

Élasticité du caoutchouc

par G. WEILL,

Centre de recherches sur les macromolécules
6, rue Boussingault - 67083 Strasbourg Cedex.

Le caoutchouc naturel a sans doute été la première macromolécule d'importance technologique. Dès 1802, GOUGH découvrait une propriété fondamentale de l'élasticité du caoutchouc, à savoir que sous une force constante, l'allongement décroît lorsque la température augmente. Cette expérience est facile à réaliser avec un simple élastique, un poids et un sèche-cheveux. La vulcanisation, création de pontages chimiques entre les chaînes par le soufre date de 1839. Dès la formulation du deuxième principe (1850), le traitement thermodynamique de l'élasticité caoutchoutique a été entrepris par KELVIN. La prédominance des effets entropiques et leur relation avec la structure microscopique n'a été comprise que lorsque la nature macromoléculaire des élastomères a été établie.

1) THERMODYNAMIQUE DE L'ELASTICITE.

Le travail dans une expérience de traction simple s'écrit :

$$dw = -pdv + fdl \quad (1)$$

$pdv \ll fdl$ pour des allongements notables à p . atm. mais on ne peut le négliger *a priori*.

Les expériences étant réalisées à pression constante, on forme l'énergie libre de GIBBS (*) :

$$dG = vdp + fdl - SdT \quad (2)$$

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T, p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, p} \quad (3)$$

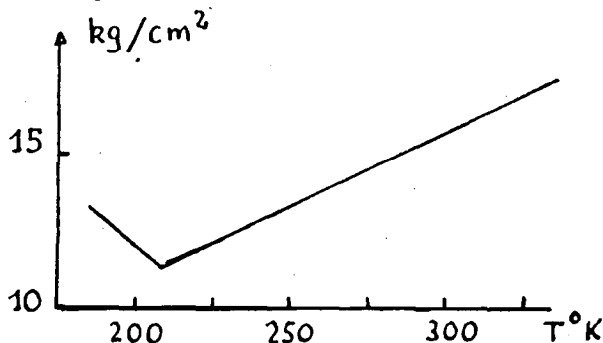
Mais :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, p} = - \frac{\partial G}{\partial T \partial l} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l, p} \quad (4)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T, p} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l, p} \quad (5)$$

(*) N.D.L.R. — Energie libre de GIBBS = *enthalpie libre*.

L'expérience montre que pour un caoutchouc, f est une fonction linéaire de T aux températures élevées avec une remontée aux basses températures.



Courbe force-température.

Si :

$$f \sim AT$$

$$f - T \frac{\partial f}{\partial T} \sim 0$$

l'élasticité caoutchoutique est essentiellement d'origine entropique.

La remontée aux basses températures provient de la variation de volume. En effet (*) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial (E + pv)}{\partial l} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial v}{\partial l} \right)_{T,p} \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T,v} + \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{T,l} \left(\frac{\partial v}{\partial l} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial v}{\partial l} \right)_{T,p} \end{aligned} \quad (6)$$

Bien que le terme $p \left(\frac{\partial v}{\partial l} \right)_{T,p}$ soit petit, il faut tenir compte de la pression interne due à l'augmentation de volume par étirement :

$$\frac{\partial E}{\partial v} \text{ est grand.}$$

Bien qu'on ne puisse pas travailler à volume constant, on montre que l'on peut modifier les relations thermodynamiques pour obtenir directement une évaluation de $\left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T,v}$ qui est la grandeur qui renseigne sur l'effet énergétique de l'élongation. En partant de l'énergie libre de HELMHOLTZ F , on établit directement :

(*) N.D.L.R. — L'auteur note E l'énergie interne du système.

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T, v} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, v}$$

Comme :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, v} &= \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l, v} \\ f &= \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T, v} - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{v, l} \end{aligned} \quad (7)$$

Mais on peut montrer également que, compte tenu des faibles variations de volume :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, v} = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, \alpha} \quad \alpha = \frac{L}{L_0} \quad (8)$$

où L_0 est la longueur sans contrainte à la température T :

$$\rightarrow f = \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T, v} - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, \alpha} \quad (9)$$

La mesure de f en fonction de T et α indique que le terme $\frac{\partial E}{\partial l}$

est petit. L'élasticité caoutchoutique est d'origine essentiellement entropique.

2) THEORIE STATISTIQUE ELEMENTAIRE DE L'ELASTICITE DU CAOUTCHOUC.

On négligera dans un premier temps les faibles effets enthalpiques pour s'intéresser essentiellement à la variation d'entropie avec l'élongation responsable de la force :

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, v} \quad (10)$$

2.1. Force agissant sur une chaîne d'écart entre les extrémités h .

Par définition, la probabilité pour la molécule d'avoir une distance $\vec{h}$ entre ses extrémités est :

$$w(\vec{h}) = \frac{Z(\vec{h})}{Z}$$

où Z est la fonction de partition et $Z(\vec{h})$ la fonction de partition pour une valeur donnée $\vec{h}$. En appliquant les lois de la thermo-

dynamique statistique, l'énergie libre F pour une chaîne d'écart h est donnée par :

$$\begin{aligned} F(\vec{h}) &= c(T) - kT \ln Z(\vec{h}) \\ &= c'(T) - kT \ln w(\vec{h}). \end{aligned} \quad (11)$$

En remplaçant $w(\vec{h})$ par sa valeur pour la chaîne gaussienne :

$$w(\vec{h}) = \left(\frac{3}{2\pi \langle h^2_o \rangle} \right)^{3/2} \exp - \frac{3h^2}{2 \langle h^2_o \rangle}$$

on tire :

$$F = F_o(T) + 3kT \frac{h^2}{2 \langle h^2_o \rangle} \quad (12)$$

On en tire pour une chaîne :

$$f = - \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T, v} = \frac{3kT}{\langle h^2_o \rangle} h \quad (13)$$

f est bien $\propto T$ et à h .

On voit que, si E ne dépend pas de h (chaîne à rotation libre) et *vice versa*, c'est la diminution d'entropie avec l'élongation qui est responsable de la force de rappel élastique.

2.2. Description topologique du réseau.

Le réseau est défini par :

- la fonctionnalité des pontages (généralement 4),
- la longueur moyenne entre points de pontages,
- la fraction de chaînes pendantes.

Il faut également se rendre compte que l'organisation dans l'espace des chaînes implique que les nœuds voisins spatiaux ne sont pas généralement les voisins topologiques.

D'autre part, à côté des points de réticulation chimique, peuvent exister des points de réticulation dus aux enchevêtrements physiques.

Il est toujours difficile de préciser le nombre d'enchevêtrements et la longueur moyenne des chaînes (même dans le cas réseaux modèles obtenus par polymérisation anionique, où la longueur des branches est seule bien connue). Pour des pontages statistiques (vulcanisation), il peut exister des chaînes courtes qui joueront un rôle important aux grandes élongations. La topologie ne peut être précisée qu'en interprétant plusieurs mesures (élasticité, gonflement) dans le cadre d'un modèle.

2.3. Hypothèse de déformation affine et calcul élémentaire de la relation. Force - taux d'allongement.

On fait l'hypothèse simpliste que les chaînes sont gaussiennes et que les points de réticulation subissent une déformation affine de la distribution macroscopique. Un vecteur $\vec{h}_o$ dans l'état non déformé est transformé en un vecteur $|\lambda| \vec{h}_o$ où λ est le tenseur des déformations qui caractérise l'état de déformation macroscopique.

Pour une expérience de traction simple suivant z avec changement de volume $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = \frac{V}{V_o}$:

$$\lambda_z = \lambda = \frac{L}{L_o} \quad \lambda_x = \lambda_y = \left(\frac{V}{V_o \lambda} \right)^{1/2} \quad (14)$$

On admet en première approximation que la variation d'énergie libre est la somme des variations d'énergie libre de l'ensemble des chaînes. On a alors :

$$\Delta F_{elast} = \Sigma \frac{3 kT}{2 h_o^2} (\lambda_x^2 h_{ox}^2 + \lambda_y^2 h_{oy}^2 + \lambda_z^2 h_{oz}^2 \dots \dots - h_{ox}^2 - h_{oy}^2 - h_{oz}^2) \quad (15)$$

$$\text{comme } h_{ox}^2 = h_{oy}^2 = h_{oz}^2 = \frac{1}{3} h_o^2,$$

$$\Delta F = \frac{kT}{2} \Sigma \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3. \quad (16)$$

En introduisant un nombre ν de chaînes « actives »,

$$\begin{aligned} \Delta F_{elast} &= \frac{kT}{2} \nu [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \\ &= \frac{kT}{2} \nu \left[2 \frac{V}{V_o \lambda} + \lambda^2 - 3 \right] \end{aligned} \quad (17)$$

On calcule alors aisément la force :

$$\begin{aligned} f &= \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} / L_o \\ f &= \frac{\nu kT}{L_o} \left(\lambda - \frac{V}{V_o \lambda^2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

En introduisant un taux d'élongation $\alpha = \frac{L}{L_V}$ où L_V est la longueur de l'échantillon isotrope quand son volume est fixé au volume final :

$$\alpha = \frac{L}{L_V} = \frac{L}{L_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}} = \lambda \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3}$$

$$f = \frac{\nu kT}{L_V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (19)$$

Un des avantages de cette formulation est de permettre d'établir simultanément une relation importante sur la variation de force avec la température à longueur et volume constants :

$$\frac{\partial \ln f/T}{\partial T} = \frac{2}{3} \frac{d \ln V_0}{dT} = \frac{d \ln \langle h^2 \rangle}{dT} \quad (20)$$

3) COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE.

La forme de la loi en $\alpha - \frac{1}{\alpha^2}$ est bien vérifiée aux faibles élongations. Le nombre ν étant mal connu, il y a une certaine imprécision sur l'accord quantitatif. Elle est aussi bien vérifiée en compression même pour des taux de déformation où apparaissent en traction des déviations significatives, correspondant à une force plus faible que prévue à partir d'une loi en $\alpha - \frac{1}{\alpha^2}$.

Se basant sur le fait que la variation d'énergie libre ne peut être qu'une fonction des invariants du tenseur des déformations, MOONEY et RIVLIN ont proposé d'ajouter un deuxième terme à la relation (19) et d'écrire la contrainte τ par section initiale :

$$\tau = 2 C_1 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) + 2 C_2 \left(1 - \frac{1}{\alpha^3} \right) \quad (21)$$

Cette forme améliore la représentation des phénomènes. L'origine du terme en C_2 est très discutée sur le plan de la physique microscopique et les théories actuelles tendent à expliquer les écarts avec la loi simple par une meilleure prise en compte de la réalité du modèle physique.

Il est très intéressant de noter que les études de la variation thermique de $\ln f/T$ en fonction de T fournissent des valeurs de $d \ln h^2/dT$ en excellent accord avec celles tirées d'études en

solution. Ceci implique que la statistique des chaînes n'est pas perturbée par la présence d'interactions entre chaînes (en accord avec les mesures de neutrons sur le solide). Cette variation est liée aux redistributions entre conformères qui sont aussi respon-

sables de la valeur non nulle de $\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_{T, V}$.

Une confirmation supplémentaire de la faible importance des interactions entre chaînes est apportée par la comparaison des forces élastiques dans les échantillons secs puis gonflés par des solvants.

Il est cependant important de signaler que l'hypothèse de déformation affine peut être testée dans le cas du gonflement. L'augmentation de volume devrait se traduire par une extension

dans toutes les directions de $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$. En particulier, le rayon

de giration devrait être multiplié par ce facteur. Des expériences récentes de diffraction de neutrons montrent que cette prédiction n'est pas vérifiée.
