

ELASTICITÉ D'UN RÉTICULAT MOBILE :

ORIGINE ENTROPIQUE

Considérons un ensemble de bâtons dont les angles des liaisons varient librement.

Avant d'estimer la réponse élastique d'un tel gel, il convient de faire quelques remarques sur son degré de liberté.

Pour cela considérons le comme un ensemble de N points liés entre eux par des batonnets de taille L .

Convenons que chaque point est connecté à z voisins.

Pour décrire le mouvement des points il faut, dans un espace à d dimensions, dN coordonnées.

Les positions de chaque couple de voisins obéissent aux conditions $\|r_i - r_j\| = L_{ij}$.

Il y a bien sûr $\frac{Nz}{2}$ relations de ce type dans le volume "infini". Le nombre total de degrés de liberté du système s'écrit donc

$$m = dN - \frac{zN}{2} \quad \underline{35}$$

Le nombre de degrés de liberté par point est

$$\Theta = d - \frac{z}{2} \quad \underline{36}$$

Par exemple à trois dimensions, si on veut que le système garde intérieurement une certaine mobilité il faut que $z < 6$.

Avec $z=4$ on aura un degré de liberté par point.

Admettons que le système garde une certaine mobilité et choisissons pour décrire son état un ensemble d'angles α_i qui forment les bâtons entre eux.

Par exemple, si $n=4$ chaque point se verra attribuer un angle.

À une température non nulle le système présentera des fluctuations spontanées qui détermineront sa susceptibilité (voir page 41).

$$\chi = \frac{\langle R^2 \rangle}{kT}$$

37

où R est le vecteur qui dans un système d'axes donné décrit la position de l'extrémité d'un bâton.

Les fluctuations de l'extrémité des bâtons peuvent s'exprimer en fonction des fluctuations $\delta\alpha$ autour des angles α .

$$\langle R^2 \rangle = L^2 \langle \delta^2 \alpha \rangle$$

38

Le module élastique est alors

$$G = \frac{k_B T}{L^3 \langle \delta^2 \alpha \rangle^{3/2}}$$

39

Au cours de la détermination du module élastique d'origine entropique une information importante s'est dégagée : la loi de variation de G avec L et, par conséquence, avec ϕ . Néanmoins il reste un paramètre dont le calcul exact est difficile : $\langle \delta^2 \alpha \rangle$. Il est fixé, d'une façon très complexe, par la topologie du réseau.

On peut exprimer ce résultat en fonction de la fraction volumique ϕ , donnée par 32

$$G = \frac{k_B T}{a^3} \frac{1}{\langle \delta^2 \alpha \rangle} \left(\frac{4r^2}{3\pi} \right)^{\frac{3\nu}{3\nu-1}} \phi^{\frac{3\nu}{3\nu-1}}$$

40

$$\nu=1 \Rightarrow G \sim \phi^{3/2}; \quad \nu=\frac{1}{2} \Rightarrow G \sim \phi^3$$

41

LE SYSTÈME RÉEL

Quel sera l'effet prédominant dans un cas réel où l'existence des deux types d'élasticité-rigide et entropique n'est pas exclue?

Du point de vue macroscopique on impose la contrainte T . Les deux contributions sont donc en parallèle et on a un module équivalent

$$G_{\text{eq}}^{-1} = G_{\text{rig}}^{-1} + G_{\text{ent}}^{-1} \quad 42$$

Pour $G_r \approx G_e$ les deux effets seront confondus

Si $G_r G_e^{-1} \ll 1$ l'élasticité entropique ne se manifestera pas et $G = G_e$.

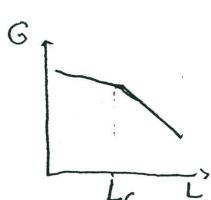
Bien sûr si $G_r G_e^{-1} \gg 1$; $G = G_r$

La variation de G avec L sera donc différente selon qu'on se trouve au dessous ou au dessus d'une certaine longueur critique L_c , que pour des batons droits ($\nu=1$) s'écrit

$$L_c = 12 l_p \langle \delta^2 \alpha \rangle \quad 43$$

Cette formule, facilement généralisable à $\nu \neq 1$, exprime un résultat prévisible :

+ Les grandes rigidités des batons et les faibles liaisons entre eux favorisent l'élasticité d'origine entropique. Donc



$L \ll L_c$	$G = G_e$
$L \gg L_c$	$G = G_r$

44

On peut aussi calculer une fraction volumique critique en dessous de laquelle ce système pourrait présenter une élasticité entropique

Pour $\nu=1$ $\phi_c = \frac{3\pi}{4\pi^2} \left(\frac{a}{12 l_p \langle \delta^2 \alpha \rangle} \right)^2$

45

RESUMÉ DES RESULTATS

Avant de comparer ces prévisions aux résultats expérimentaux quelques remarques s'imposent

Le module élastique s'exprime d'une façon générale par

$$G = C \phi^\beta \quad 46$$

REGIME RIGIDE

Si le régime rigide prédomine

$$\beta = \beta_r = \frac{3\nu+1}{3\nu-1} \quad 47a$$

$$C = C_r = \frac{12K_B T b_p}{a^4} \left(\frac{4r^2}{3\pi} \right)^{\frac{3\nu+1}{3\nu-1}} \quad 47b$$

Le exposant β_r dépend exclusivement de la dimension fractale de l'objet $d_f = \frac{1}{\nu}$. Il peut donc être comparé aux résultats expérimentaux à condition d'avoir pu, par ailleurs, caractériser le matériau au neutrons, par SAXS, etc.

Le coefficient C_r dépend de deux paramètres difficiles à calculer précisément. Le rapport r doit être de l'ordre de 1 ou légèrement supérieur.

La longueur de persistance est, pour des chaînes rigides beaucoup plus grande que la taille des batons.

Introduire l'identité 3b dans la relation 47b
 n'apporte pas de simplification au calcul de C_r car ce module est représentatif d'une certaine organisation du matériau réel qui peut ne pas se reproduire au niveau de la tige

REGIME ENTROPIQUE

Si le régime entropique prédomine

$$\beta = \beta_e = \frac{3\nu}{3\nu-1} \quad 48a$$

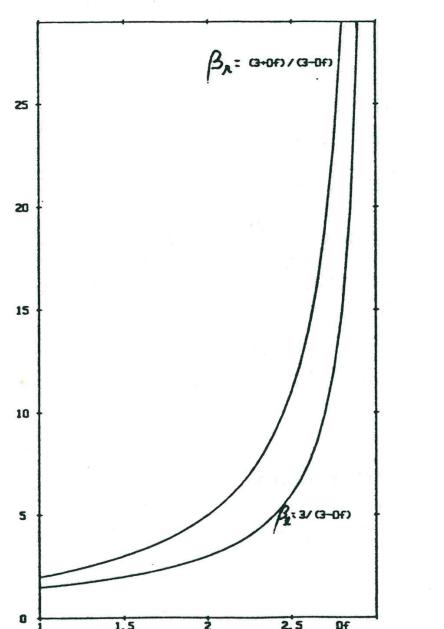
$$C = C_e = \frac{KT}{a^3(\delta^2\alpha)} \left(\frac{4r^2}{3\pi} \right)^{\frac{3\nu}{3\nu-1}} \quad 48b$$

De même façon β_e est directement comparable à l'expérience

La connaissance de C_e dépend de la valeur des fluctuations qui expriment le degré de flexibilité des fonctions, compte tenu des contraintes topologiques.

Ce paramètre toujours plus petit que 1, dans le cas où les fonctions sont très flexibles doit être de l'ordre de 1 car alors $R^2 \approx L^2$.

Variation de
 β_e et β_r
 avec la dimension
 fractale D_f



COMPARAISON AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il n'est pas possible, en ce moment, de tester tous les résultats des paragraphes précédents.

À notre connaissance des mesures d'élasticité des gels rigides ont été effectuées sur

- + Les gels de silice [5].
- + Les gels de Kappa-Carraghénane
- + les gels de polydiacrylique [6, 7].

GELS DE SILICE

Sur ces gels nous possédons deux sources d'information

- les travaux de J.Dumas, J.Seruguet et coll. [5] qui nous renseignent sur

- le module élastique
- la taille des cellules (pores).

- les travaux de caractérisation de BRINKER et coll. [8]

- le coefficient ν [9]
- la surface spécifique [9]
- un modèle de structure [10]

Il est difficile de faire le couplage entre les deux groupes de résultats car, même si ils sont complémentaires, il faut

obtenus sur des gels préparés de façons différentes.

Signalons que B. Cabane, sur des gels d'une préparation identique à celle utilisée par Dumas semble obtenir un coefficient ν comparable à celui de Brinker.

Nous avons signalé, au premier chapitre que les mesures sur des gels de silice, fabriqués à un R.M constant, présentent une variation de ν avec ϕ selon une puissance proche de 5. (figure I.10)

Les mesures de caractérisation des ces gels indiquent une dimension fractale de $2 \pm 0,1$ soit $\beta_r = 5 \pm 0,5$. Ces résultats expérimentaux semblent en accord avec les résultats prévus par notre approche.

Essayons d'estimer la valeur de la constante C_r , à l'aide de la valeur du Modèle d'Young de la silice amorphe $E = 7,2 \times 10^{10} \text{ J m}^{-2}$ et $n=1$.

$$C_r = 5,6 \times 10^8 \text{ J m}^{-3}$$

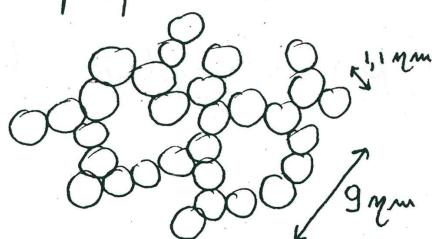
La valeur expérimentale, obtenue par régression est

$$C_r = 7,2 \times 10^{13} \text{ J m}^{-3}$$

Cette différence n'a rien d'étonnant car E ne représente pas correctement la rigidité locale - barres creuses, liaisons chimiques légèrement différentes, etc -.

En plus cette approche est purement macroscopique dans la mesure où on ignore complètement la nature locale des interactions et de la structure chimique.

SHAEFER [10] propose une structure d'allure suivante



Sous cette géométrie r devrait être proche de 1.
Une estimation de r peut être obtenue par comparaison
de la surface spécifique avec le volume
En effet, pour des chaînes rigides gaussiennes

$$r = \frac{3\pi}{\text{surf} \times L}$$

49

où surf est la surface spécifique en m^{-1} et L la taille des
cellules du gel.

En comparant les résultats de [9] et [10] on obtient
 r voisin de 1.

Cette représentation est donc cohérente.

Mais même dans un tel cas de billes de silice aggregées de
façon aléatoire il serait illusoire de prétendre les remplacer
par des barres dont le diamètre permettrait d'obtenir par le
calcul une constante effective identique à celle de l'expérience
car nous ne connaissons pas la nature de "la colle" entre les billes.

En admettant la validité de la relation 47b nous obtenons

$$l_p = 1,8 \text{ m}$$

avec $a = 1,1 \text{ mm}$ et $r = 1$

Nous venons de constater les difficultés d'une caractérisation
complète de la rigide locale dans le gel.

Dans ce qui suit on ne contentera donc de comparer l'évolution
du module avec la fraction en volume.

GELS DE KAPPA - CARRAGHENANE

Ces gels sont constitués de chaînes de galactose et de anhydro-
galactose plus au moins sulfatées.

La transition gel de ces systèmes a été étudiée par ROCHAS [11].

Récemment quelques mesures d'élasticité ont été effectuées par ROCHAS et RINAUDO, qui ont eu la gentillesse de nous communiquer le résultat suivant :

$$G \sim \phi^x \quad x = 2 \pm 0,1$$

compatible avec la micrographie de la figure 1. qui suggère un coefficient $\nu = 1$

GELS DE POLYDIACETYLENE

En juillet de 83 Heeger rapportait [12] la découverte d'une transition hélice rotée pour des chaînes de polydiacétylène dans le chloroforme/hexane et quelques mois plus tard [6] la possibilité de gélification d'un tel ensemble de molécules dans leur phase hélice, dans la toluène.

Récemment Kapitulnik [7] a effectué des mesures d'élasticité sur de tels systèmes et trouvé

$$G \sim \phi^{2,9}$$

Il nous manque une caractérisation précise des chaînes : on ignore la valeur de ν , et on ne connaît pas la texture du gel.

Dans l'hypothèse de $\nu = 1$ la valeur de β_r obtenue par 47a est inférieure à la valeur expérimentale.

Kapitulnik, par un calcul estimatif proche du nôtre l'avait déjà remarqué et avait aussi souligné que la différence pourrait venir d'une contribution entropique des fonctions.

Selon notre approche, une valeur de $\beta \approx 3$ pourrait s'expliquer par :

- la suppression d'une contribution purement rigide, à un $\nu = 0,67$

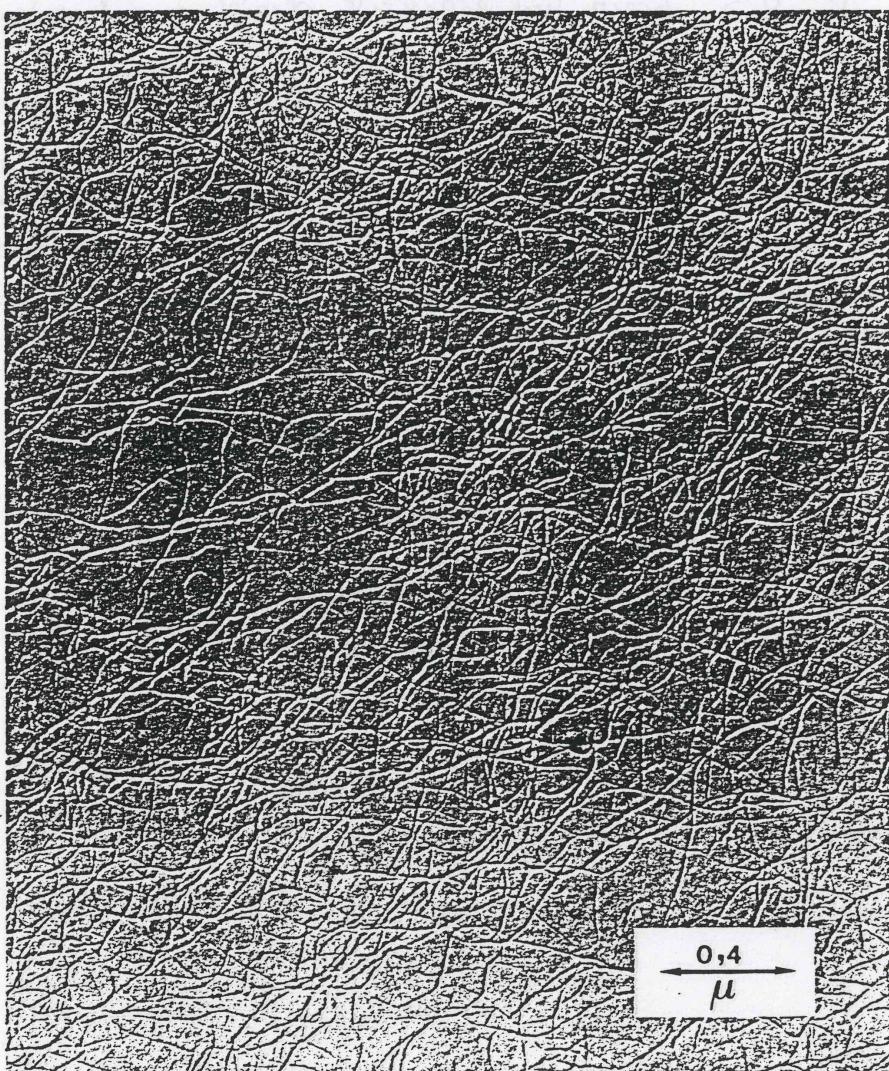


Figure 1 : Microscopie électronique d'une solution à 4 g/l de kappa-carraghénane (potassium) sous forme de dimères d'hélice, diluée à 0,2 % avec de l'alcool. Ombrage au tungstène.

- $\nu = 0,5$ pour une élasticité d'origine entropique.
- une situation de transition entre ces deux comportements.

Pour pouvoir trancher entre ces différentes possibilités il faudrait

- + pourvoir connaître le coefficient ν (mesures aux neutrons, SAXS... dont nous ignorons si elles sont envisageables).
- + faire varier la taille des polymères de façon à pourvoir être sur que la région étudiée ne correspond pas à une région de transition.

BIBLIOGRAPHIE III - APP

- 1 - L. Landau et E. Lifchitz, Physique statistique, Ed Mir Moscow (1960)
- 2 - L. Landau et E. Lifchitz, Théorie de l'élasticité, Ed Mir Moscow (1969)
- 3 - Fadell, Vector calculus and differential equations.
- 4 - Y. Kantor, I. Webman, Phys. Rev. Lett., 52, 1891 (1984)
- 5 - J. Dumas, S. Baza, J. Serugheiti, J. of Mat. Sci. Lett. 5, 478 (1986)
- 6 - M. Sinclair, K.C. Lim and A.J. Heeger, Phys Rev Lett 51, 1768 (1983)
- 7 - A. Kapitulnik, K.C. Lim, S.A. Casalnuovo and J. Heeger, Macromolecules 19 676 (1986)
- 8 - C.-J. BRINKER et coll., J. of Non-Crystalline Solids 63 45 (1984)
- 9 - D. Shaefer, K. Keefer, Mat Res Soc Symp Proc. 32, 1 (1984)
- 10 - D. Shaefer, K. Keefer, Phys Rev Lett 56, 2199 (1986)
- 11 - C. ROCHAS, Thèse de Doctorat, Grenoble (1982)
- 12 - K.C. Lim, C.R. Fouquer Jr, and A.J. Heeger, Phy. Rev Lett 50, 1934 (1983)
- 13 - M. ALBICES, Resistance des Matériaux appliquée, II, Collection UTI - ITBTP.
- 14 - L. Onsager, Ann N.Y. Acad. Sci. 51, 627 (1949)
- 15 - M. Doi and S.F. Edwards, J. Chem Soc, Faraday Trans, 2, 74 560 (1978); 74 918 (1978)
- 16 - M. Doi et N.Y. Kuzuu, J. polymer Sci Polymer Phys. Ed 18 409 (1980).

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail n'embranche pas toutes les possibilités d'exploration ouverte par l'étude des gels rigides.

En effet nous nous sommes centrés surtout sur l'étude du module d'élasticité G et sur sa variation avec la fraction de volume du réticulat, dans plusieurs cas de figure :

- + structure à angles de liaison rigides
- + structure à angles de liaison mobiles
- + forme quelconque des barres
- + durcissement par l'addition d'une faible concentration de bâtons.

Nous y avons souligné que cette variation pourrait être caractérisée par un exposant qui s'exprime comme une fonction de la dimension fractale des chaînes.

Les considérations du dernier chapitre peuvent facilement entraîner de nouveaux développements relatifs à :

- la réponse en déformation pour des situations autres que le cisaillement.
- à l'élasticité d'un milieu anisotrope.

En outre, du point de vue expérimental, et comme nous l'avons signalé au chapitre II, le gonflement et dégonflement des gels peut nous apporter d'autres informations importantes sur la nature du système.

Ainsi il pourrait être intéressant de procéder au dégazement osmotique du gel de silice. La seule difficulté expérimentale réside dans la recherche d'un polymère de silice qui ne réagisse pas chimiquement avec le gel.

Il serait aussi envisageable de suivre le séchage du gel et vérifier la variation du poids du gel en fonction de sa taille.

Cette variation de densité au séchage, qui constitue une donnée expérimentale intéressante, pourrait en outre nous renseigner sur le processus de dégazement.

Nous avons appris que B. Cabane effectue des expérimentations sur les gels en vue d'obtenir de nouvelles caractérisations.

Cette étude pourrait donc, dans un avenir proche, être enrichie par une éventuelle confrontation avec de nouvelles données expérimentales.

APPENDICE A

CALCULS DE RÉSISTANCE DE MATERIAUX

APPENDICE A

Dans cet appendice nous développerons quelques calculs de résistance des matériaux.

Pour résoudre le problème de la faible flexion des bâtons il faut toujours résoudre l'équation différentielle [III.2 pag 120]

$$\frac{d^4 \varphi}{dz^4} = 0 \quad \text{pour des forces concentrées} \quad A1$$

φ étant la flèche de déformation

avec les conditions aux limites appropriées.

La force concentrée est toujours reliée à φ par [III.2 pag 120]

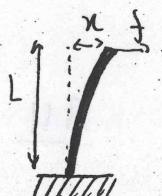
$$\frac{d^3 \varphi}{dz^3} = - \frac{f}{EI} \quad A2$$

où E est le module d'young caractérisant le matériau et I son moment d'inertie.

Pour des barres cylindriques de diamètre D

$$I = \frac{\pi D^4}{64} \quad A3$$

CAS DU BATON ENCASTRÉ À UNE DE SES EXTRÉMITÉS.



Compte tenu de A1 il faut résoudre

$$\varphi = Az^3 + Bz^2 + Cz + D$$

A4

Les conditions aux limites sont

$$\begin{aligned}\varphi(0) &= 0 & \varphi(L) &= x \\ \varphi'(0) &= 0 & \varphi''(L) &= 0\end{aligned}$$

A5

ce qui donne

$$\varphi = \frac{x}{2L^3} z^2 [3L - z] \quad \underline{\text{A6}}$$

Pour obtenir la constante de raideur équivalente on peut :

+ calculer la force par A2

$$f = \frac{3EI}{L^3} x \quad \underline{\text{A7}}$$

d'où une constante de raideur

$$K = \frac{3EI}{L^3} \quad \underline{\text{A8}}$$

(l'absence de signe \rightarrow en A7 vient de la convention sur les forces)

+ calculer l'énergie de déformation

$$F = \frac{EI}{2} \int_0^L \rho^2(z) dz \quad \underline{\text{A9}}$$

avec

$$\rho(z) = \frac{d^2\varphi}{dz^2} \quad \underline{\text{A10}}$$

ce qui donne

$$F = \frac{1}{2} \frac{3EI}{L^3} x^2 \text{ soit } K \text{ comme en A8} \quad \underline{\text{A11}}$$

CAS DU BATON ENCASTRÉ À SES DEUX EXTREMITÉS
ET SOUMIS À UN DÉPLACEMENT DE CISAILLEMENT



conditions
aux limites

$$\varphi(0) = 0 \quad \varphi(L) = x$$

$$\varphi'(0) = 0 \quad \varphi'(L) = 0$$

A12

$$\text{et } \varphi = \frac{x}{L^3} z^2 [3L - 2z]$$

A13

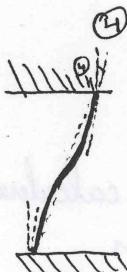
Remarquons que chaque moitié du bâton se comporte comme dans le problème précédent.

Si on multiplie l'échelle du problème par 2 ($x \rightarrow 2x$, $L \rightarrow 2L$) on obtient A6

$$F = \frac{1}{2} \frac{12EI}{L^3} x^2 \quad \text{soit } K = \frac{12EI}{L^3}$$

A14

Ce résultat peut être généralisé à un angle d'enca斯特ement quelconque. Dans ce cas



$$\begin{aligned} \varphi(0) &= 0 & \varphi(L) &= x \\ \varphi'(0) &= \Theta & \varphi'(L) &= \Theta \end{aligned}$$

A15

$$\text{et } \varphi = \left[\frac{x}{L^3} - \frac{\Theta}{L^2} \right] z^2 (3L - 2z) + \Theta z$$

A16

Si $\Theta = 0$ on retrouve A13

L'énergie dépend maintenant de Θ

$$F = \frac{EI}{2} \left[\frac{x^2}{L^3} + \frac{\Theta^2 L}{L^2} - 2x\Theta \right]$$

A17

Si on relaxe Θ la barre sortante relâche la diagonale

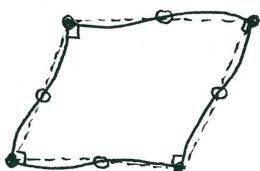
$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = 0 \Rightarrow \Theta = \frac{x}{L}$$

A18

CAS DU CARRE À ANGLES DE CIASON RIGIDES

Ce système est hyperstatique d'ordre 4 et il faudrait alors utiliser les techniques habituelles du calcul des portes.

La symétrie du système nous donne 4 points de moment nul



On peut alors ramener son étude à l'élément

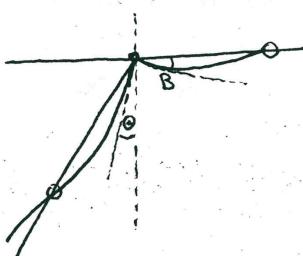


qui n'est plus hyperstatique.

Dans la démarche classique [III,13, pag 70] on calculerait alors le déplacement x_c et les réactions d'appui ; puis on appliquerait les équations de Brune pour avoir la déformée.

Nous suivrons ici une démarche équivalente mais, à notre avis plus parlante.

Les quatre barres seront considérées comme des barres encartées (puisque les angles de liaison sont rigides) et soumises à une déformation x_c .



Pour les barres verticales

$$\varphi = \left[\frac{x}{L^3} - \frac{\Theta}{L^2} \right] (3L - 2z) z^2 + \Theta z$$

A19

et pour les horizontales

$$\varphi = \left[\frac{x}{L^3} - \frac{B}{L^2} \right] (3L - 2z) z^2 + B z$$

A20

avec la relation

$$B = \frac{x - \Theta L}{L}$$

A21

L'énergie devient

$$F = \frac{EI}{2} 24 \left\{ \frac{x^2}{L^3} + \frac{2\Theta^2 L - 2x\Theta}{L^2} \right\}$$

A22

et son minimisation nous donne

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = 0 \Rightarrow \Theta = \frac{1}{2} \frac{x}{L}$$

A23

et $F = \frac{12EI}{L^3 z} x^2$ soit une constante de raideur

équivalente

$$K = \frac{12EI}{L^3}$$

A24

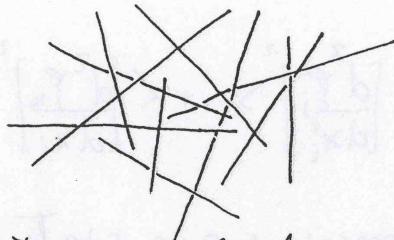
APPENDICE B

ELASTICITÉ NON LINÉAIRE
MODÈLE DE DOI

APPENDICE B

LE MODÈLE DE DOI ET KUZUU^(*)

Le système étudié par Doi peut être visualisé par la figure suivante



Il s'agit de molécules polymériques rigides, qui peuvent être représentées par des bâtons de taille L et de diamètre D , plongés dans un solvant.

Un tel ensemble de bâtons présente une transition nématische. [ONSAGER, III¹⁴]

Onsager a alors démontré que cette transition avait lieu à des concentrations proches de $\frac{1}{DL^2}$.

Le volume DL^2 correspond à l'espace minimal que les bâtons peuvent occuper sans se gêner mutuellement.

Au dessus de cette concentration les bâtons ont une faible probabilité d'interagir entre eux et le comportement du système est viscoélastique [Doi et EDWARDS, III¹⁵].

Au dessus de $C = \frac{1}{DL^2}$ le système se trouve normalement dans sa phase nématische, mais peut aussi se trouver dans un état métastable amorphe, les bâtons se disposant alors de façon isotrope.

^(*)Pour une étude approfondie de ce modèle voir [III, 15].

C'est cette isotropie qui justifie l'approximation suivante : chaque tiers de baton s'oriente selon un deux axes coordonnés.

Les batons ne sont pas réticulés et la concentration n'est pas fixée par la taille L .

L'énergie élastique par unité de volume, somme des énergies des trois ensembles de batons s'écrit alors

$$A = \frac{c}{3} (\langle F_x \rangle + \langle F_y \rangle + \langle F_z \rangle) \quad B1$$

$$F_i = \frac{EI}{2} \int_0^L \left\{ \left\langle \left[\frac{d^2 \xi_j}{dx_i^2} \right] \right\rangle + \left\langle \left[\frac{d^2 \xi_k}{dx_i^2} \right] \right\rangle \right\} dx_i \quad B2$$

Cette formulation exprime que c'est l'effort de flexion des barres rigides qui est à l'origine de l'énergie de déformation.

Comme ce calcul n'a qu'un but estimatif il est raisonnable de considérer la dernière comme un rapport d'éléments finis.

$$\left\langle \left[\frac{d^2 \xi_j}{dx_i^2} \right] \right\rangle \approx \left[\frac{\langle d \xi_j \rangle}{\langle dx_i^2 \rangle} \right]^2 \quad B3$$

$\langle d \xi \rangle$ représente la flèche de déformation moyenne induite aux batons et $\langle dx_i^2 \rangle$ le carré de la distance moyenne entre deux points d'effort consécutifs.



Les batons n'étant pas réticulés la distance caractéristique de la déformation est D

Un baton, notre baton test, se trouve plié par le contact de ses voûtes perpendiculaires.

Si les axes principaux de la déformation s'orientent selon les axes coordonnées, la déformation est décrite par le tenseur

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix}$$

B.4

et de ce fait

$$\langle dx_i \rangle = [1 - \lambda_j] D$$

B.5

Le calcul de $\langle dx_i \rangle$ est légèrement plus compliqué car la déformation imposée change l'environnement de chaque bâton.

$\langle dx_i \rangle$ dépendra aussi de la déformation λ .

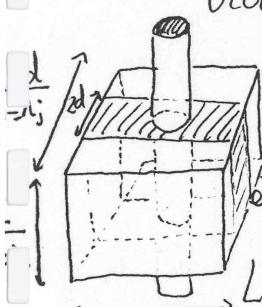
Nous pourrons écrire

B.6

$$\langle dx_i \rangle = \frac{L_i}{m}$$

m le nombre de bâtons voisins qui touchent le bâton test de largeur L_i .

Ce nombre est donné par la quantité de bâtons qui se trouvent dans le volume $dL^2(1 - \lambda_j)$, soit



$$m = cdL^2(1 - \lambda_j)$$

B.7

$$\text{et } F_i \approx EI c^4 d^6 L^5 \left[(1 - \lambda_j)^6 + (1 - \lambda_k)^6 \right].$$

B.8

L'énergie totale s'écrit

$$A = \frac{G}{6} \left[(1 - \lambda_x)^6 + (1 - \lambda_y)^6 + (1 - \lambda_z)^6 \right]$$

B.9

$$G \sim \frac{EI}{D^4} \phi^5 \sim E \phi^5$$

B.10

pour des barres cylindriques où $I \sim D^4$

Dans ce calcul la non linéarité de la réponse élastique lors de la déformation du gel, vient de la modification de l'environnement des barres, la distance moyenne entre point d'effort caractéristique présentant ainsi une dépendance en λ .

Remarquons que pour les gels rigides les déformations sont régies par la distance L entre points de réticulation et que la concentration est fixée à $\frac{1}{L^3}$. Ceci permet d'écrire

$$\langle d\varepsilon \rangle \approx (1-\lambda) L \quad ; \quad \langle dx \rangle = L \quad \underline{\text{B.11}}$$

$$\text{et} \quad G \sim \frac{EI}{L^4} \quad \underline{\text{B.12}}$$

la déformation garde aussi sa linearité car

$$A = \frac{G}{2} ((1-\lambda_x)^2 + (1-\lambda_y)^2 + (1-\lambda_z)^2) \quad \underline{\text{B.13}}$$

$$= \frac{G}{2} [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \quad \underline{\text{B.14}}$$

pour $(1-\lambda_i)$ petit