon 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 moyennner 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 :

- La reticulation des chaînes immobilise les joints. Celles-ci peuvent entre chaque point de reticulation 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

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

Maintenant il suffit de moyennner et on a

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \frac{3}{2} K_B T n \frac{\langle R^2 \rangle}{R_0^2} \quad 14$$

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

$$\bar{F}_0 = \frac{3}{2} K_B T n \quad 15$$

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

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

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

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

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

soit

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

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  $\tau_p = \frac{1}{2}$  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 trouvée la forme de la déformation, au moins pour le premier terme de l'expression de Mooney Rivlin.
- 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 au sort du limite élastique des chaînes.

Nous avions dit que les chaînes des caoutchoucs deurs 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 se 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 borne gauchéenne et qui présente donc des fluctuations correspondantes, par simple liaison chimique avec d'autres chaînes gauchéennes 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 reticulation 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 peuvent 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  $\frac{19}{19}$  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

$$G = A n^* k_B T$$

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 reticulations effectuées par réaction chimique de jactées dont on connaît la fonctionnalité, subsistent des inconnues : les défauts, les enchevêtements, 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 prevoient un bon ordre de grandeur du modèle 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 préparer 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 conceoit 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 au bon solvant - 12 - et des définitions 16 → 18 on est tenté de généraliser aux gels le modèle de Kuhn

Pour une compression uniaxiale selon  $X$

$$\frac{F}{A_x - A_x^2} = G = \frac{AK_B T_m}{V} = A_m^* K_B T \phi \quad 26$$

Où  $\phi = \frac{V_0}{V}$  27

est la fraction en volume de retraitat sec, et  $n^*$  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  $\lambda$  induite sur le gel de volume  $V$ , le vrai écart à l'état d'équilibre sera exprimé par la déformation totale

$$\lambda_i = \lambda_i \left( \frac{V}{V_{ref}} \right)^{2/3} \quad i=x,y,z \quad 28$$

si le gonflement de  $V$  à  $V_{ref}$  est isotrope.

Le module devient alors

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

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  $\phi$  de polymère dans le gel
- + de la fraction en volume  $\psi$  de polymère pour un gel à l'équilibre.

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

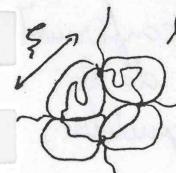
la variation avec  $\psi$ . En plus, parfois on est obligé de choisir  $\psi \neq \psi_{eq}$  pour obtenir un meilleur accord.

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 prédire la bonne variation du module avec  $\psi$ .

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 reticulées de masse assez importante (ex: polystyrène  $M > 3 \times 10^6$  dans le toluène) est très semblable à celle d'un gel.

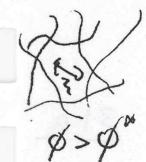
Du point de vue microscopique la caractéristique principale d'une telle solution est l'existence de deux comportements distincts, l'un au dessous et l'autre au dessus d'une taille caractéristique  $\xi$ , la largeur de corrélation [4].



Pour des tailles inférieures à  $\xi$  les chaînes ont un comportement de bon solvant. Pour des tailles supérieures à  $\xi$  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  $\xi$ .



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



Si on prépare un gel à une concentration  $\phi$  légèrement supérieure à  $\phi^*$ , les chaînes interagiront entre elles et auront tendance à s'exclure. Mais cette exclusion - dont est responsable la pression osmotique - ne peut se continuer au-delà de  $\phi^*$  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  $\phi^*$ : un gel préparé dans des conditions proches de  $\phi^*$  maintient automatiquement cette concentration.  $\phi^*$  est donc égal à  $\psi$ , fraction de volume à l'équilibre.

L'élasticité d'un tel ensemble est donnée par

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

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  $\xi$ .

La fraction en volume  $\phi \sim \frac{g}{\xi^3} \sim \xi^{-4/3}$ .  $\xi_N$  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, Caudau 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 générée en forme de loi d'échelle.

Pour calculer la fraction de volume à l'équilibre, dans le cas d'un gellement isotrope<sup>(\*)</sup>, il suffit d'écrire que le potentiel chimique du solvant dans le gel est nul.

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

Ceci donne :

$$\psi = \left[ \frac{(1-l) A''}{5/4 \mu} \right]^{\frac{1}{9-l}} \phi^l \quad \underline{33}$$

C'est le théorème  $\phi^*$  !

Par remplacement de 33 dans 31a on a

$$\frac{F_{el}}{K_b T} = \frac{5/4 \mu}{(1-l)} \psi^{\frac{9-l}{4}} \phi^l \quad \underline{34}$$

Le résultat classique se généralise donc en

$$G = g_e R T \psi^{\frac{9-l}{4}} \phi^l \quad \underline{35}$$

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

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

---

\*  $A_x = A_y = A_z = 1$

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 ne trouvent pas d'interférences, 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.

À un 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 modifications de la conformatio[n] des positions moyennes des points réticulés, comme dans un "accordeon tridimensionnel".

Neanmoins cette modification est de plus en plus difficile lorsque les chaînes se dessinent peniblement. 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  $\phi^*$  l'hypothèse de deformation affine ne semble faire pas 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.
- + Discours 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 aussi 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. TRELLOAR , 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. Duplex , C. Picot , P.G. de Gennes , Macromolecules , 8 104 (1975)



### CHAPITRE III

### ÉLASTICITÉ DES GELS RIGIDES



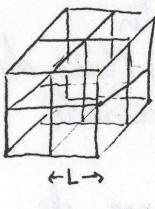
## INTRODUCTION

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 batons connectés entre eux, plongés dans un solvant qui ne contribue pas à l'élasticité de l'ensemble.



- Le réseau de batons disposés aléatoirement en position et orientation - donc de façon isotrope - sera remplacé par un réseau cubique, où chaque bâton tourne selon un de ces axes.

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

Considérons maintenant deux cas extrêmes :

- + les liaisons entre les batons 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 batons et des liaisons à la flexion.

Emissons brièvement ce cas.

## L'ÉLASTICITÉ DES ELEMENTS RIGIDE

Nous auront 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]

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

où  $l_p$  est la longueur de persistence 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 l'quelle 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 pourrons 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

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

Pour une barre de section cylindrique

$$I = \frac{\pi D^4}{64}$$

3a

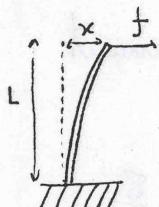
et par comparaison de 1 et 2

$$l_p = \frac{\pi}{64} \frac{E}{K_B T} D^4$$

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

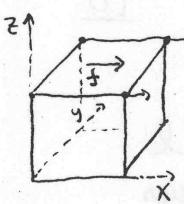
En effet (App A) son énergie de déformation s'écrit

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

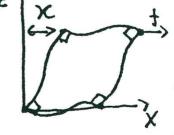
où L est la longueur du bâton, x la déformation.  
La constante de raideur est

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

#### ELASTICITÉ D'UNE CELLEULE



Dans notre cas les bâtons sont reticulés. 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)

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

Le carré ne 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

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

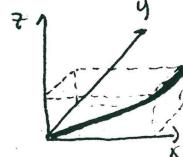
$\xi$  étant la flèche de déformation et  $u$  égal à  $x, y$  ou  $z$ .

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] :



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

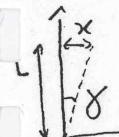
Ce résultat est très important dans la mesure où il peut permettre de découpler les contributions énergétiques de la flexion d'un bâton.

## 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  $G$

$$F = \frac{E}{L^3} = \frac{1}{2} \frac{12 K_B T l_p}{L^6} x^2 \quad 11$$



pour un cisaillement pur selon  $Ox$ .

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

Nous avons comme habituellement

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

avec

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

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

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

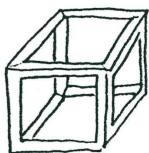
$$G = \frac{K_B T}{L^3} f\left(\frac{l_p}{L}\right) = \frac{K_B T}{L^3} \left(\frac{l_p}{L}\right)^m \quad 15$$

Mais d'après 11  $G$  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  $G = G(\phi)$ ,  $\phi$  la fraction en volume du réticulat.

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



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

16

Donc

$$G = \frac{64}{3\pi^2} \frac{K_b T l_p}{D^4} \phi^2$$

17

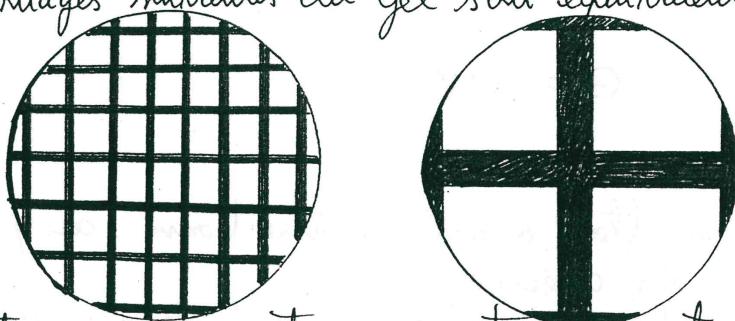
Si on interprète  $l_p$  comme en 3b alors

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

18

Dans cette approche  $G$  est une fonction excluante du rapport  $\frac{D}{L}$ . Comme nous l'a suggéré J. Vannimmoers

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 raideur 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  $L$ .

Essayons de généraliser ces résultats au cas où on ne peut plus considérer que les batons, entre les points de reticulation, 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  $\vec{R}'(s)$ .

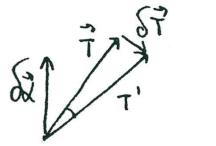
L'énergie élastique est une fonction quadratique de la déformation et s'écrit comme précédemment

$$F = \frac{K_{st} l_b}{2} \int_0^S (\rho(s) - \rho'(s))^2 ds$$

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 Neumann et Cantor [4].



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

20

$$\text{et } \delta \vec{x} = \frac{d \vec{R}}{ds} \wedge \left[ \frac{d \vec{R}}{ds} - \frac{d \vec{R}}{ds} \right] = \vec{T} \wedge \vec{\delta T} \quad \underline{21}$$

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

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

22

où  $W$  est le travail de la force

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

Du fait que la déformation est dans le plan

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

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

$$\tilde{F} = \frac{k_B T_{fp}}{2} \int_0^s \left\{ \left| \frac{d \delta x}{ds} \right|^2 - \frac{2}{k_B T_{fp}} \vec{f} (\delta \vec{x} \wedge \vec{T}) \right\} ds$$

$$= \frac{k_B T_{fp}}{2} \int_0^s \left\{ \left| \frac{d \delta x}{ds} \right|^2 - \frac{2}{k_B T_{fp}} \vec{T}(s) (\vec{f} \wedge \vec{e}_z) \delta x \right\} ds$$

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

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \delta x} = 0 \Rightarrow \left| \frac{d}{ds} \delta x \right|(s) = \frac{1}{k_B T_{fp}} \int_0^s \vec{T}(\tau) (\vec{f} \wedge \vec{e}_z) d\tau \quad \underline{25}$$

qui rapportée dans 19 nous donne

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

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

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

soit une constante élastique

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

en accord avec 5

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

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

soit une constante élastique

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

Les chaînes rigides caractérisées par un degré de liberté 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

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

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  $\nu$

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

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  $r = a/\phi$  ; et

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

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

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

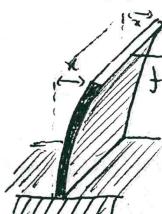
34

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 retraitement 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  $\nu$  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  $(\phi - \phi_0)^2$  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 [III 2, pag 60]

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

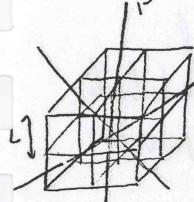
ce qui conduit à

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

Remarquons que contrairement à ce qui se passe pour les batans il n'est pas possible de définir une largeur 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 réseau peut présenter un certain intérêt expérimental.



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

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

$$\mathcal{A}_p = C_p \frac{k_B T l_b}{2} \int_0^P \left[ \frac{d^2 \xi}{dx^2} \right]^2 dx \quad 34c$$

$C_p$  étant la concentration de batons  $P$ .

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

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

et  $\langle d^2 x \rangle = L^2$

car les efforts sont transmis par le réseau.

Donc

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

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

Bien sûr ceci n'a pas sens pour  $P > L$  car pour la situation inverse les batons ne contribuent pas à la rigidité des gels, pour les petits  $C_p$ .