



HAL
open science

Dynamique de fracture d'un hydrogel thermoréversible de biopolymères

David Martina

► **To cite this version:**

David Martina. Dynamique de fracture d'un hydrogel thermoréversible de biopolymères. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . tel-00329187

HAL Id: tel-00329187

<https://theses.hal.science/tel-00329187v1>

Submitted on 10 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS VI – PIERRE ET MARIE CURIE

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité : Physique des liquides

Présentée par

David MARTINA

Sujet :

Dynamique de fracture d'un hydrogel thermoréversible de biopolymères

Soutenue le 30 septembre 2008 devant le jury composé de :

M.	Tristan BAUMBERGER	directeur de thèse
M.	Costantino CRETON	rapporteur
Mme	Madeleine DJABOUROV	
M.	Jean-François JOANNY	
M.	Ken SEKIMOTO	
M.	Loïc VANEL	rapporteur

Institut des NanoSciences de Paris - UMR 7588
Campus Boucicaut - 140, rue de Lourmel - 75015 Paris

Table des matières

1	Introduction	3
2	La gélatine, un gel thermoréversible de biopolymères	5
2.1	Les gels	5
2.2	Du collagène à la gélatine	7
2.3	Que peut-on faire varier dans la gélatine ?	9
2.3.1	La concentration en gélatine	9
2.3.2	La viscosité du solvant	10
2.3.3	L'histoire thermique	10
2.4	Structure microscopique vs propriétés macroscopiques	11
2.4.1	Chaîne polymère unique	11
2.4.2	Réseau idéal	12
2.4.3	La gélatine : un matériau poroélastique	14
2.4.4	Réponse viscoélastique de la gélatine	19
2.4.5	Réponse élastique et structure du réseau	24
2.4.6	Réponse élastique à grande déformation	27
3	Mécanique de la fracture	31
3.1	Modèles de fracture	31
3.1.1	Fracture infiniment fine	31
3.1.2	Modèle de Barenblatt	33
3.1.3	Modèle de Dugdale	36
3.2	La fracture dans les élastomères	37
3.2.1	Seuil de fracture dans les élastomères	37
3.2.2	Dynamique de fracture dans les élastomères	40
4	Méthodes expérimentales	43
4.1	Une géométrie de plaque semi-infinie	43
4.1.1	Cas idéal : une longue plaque mince	44
4.1.2	Cas réel : nos échantillons	45
4.2	Préparation des échantillons	48

4.2.1	Moulage et histoire thermique	48
4.2.2	Démoulage et initiation de la fracture	50
4.3	Les expériences de fracture	51
4.3.1	Dispositif expérimental	52
4.3.2	Mesure de la vitesse	53
4.3.3	Mesure de la force	56
4.4	Les petits soucis	56
4.4.1	Relaxation des contraintes	56
4.4.2	Stabilité de la fracture	58
4.5	Mesures post-mortem	61
5	Fracture dans les gels de gélatine : résultats expérimentaux	63
5.1	Dépendance en vitesse	63
5.2	Un quasi-scaling en $\eta_s V$	66
5.3	Effets de la concentration c en gélatine	67
5.4	Effet de l'ajout d'eau en tête de fracture	69
6	Fracture dans les gels de gélatine : interprétation et discussion	73
6.1	Retour sur le modèle de fracture dans les élastomères	73
6.2	Modèle de fracture dans les gels de gélatine	74
6.2.1	Les hypothèses	74
6.2.2	Le modèle	76
6.2.3	Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux	81
6.2.4	Discussion	87
6.3	Évaluation de la taille de la zone active	87
6.4	Émoussage de la tête de fracture	91
7	Faciès de fracture	95
7.1	Résultats et observations	95
7.1.1	Micro-rugosité	95
7.1.2	Défauts macroscopiques	98
7.2	Discussion	106
7.2.1	Micro-rugosité du faciès de fracture	106
7.2.2	Interprétations	107
8	Conclusion	111

1

INTRODUCTION

Les gels de biopolymères sont très couramment utilisés. Comme chacun le sait, l'industrie alimentaire [1] les emploie abondamment : nous pouvons citer, à titre d'exemples, leurs utilisations dans les bonbons, dans les aspics et en tant qu'agent de texture dans de très nombreux produits consommables. De plus, de part leurs biocompatibilités, ces gels permettent de nouvelles percées dans le domaine biomédical [2], par exemple, comme substrat de culture de tissus ou comme réservoir libérant *in situ* des molécules actives, l'organisme éliminant naturellement par la suite le gel.

Dans tous les domaines d'application, la compréhension de la résistance à la fracture des gels de gélatine est primordiale. De nombreux travaux ont eu pour sujets l'étude de la structure microscopique de ces gels, leurs caractéristiques élastiques et la déformation maximale à laquelle un échantillon se rompt, cependant, pour ce dernier type d'expérience mélangeant les problèmes de la nucléation des fractures et de leurs propagations, il est difficile de remonter aux mécanismes mis en jeu en tête de fracture.

Dans ce travail de thèse, afin de mieux comprendre les processus dissipatifs à l'œuvre dans le mécanisme de fracture des gels thermoréversibles de biopolymères, nous avons choisi les gels de gélatine comme système modèle et nous avons étudié la dynamique de propagation de fractures initiées au préalable ce qui nous a permis de nous concentrer sur l'étude de la fracture en dehors des problèmes de nucléation.

En premier lieu, nous commencerons dans le chapitre 1 par décrire les différents paramètres que nous avons fait varier dans nos gels de gélatine. Ensuite, après une description de la structure du réseau de chaînes de polymère telle qu'elle est comprise à ce jour, nous essayerons de relier cette structure microscopique aux propriétés macroscopiques que nous pouvons mesurer.

Le chapitre 2 sera consacré à la description de modèles de fracture. Partant du cas simple d'une fracture fine (*i.e.* peu ouverte) dans un matériau élastique et homogène, nous décrirons des modèles prenant en compte que la contrainte est limitée dans le gel à une contrainte maximale dite contrainte de plasticité. Puis, nous décrirons le modèle de fracture dans les caoutchoucs car ces matériaux sont très déformables et

présentent des énergies au seuil de fracture comparables aux nôtres.

Dans le chapitre 3, nous commencerons par décrire la géométrie en plaque longue et mince de nos échantillons. Ensuite, nous nous intéressons à notre protocole expérimental de préparation et d'utilisation de ces échantillons. Ce chapitre se terminera avec la description des différentes mesures effectuées lors de nos expériences de fracture ainsi que des problèmes rencontrés inhérents à la géométrie et au caractère thermoréversible des gels de gélatine.

Nous exposerons nos différents résultats dans le chapitre 4. Nous tenterons dans le chapitre 5 de proposer un modèle décrivant la fracture dans les gels de gélatine comme un processus sans scission de chaînes ce qui est à l'opposé des fractures dans les élastomères ou les gels dits chimiques qui impliquent de couper les chaînes. Nous verrons que notre modèle permet de rendre compte des ordres de grandeurs mesurés et permet de prédire des lois d'échelle que nous avons pu vérifier par la suite expérimentalement.

Enfin, dans le chapitre 6, nous étudierons le faciès des surfaces créées par le passage de la fracture. Nous montrerons qu'il existe un régime pour des vitesses suffisamment faibles où des défauts macroscopiques apparaissent, défauts vus et décrits précédemment par Ken Sekimoto dans les gels chimiques de polyacrylamide. Après une description de leur topologie, nous montrerons que nous pouvons décrire l'amplitude de ces défauts en considérant qu'il existe, en tête de fracture, le phénomène dit d'émoussage de la fracture («crack blunting»).

LA GÉLATINE, UN GEL THERMORÉVERSIBLE DE BIOPOLYMÈRES

La gélatine est un gel : c'est un matériau constitué d'un réseau de chaînes de polymère immergé dans un solvant. Cette structure bi-composant lui confère les propriétés d'un matériau poroélastique. Avant d'aller plus loin dans les propriétés des gels et de la gélatine en particulier, il convient de définir la notion de gel.

2.1 Les gels

Selon les auteurs différentes définitions peuvent être données aux gels. L'ambiguïté sur la définition des gels est mise en valeur dans cette citation de Nijenhuis [3] : «a gel is a gel, as long as one cannot prove that is not a gel» ! Le but n'étant pas de définir ici toutes les propriétés d'un gel ce qui constituerait peut être la meilleure définition, on retiendra ici qu'un gel est un matériau constitué au minimum de deux composants : un réseau tridimensionnel créé par des chaînes polymères et un solvant, la phase liquide représente la majorité du volume.

Par définition une chaîne de polymère est un ensemble d'au moins plusieurs milliers de monomères (briques élémentaires de tailles moléculaires) liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Afin de former un réseau tridimensionnel les chaînes se lient les unes aux autres. Ces liaisons sont appelés des réticulations et le processus de création du réseau s'appelle la gélation. La façon dont les chaînes sont réticulées les unes aux autres permet de définir deux classes distinctes de gels :

- Si la réticulation est assurée par des liaisons covalentes (par exemple dans le cas des gels de polyacrylamides) ou par des liaisons ioniques (par exemple dans le cas des alginate) alors le gel est dit *chimique* : l'énergie des réticulations est très supérieure à $k_B T$ et le processus de gélation est irréversible.

- Si la réticulation est assurée par des liaisons de plus faibles énergies comme des liaisons hydrogènes alors le gel est dit *physique*.

La gélatine est un gel physique. Dans la plupart des gels physiques, les réticulations mettent en jeu de nombreux monomères spatialement regroupés dans des zones dites de réticulation. De part la faible énergie des liaisons physiques qui permettent à ces liens de tenir, la température est un paramètre important pour les gels physiques. Ils sont thermoréversibles : au dessus d'une certaine température dite de gélation T_{gel} l'énergie thermique est plus importante que l'énergie que peuvent supporter les liens et les réticulations disparaissent, mais en rabaisant la température en dessous de T_{gel} les zones de réticulation réapparaissent reformant le réseau. La température de gélation est proche de la température ambiante, par exemple pour la gélatine T_{gel} est de l'ordre de 40 °C.

Même à une température en dessous de T_{gel} , ces gels évoluent au cours du temps. La figure 2.1 montre l'évolution du module élastique au cours du temps pour une gélatine de concentration de $c = 1,95\%^1$ pour une histoire thermique compliquée : le gel est préparé et laissé à une température de 17.4 °C, après un peu plus d'une heure il est placé à -1.2 °C pendant 9 heures puis remis par 17.4 °C. La courbe en pointillés montre l'évolution du module d'un même gel laissé à 17.4 °C.

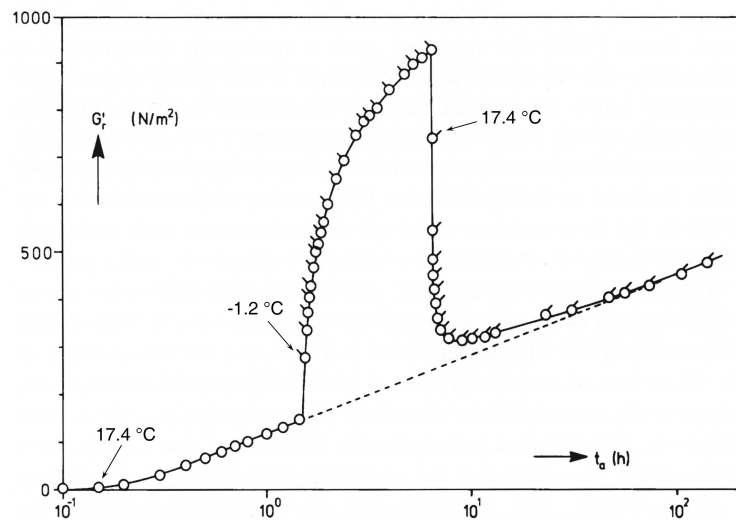


FIG. 2.1 – Évolution du module élastique G' (mesuré à pulsation $\omega = 0.393$ rad/s) d'une gélatine à $c = 1,95\%$ au cours du temps pour une histoire thermique compliquée (cf. texte). Réf. [3].

On observe que :

- À une température donnée, le module augmente au cours du temps sans montrer de saturation.

¹Les concentrations en gélatine sont données en pourcentage de masse totale du gel : $c = \text{masse de gélatine} / \text{masse totale de gel}$

- Le module est d'autant plus important que la température est faible.
- Le module retrouve, après réchauffement, la valeur d'un gel qui n'aurait pas connu de refroidissement.

De part la faible énergie des réticulations, le réseau peut évoluer vers un état plus organisé : comme on le verra plus tard cette augmentation du module au cours du temps est liée à une augmentation de la taille et/ou du nombre des zones de réticulation. Plusieurs points sont importants pour les expériences : il conviendra de faire très attention à la température et à l'histoire thermique. Pour travailler avec des gels ayant les mêmes caractéristiques, il faudra utiliser la même histoire thermique. De plus, lors d'un changement de température, le module évolue. Son évolution est très rapide au début, durant typiquement plusieurs dizaine de minute, puis tend asymptotiquement vers le module que le gel aurait eu s'il n'avait pas connu de changement de température (cf. [3] et [4]). Après un changement de température, il conviendra d'attendre que la variation de module soit la moins importante possible. Mais parallèlement à ces contraintes une perspective intéressante s'offre à nous : en changeant l'histoire thermique on pourra avoir accès à des gélatines ayant des propriétés élastiques différentes pour une même composition.

2.2 Du collagène à la gélatine

La gélatine est issue de la dénaturation du collagène. Le collagène est la protéine la plus abondante chez les mammifères et représente environ 25% de leur masse protéinique (présent dans les os, la peau, les tendons, la cornée, etc). Dans sa forme naturelle le collagène est formé d'une triple hélice de trois chaînes polypeptidiques, formant un *bâton* de 300 nm de longueur ; chacune des trois chaînes ayant une masse moléculaire moyenne d'environ 100 kg/mol. La composition chimique du collagène dépend de son origine. Mais alors qu'une vingtaine d'acides aminés différents y sont présents, une composition typique est constituée de 33% de glycine, 21% de proline et hydroproline et 11% d'alanine (cf. figure 2.2), les autres 36% étant composés de nombreux autres acides aminés X en faibles proportions. En prenant une masse molaire moyenne de 90 g/mol pour les acides aminés composant le collagène (basée sur les 4 principales protéines), le nombre de protéine constituant les chaînes du collagène est de l'ordre de 1100. Comme le rayon de la triple hélice est petit (~ 0.5 nm), la longueur de chacune des trois chaînes est aussi de ~ 300 nm ce qui nous donne pour la longueur a d'un résidu (monomère) $a \sim 3 \text{ \AA}$.

Les séquences $-(\text{Gly-X-Pro})-$ et $-(\text{Gly-X-Hydro})-$ sont très souvent présentes et une règle générale est que la glycine est présente tous les trois acides aminés. Il a été établi que la composition du collagène et spécialement la distribution de la glycine sont responsables de la conformation en triple hélice : comparativement aux autres acides aminés la glycine a un encombrement plus petit qui permet aux trois chaînes du collagène de se rapprocher périodiquement. La stabilisation de cette triple hélice

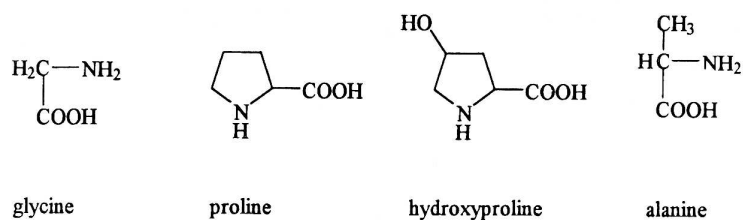


FIG. 2.2 – Les principales protéines du collagène.

est assurée par des liaisons hydrogènes, soit directement entre les acides aminés, soit par l'intermédiaire de molécules d'eau ; le type et le nombre de liaison d'hydrogène fait encore l'objet de recherche. Les trois sous-chaînes sont vrillées dans le sens anti-horaire (rotation gauche) alors que la triple hélice est vrillée dans le sens horaire (rotation droite) (cf. figure 2.3).

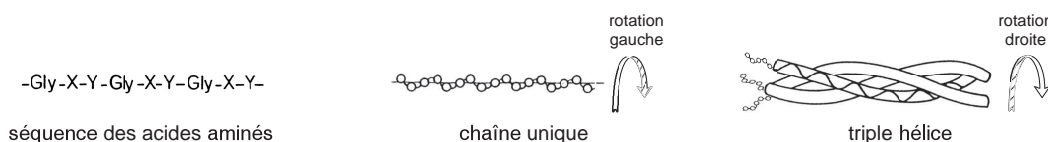


FIG. 2.3 – Structure microscopique du collagène.

La dégradation du collagène par des traitements acides (type A) ou alcalins (type B) détruit principalement la structure en triple hélice et produit des chaînes isolées : les chaînes de gélatine. Malheureusement la dégradation chimique entraîne aussi des ruptures covalentes dans les sous-chaînes produites ce qui explique la grande distribution en masse molaire et donc en taille des chaînes de gélatine produites. Ceci explique qu'il existe différents grades de gélatines qualifiés par leurs indices «Bloom». Dans l'industrie, le bloom est une mesure de la rigidité du gel : il est défini comme la masse en grammes à appliquer sur un poinçon de 12.7 mm de diamètre pour qu'il s'enfonce de 4 mm sans fracture dans un gel de 6.67 % de gélatine ayant été entre 16h et 18h à 10°C (cf. [6]). Plus la masse molaire moyenne est importante, plus le bloom d'un gel est élevé. Comme on le verra, plus la masse molaire est importante plus le nombre de triple hélice l'est et plus le module est important.

La gélatine se dissout facilement dans une solution aqueuse à une température supérieure à 40 °C. La conformation des chaînes est alors celle d'une pelote statistique : les chaînes ne sont plus vrillées sur elles mêmes. Quand la solution refroidit, une transition pelote \rightarrow hélice se produit, les chaînes se réorganisant de façon à reproduire la structure en triple hélice native du collagène.

Pour former des triples hélices, trois segments de chaîne doivent se rassembler et former entre elles des liaisons hydrogènes. Ainsi pour des concentrations c plus faible que 1%, les triples hélices sont formées principalement par repliement des chaînes sur elles mêmes. Pour des concentrations plus importante, $c \gtrsim 1\%$, la croissance des triples hélices implique principalement l'association de trois chaînes différentes, induisant ainsi la formation d'un réseau en trois dimensions.

2.3 Que peut-on faire varier dans la gélatine ?

2.3.1 La concentration en gélatine

La concentration c de gélatine est définie comme le rapport de la masse de chaînes de gélatine sur la masse totale de gel (masse de chaînes + masse de solvant). Dans nos expériences nous avons utilisé des concentrations de 5%, 7.5%, 10% et 15%. Dans la figure 2.4 sont portés les modules de cisaillement μ en fonction de la concentration c pour des gels ayant connu la même histoire thermique (cf. 4.2.1 page 49, gels de la série C).

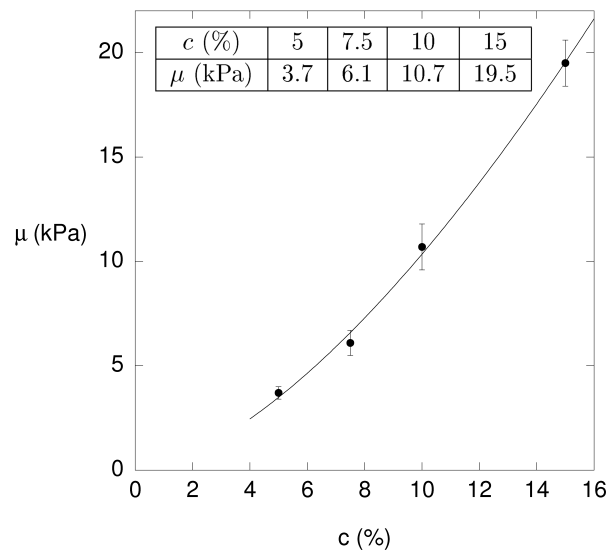


FIG. 2.4 – Variation du module de cisaillement μ en fonction de la concentration en gélatine c , pour «notre» gélatine. La courbe est un ajustement en $c^{1.6}$.

On remarque que le module augmente avec la concentration en gélatine en $\mu(c) \sim c^{1.6}$, cet exposant quoique plus petit que les valeurs usuelles ($\lesssim 2$) est proche de celui trouvé par Bot *et al.* [7]. Comme nous le verrons, lorsque la concentration c augmente, la concentration en triple hélice augmente aussi : le réseau est plus réticulé et le module augmente.

ϕ (%)	0	20	30	60
η_s (mPa s)	1	1.8	2.5	11
μ (kPa)	3.7	4.0	4.5	5.1

TAB. 2.1 – Variation de la viscosité du solvant η_s et du module de cisaillement μ^* en fonction de la concentration en glycérol η_s pour un gel à $c = 5\%$ de gélatine à une température de 18°C .

2.3.2 La viscosité du solvant

Pour la gélatine, le processus de gélation a aussi lieu dans des solutions aqueuses de glycérol ou d'éthylène glycol (cf. [8]). Un intérêt en ajoutant du glycérol est d'augmenter la viscosité du solvant. Dans nos expériences les concentrations ϕ en glycérol, définies comme le rapport de la masse de glycérol sur la masse de solvant, ont été variées entre 0% et 60% permettant de travailler avec des viscosités allant de 1 mPa.s à 11 mPa.s, sachant que la viscosité de l'eau à 20°C vaut 1 mPa.s. Nous n'avons fait varier la viscosité du solvant que dans les gels ayant une concentration de gélatine de 5%. Dans le tableau 2.1 sont portés les viscosités du solvant et les modules de cisaillement μ en fonction de la concentration en glycérol ϕ .

On remarque que le module est affecté par la concentration en glycérol. Cela semble correspondre avec le fait que si on change le solvant alors on change la force du solvant et les interactions entre les chaînes et le solvant. La structure du réseau en est affectée et par là même le module.

La gélatine est comme nous le verrons un matériau poroélastique (cf. 2.4.3 page 14) dans lequel le mouvement relatif du solvant et du réseau joue un rôle essentiel. En jouant sur la viscosité du solvant on pourra jouer sur les phénomènes dissipatifs mis en jeu dans le mouvement diffusif du solvant dans le réseau. La variation $\mu(\phi)$ apparaîtra alors comme un effet du second ordre.

2.3.3 L'histoire thermique

Comme nous l'avons vu plus haut les caractéristiques des gels physiques sont très dépendantes de l'histoire thermique. L'extrême sensibilité à l'histoire thermique de la gélatine rend la reproductibilité expérimentale délicate. Une grande dispersion dans les modules est ainsi mesurée (cf. figure 2.4).

Mais en jouant sur la température du gel lors des expériences on pourra jouer sur le module du gel tout en gardant une composition (c et ϕ) identique. Ainsi expérimentalement nous avons pu travailler avec des gels à $c = 10\%$ ayant des modules de cisaillement compris entre 4.4 et 10.7 kPa et $c = 15\%$ ayant des modules de cisaillement compris entre 8.3 et 19.5 kPa.

2.4 Structure microscopique vs propriétés macroscopiques

La gélatine est constituée de chaînes de polymère. Avant de continuer sur la structure de la gélatine et sa réponse à des sollicitations mécaniques, nous allons nous intéresser aux propriétés d'une chaîne isolée.

2.4.1 Chaîne polymère unique

Considérons une chaîne de polymère constituées de N monomères de longueurs b et donc de longueur de contour $l = Nb$.

Le modèle le plus simple pour décrire une chaîne unique est celui de la chaîne gaussienne dans laquelle il n'existe aucune interaction entre les monomères : les monomères sont mis les uns après les autres de manière aléatoire (cf. figure 2.5).

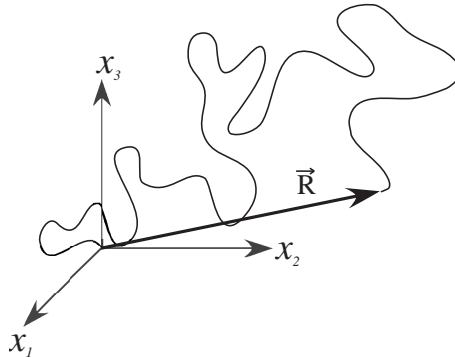


FIG. 2.5 – Une chaîne polymère unique dans une configuration de vecteur bout à bout \vec{R} .

La configuration prise par une telle chaîne est qualifiée de pelote statistique. La valeur moyenne du vecteur bout à bout \vec{R} sur toutes les configurations accessibles est nulle : $\langle \vec{R} \rangle = \vec{0}$. Or certaines configurations sont plus probables que d'autres : il convient ainsi de regarder la valeur quadratique moyenne qui, dans le cas d'une chaîne librement jointe, vaut :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 = R_0^2$$

L'hypothèse de non-interaction est évidemment très forte. Si on considère les degrés de liberté des liaisons entre les monomères, on intuite que, après un monomère, seul un certain angle solide sera accessible au monomère suivant. Mais on peut montrer que, même dans ce cas, la chaîne atteint une conformation décrite par une chaîne gaussienne en considérant des monomères «effectifs» de longueur dites de persistance $b_p > b$ (cf. par exemple [9]).

L'entropie S est le produit de la constante de Boltzmann k_B et du logarithme du nombre d'états accessibles qui est ici le nombre de conformations accessibles par

la chaîne de N monomères de longueur b et de vecteur bout à bout \vec{R} . En utilisant une distribution aléatoire des monomères et tant que la condition $R \ll Nb = R_{max}$ (*i.e.* dans le cas des petites déformations), on obtient pour l'entropie :

$$S(\vec{R}, N) = -\frac{3}{2}k_B \frac{\vec{R}^2}{R_0^2} + S(N, 0)$$

où $S(N, 0)$ est un terme qui ne dépend que de N et pas du vecteur \vec{R} . L'énergie libre F du système est définie par : $F = U - TS$. Or dans le cas étudié, U ne dépend pas de \vec{R} car il n'y a aucune énergie d'interaction. On a alors :

$$F(\vec{R}, N) = \frac{3}{2}k_B T \frac{\vec{R}^2}{R_0^2} + F(N, 0)$$

La force d'origine entropique qui s'exerce sur une chaîne pour maintenir un vecteur bout à bout \vec{R} s'obtient par dérivation partielle de l'énergie libre par rapport à la position et on obtient :

$$\vec{f} = \frac{3k_B T}{Nb^2} \vec{R}$$

Une chaîne unique gaussienne a donc une réponse élastique linéaire à une déformation.

Les résultats ci-dessus sont valides si $R \ll Nb = R_{max}$. Des modèles plus précis devront prendre en compte la longueur finie de la chaîne : lorsque la distance d'étiement de la chaîne se rapproche de R_{max} la force à appliquer croît plus vite que la réponse linéaire. Ces modèles qui relaxent l'hypothèse $R \ll Nb = R_{max}$ (en prenant en compte plus précisément les configurations prises) prédisent une divergence de la force en fonction de l'élongation en inverse d'une fonction dite de *Langevin* ; le modèle représenté ici est celui de la chaîne librement jointe. Sur la figure 2.6 est représenté les caractéristiques force/élongation pour le modèle de la chaîne gaussienne et de la chaîne librement jointe.

2.4.2 Réseau idéal

Un réseau idéal remplit les conditions suivantes :

- Entre deux points de réticulation, les chaînes ont la même longueur curviligne *i.e.* le même nombre de monomère N_r .
- Entre deux points de réticulation, les chaînes sont supposées gaussiennes *i.e.* $N_r \gg 1$.
- Le réseau est incompressible.

On fera dans cette partie l'hypothèse simplificatrice des déformations affines (cf. [11]). Lors d'une déformation, chacune des chaînes se déforme dans les mêmes proportions que le gel complet (cf. figure 2.7). Ce qui se traduit par :

$$R_i = \lambda_i R_i^0 \quad \text{et} \quad l_i = \lambda_i l_i^0 \quad \text{avec} \quad i \in \{x, y, z\}$$

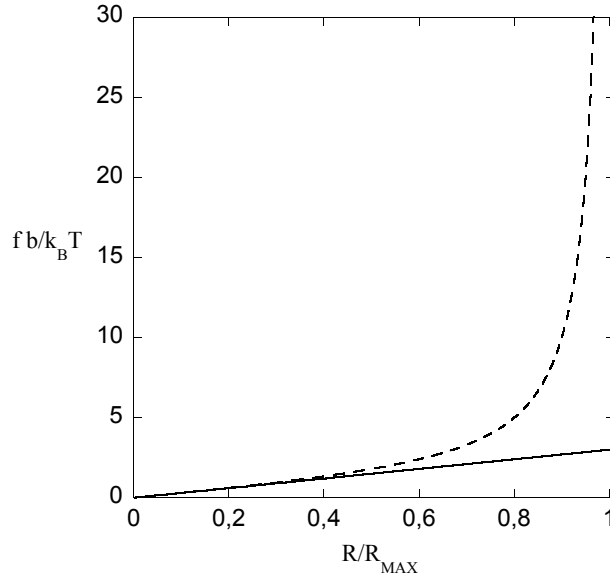


FIG. 2.6 – Évolution de la force adimensionnée qui s'applique sur une chaîne de polymère en fonction de la distance adimensionnée entre ses deux bouts, dans le cas d'une chaîne gaussienne (trait plein) et d'une chaîne librement jointe où l'extensibilité finie de la chaîne est prise en compte (trait pointillé).

avec $\lambda_i = 1 + \epsilon_i$ l'élongation, l_i^0 la dimension du gel non déformé dans la direction i et R_i^0 la composante i du vecteur bout à bout des chaînes dans le réseau non déformé.

En utilisant la formule de l'entropie pour une chaîne unique (cf. 2.4.1 page 11) avec les relations ci-dessus entre l'état non déformé et l'état déformé, on obtient pour la variation de l'entropie pour une chaîne :

$$\Delta S_{ch} = -\frac{3}{2} k_B \frac{\sum_{i=x}^z (\lambda_i^2 - 1) R_i^0{}^2}{N b^2}$$

Le changement d'entropie du réseau est la somme des changements d'entropie des n chaînes du réseau. La variation d'énergie libre est essentiellement due à la variation d'entropie et on obtient :

$$\Delta F_{net} = -T \Delta S_{net} = \frac{n k_B T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Cas biaxial Appliquons la relation précédente dans le cas d'une déformation biaxiale d'un matériau incompressible ($\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$) :

$$\lambda_x = 1 \quad , \quad \lambda_y = \lambda \quad \text{et} \quad \lambda_z = 1/\lambda$$

La variation d'énergie libre vaut alors :

$$\Delta F_{net} = \frac{n k_B T}{2} \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)$$

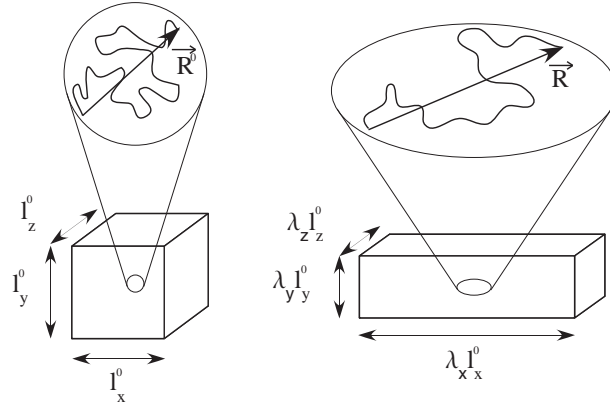


FIG. 2.7 – Déformation affine d'un gel.

La force qui s'applique dans la direction y est la dérivé de la variation d'énergie libre en y et on obtient pour la contrainte (comme $\partial\lambda/\partial y = 1/L_0$) :

$$\sigma_{yy \text{ nominale}} = \frac{nk_B T}{l_1^0 l_2^0 l_3^0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (2.1)$$

$$\sigma_{yy \text{ vraie}} = \frac{nk_B T}{l_1 l_2 l_3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

La contrainte $\sigma_{yy \text{ nominale}}$ est le rapport de la force appliquée sur la section du spécimen non déformé alors que la contrainte vraie prend en compte que lors de la déformation la surface de la section diminue. Un matériau dont la réponse élastique est celle décrite par les équations 2.1 est qualifié de néo-Hookéen.

Si on développe au 1^{er} ordre en $\epsilon = \lambda - 1$ l'expression précédente on retrouve une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. En comparant le préfacteur avec celui donné par les équations de l'élasticité, on obtient pour le module de cisaillement μ :

$$\mu = \frac{nk_B T}{V}$$

avec V le volume de l'échantillon. Avec nos notations, si ξ_{el} est la longueur moyenne entre zones de réticulation alors $n/V \sim 1/\xi_{el}^3$ et le module de cisaillement d'un réseau idéal s'écrit :

$$\mu \sim \frac{k_B T}{\xi_{el}^3} \quad (2.2)$$

2.4.3 La gélatine : un matériau poroélastique

Typiquement la concentration en gélatine est de l'ordre de quelques pourcents (dans nos expériences par exemple $5\% \leq c \leq 15\%$). Le liquide représente la majorité du volume. On est en droit de se demander alors comment un tel matériau peut

exister : nous sommes en présence d'une *éponge* principalement constituée de liquide de laquelle rien ne s'échappe. Et avant tout pourquoi un tel matériau se forme ?

Lorsqu'une chaîne de polymère réelle se trouve dans un solvant dans lequel l'interaction entre les monomères et le solvant est plus favorable que l'interaction inter-monomères, la chaîne se déplie sous la forme d'une pelote statistique. Dans cette solution composée de chaînes isolées on pourrait ajouter autant de solvant que l'on veut. Mais dans un gel les chaînes sont réticulées les unes aux autres et créent un réseau. Lorsqu'on augmente le volume de liquide dans le gel les chaînes sont de plus en plus étirées : en même temps que l'interaction défavorable entre les monomères est de moins en moins effective, les chaînes sont de plus en plus étirées et l'énergie élastique à payer pour continuer à les étirer croît. La conformation prise par le gel est donc un équilibre entre le gain en énergie produit par la réduction des interactions monomères-monomères et le coût en énergie élastique dû à l'extension des chaînes.

On comprend comment le gel peut se former, mais la quasi totalité du volume du gel étant du liquide, pourquoi le solvant ne coule-t-il pas sous l'effet de la gravité ? Imaginons l'expérience suivante : faisons prendre de la gélatine dans un tube rigide de longueur L et de section S . Un côté du tube reste à l'air libre à P_{atm} et de l'autre côté on pousse du solvant avec une pression P telle que $\Delta P = P - P_{atm}$. Si on modélise la gélatine sous la forme d'un ensemble de capillaires parallèles de diamètre ξ reliant les deux côtés du tube alors le débit volumique Q suit la loi de Darcy :

$$\Delta P = \frac{\eta L Q}{\kappa S} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{\pi \xi^2}{128}$$

où κ est la perméabilité du milieu et n est la densité surfacique de capillaires.

Dans le cas d'un gel le maillage poreux réalisé par le réseau polymère est évidemment plus complexe : les capillaires sont interconnectés et non identiques. Dans ce cas, on peut juste affirmer par un argument de scaling que la porosité est de l'ordre de ξ^2 . Comme nous le verrons dans la suite, l'ordre de grandeur de ξ est pour nous de ~ 10 nm. Prenons pour la viscosité celle de l'eau (10^{-3} Pa.s), des dimensions centimétriques pour le tube, et calculons le ΔP nécessaire pour évacuer tout le solvant en 100 s : on trouve $\Delta P \sim 10^7 \sim 100 P_{atm}$. Le solvant coule extrêmement difficilement à travers le réseau car la taille typique du squelette de notre *éponge* est extrêmement petite. La dissipation visqueuse qui est à l'origine de la perte de charge à travers les capillaires est trop importante pour que le liquide puisse sortir du réseau sur les échelles de temps typiques de nos expériences. Comme le solvant bouge difficilement, lors d'une expérience de compression le volume reste constant, le comportement est dit *non-drainé* : le module de compression est alors celui de l'eau ($\gg \mu$). Le gel peut être ainsi considéré comme incompressible.

Quelle est la réponse élastique d'un gel à une déformation ? Soumettons le gel à un cisaillement en déplaçant la face supérieure d'un cube de gel parallèlement à sa face inférieure. Les deux composants du gel y réagissent différemment : pour

le liquide rien ne s'oppose à cette déformation (la force de frottement visqueuse ne dépend que de la vitesse) alors que pour le réseau les chaînes ont du s'étirer, le réseau s'oppose à la déformation : la déformation est alors caractérisée par le module de cisaillement μ .

Par une expérience macroscopique de pensée, difficile à réaliser en pratique vu les échelles de temps mises en jeu, on a pu qualifier le mouvement relatif du solvant dans le réseau. Du point de vue microscopique, lorsque l'on déforme un poroélastique, plusieurs modes de déformation sont possibles.

Si le réseau et le solvant bougent ensemble alors les modes de déformations sont acoustiques (propagatifs) : la déformation se propage à la vitesse du son qui peut être calculée à partir des équations de l'élasticité linéaire. Si on considère le gel comme un matériau incompressible la vitesse du mode acoustique longitudinale est de l'ordre de 1000 m.s^{-1} (vitesse du son dans l'eau). La vitesse du mode de propagation transverse a pour expression :

$$c_t = \sqrt{\mu/\rho}$$

avec ρ la densité du gel. Pour nos gels la vitesse typique du son est de $c_t \sim 1 \text{ m.s}^{-1}$. Les vitesses de fracture que nous verrons par la suite sont au maximum de quelques cm.s^{-1} : nous nous trouvons dans un régime subsonique.

Si maintenant le réseau et le solvant ont un mouvement relatif l'un par rapport à l'autre alors ce mode est diffusif. Or l'analogie de l'effet de peau existe dans le cas des fluides. Cette profondeur de pénétration δ diminue lorsque la pulsation augmente. Pour que le mode dissipatif soit opérant, il faut que le mouvement du solvant soit « senti » par le réseau *i.e.* que δ soit plus grand que la taille typique ξ des pores du réseau. Cette condition impose une pulsation maximum $\omega_c = (2\eta_s)/(\rho\xi^2)$, avec η la viscosité du solvant et ρ sa densité volumique, au delà de laquelle le mode diffusif sera inopérant. Pour nos gélatines, on obtient $\omega_c \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Or dans notre cas la pulsation la plus grande est de l'ordre de $\omega_{max} \sim v_{max}/\xi \sim 10^{-2}/10^{-9} = 10^7 \text{ s}^{-1}$ avec v_{max} de l'ordre de grandeur des plus grandes vitesses de fracture mesurées dans nos expériences. Donc dans nos expériences nous nous trouvons dans un régime où $\omega \ll \omega_c$ et dans lequel le mode diffusif est effectif.

Il est caractérisé par un coefficient de diffusion collective D_{coll} . Comment peut on comprendre D_{coll} ? Imaginons que dans le réseau il existe une inhomogénéité : à un endroit du gel le réseau est plus « resserré ». Pour rééquilibrer les pressions osmotiques le système va relaxer vers un état d'équilibre : le coefficient de diffusion collective caractérise la relaxation des inhomogénéités du réseau dans le solvant.

Expérimentalement D_{coll} est mesurable par diffusion dynamique (quasi-élastique) de la lumière (Dynamic Light Scattering). Le mouvement relatif du réseau par rapport au solvant cause des fluctuations de densité qui changent l'indice optique du milieu : le faisceau est diffracté. Dans le cas étudié de la diffusion quasi-élastique de

la lumière, la longueur d'onde λ de la lumière diffusée est quasiment la même que celle de la lumière incidente : les longueurs d'ondes sont décalées par effet Doppler du fait du mouvement des chaînes. Mais les vitesses typiques des chaînes sont si faibles (de l'ordre de $\xi/\tau_p \sim 1\text{m.s}^{-1}$) qu'elles impliquent des décalages Doppler négligeables (τ_p est défini dans la partie suivante). On mesure la corrélation temporelle de la lumière diffractée à un angle θ (cf. figure 2.8) qui correspond à un vecteur d'onde $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2)$ avec n l'indice du gel (pris égal à celui de l'eau).

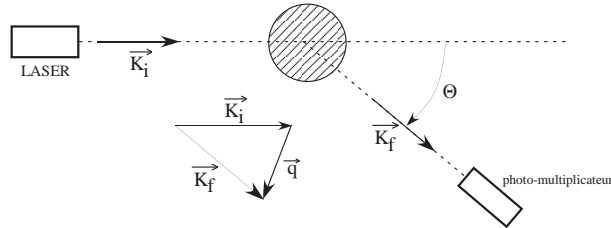


FIG. 2.8 – Expérience de diffusion dynamique de la lumière.

On peut remarquer que dans ces expériences de DLS, la longueur d'onde λ du faisceau laser incident est de l'ordre de 600 nm. On a donc : $q^{-1} \sim \lambda \gg \xi$. Avec ces expériences on regarde un mouvement du réseau à grande échelle *i.e.* le mouvement *collectif* du réseau dans le solvant.

Dans le cas idéal d'un seul mode diffusif le signal d'autocorrélation en intensité a la forme $\langle I(\tau, \vec{q}) I(0, \vec{q}) \rangle \propto \exp(-2\Gamma\tau)$ avec $\Gamma = D_{coll}q^2$. En faisant varier l'angle d'observation θ on mesure la diffusion de longueurs caractéristiques différentes : plus q est grand, plus la taille des objets qui diffusent est petite, plus le temps caractéristique de diffusion sera petit et donc moins le signal sera corrélé dans le temps et moins longue sera la décroissance exponentielle. On observe ce comportement dans les courbes expérimentales montrées sur la figure 2.9.

Les résultats sont similaires à ceux trouvés précédemment au sein de l'équipe [16].

La mesure de la diffusion de la lumière nous permet de mesurer un coefficient de diffusion moyen. Dans le cas de la gélatine D_{coll} est de l'ordre de $10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}$. Dans le tableau 2.2 sont portées les différentes valeurs de D_{coll} en fonction de la concentration en glycérol ϕ pour des gels à $c = 5\%$ en gélatine. Lorsque la viscosité augmente la dissipation visqueuse est de plus en plus forte et les temps caractéristiques diminuent : D_{coll} diminue lorsque ϕ augmente.

Que nous dit ce coefficient de diffusion collectif ?

À l'échelle du spécimen (longueur typique L de l'ordre du centimètre) le solvant sortirait du gel sur des temps caractéristiques de l'ordre de $t_{long} \sim L^2/D_{coll} \sim 10^{-4}/10^{-11} \sim 10^7\text{s} \sim$ une année. Ce résultat va dans le sens de l'expérience macroscopique de pensée proposée avant : le solvant ne sort pas du gel. Le comportement

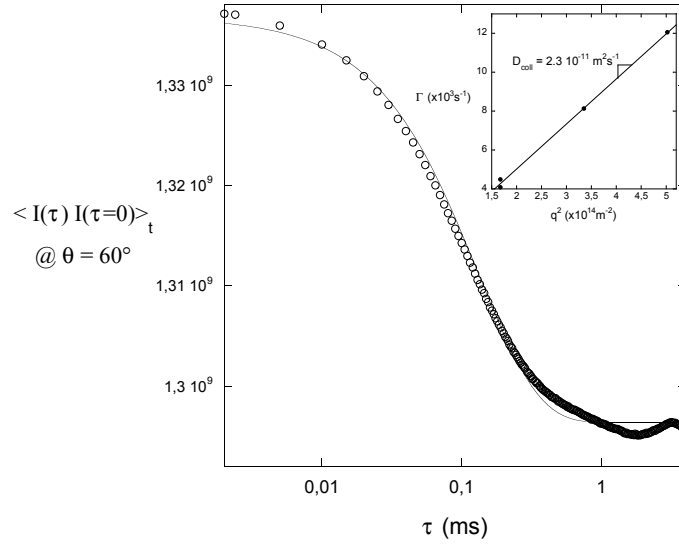


FIG. 2.9 – Corrélation temporelle de l’intensité diffusée au cours du temps par une gélatine de $c = 5\%$ à $\theta = 60^\circ$, la courbe en trait plein est une mono-exponentielle. En cartouche : évolution de Γ en fonction de q^2 .

du gel est non-drainé et peut être considéré comme incompressible quand on le considère macroscopiquement.

Mais à l’échelle de la maille du réseau $\xi \sim 10$ nm, le temps caractéristique de diffusion vaut $t_{court} \sim \xi^2/D_{coll} \sim 10^{-5}$ s. Le rôle de la diffusion y est sûrement très important. On peut en tirer une vitesse caractéristique $D_{coll}/\xi \sim 1$ mm.s $^{-1}$ qui joue un rôle important dans le cas de fracture interfaciale gélatine/verre [16].

À partir des équations de diffusion (cf. [12] et [13]), on obtient la relation :

$$D_{coll} \sim \mu \frac{\kappa}{\eta_s} \quad \text{d'où} \quad \xi_{hydr} \sim \sqrt{\frac{\eta_s D_{coll}}{\mu}} \quad (2.3)$$

avec η_s la viscosité du solvant, $\kappa \sim \xi^2$ la perméabilité du milieu et μ le module de cisaillement. L’indice «hydr» ajouté à ξ signifie «hydrodynamique». Comme la diffusion du solvant est piloté par la dissipation visqueuse, la mesure de la diffusion de la lumière donne accès à une longueur caractéristique hydrodynamique ξ_{hydr} vue par le solvant, à mettre en regard avec la longueur caractéristique élastique ξ_{el} mesurée à partir de la réponse élastique de la gélatine. Pour la gélatine ξ_{hydr} est de l’ordre de quelques nanomètres. La dépendance de ξ_{hydr} en fonction de ϕ est portée dans le tableau 2.2. Comme on peut le remarquer la dépendance de ξ_{hydr} en ϕ est faible car en même temps que la viscosité augmente le module de cisaillement augmente.

Deux autres façons de voir D_{coll} :

Intuitivement : imaginons une fluctuation que le système veut relaxer. Le temps caractéristique de relaxation d’un système élastique de module μ dans un milieu

ϕ (%)	0	20	30	60
$D_{coll}(\times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1})$	2.5	1.3	1.1	0.4
ξ_{hydr} (nm)	2.6	2.4	2.6	3

TAB. 2.2 – Variation de D_{coll} en fonction de la concentration en glycérol ϕ pour des gels à $c = 5\%$ en gélatine.

de viscosité η est de l'ordre de η/μ . Le temps caractéristique de relaxation des contraintes dans un poreux de perméabilité ξ^2 avec un coefficient de diffusion D_{coll} est de l'ordre de ξ^2/D_{coll} . En égalant les deux on obtient bien l'équation 2.3.

Une autre façon : la relation d'Einstein permet de relier D_{coll} au coefficient de friction ζ d'une chaîne dans le solvant par :

$$D_{coll} = \frac{k_B T}{\zeta}$$

avec ζ tel que, pour un objet donné, on est $\vec{f} = \zeta \vec{v}$. En utilisant la loi de Stokes avec nos chaînes de longueur de l'ordre de ξ entre réticulations, on obtient $\zeta \sim \eta_s \xi$. En utilisant le fait que le module de cisaillement est de la forme $\mu \sim k_B T / \xi^3$ on obtient bien :

$$D_{coll} = \frac{k_B T}{\zeta} \sim \frac{k_B T}{\eta_s \xi} \sim \mu \frac{\xi^2}{\eta_s}$$

2.4.4 Réponse viscoélastique de la gélatine

Lorsqu'un gel de gélatine est soumis à une sollicitation mécanique sa réponse aura deux origines : l'une, indépendante du temps, résultera de la réponse élastique du réseau à une déformation, l'autre, dépendante du temps, résultera de la dissipation visqueuse due aux frottements entre le réseau et le solvant.

La réponse viscoélastique est mesurée en soumettant le gel à une déformation en cisaillement périodique $\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t)$. La réponse en contrainte du gel aura deux composantes en quadrature et s'écrit :

$$\sigma(t) = \tau_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad \text{avec} \quad \tan(\delta) = G''/G'$$

dans laquelle la réponse élastique $G'(\omega)$, en phase avec la déformation, est appelé le *module de stockage*, la réponse d'origine visqueuse $G''(\omega)$, en quadrature de phase, est appelé le *module de perte* et δ la *tangente de perte*. Ainsi, un solide parfaitement élastique aura un G'' nul, alors qu'un liquide newtonien aura un G' nul : G' représente la composante élastique du matériau, G'' sa composante visqueuse. On définit le module à l'équilibre G_{eq} :

$$G_{eq} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega)$$

qui correspond au module de cisaillement μ car lorsque le taux de déformation tend vers zéro, la dissipation visqueuse tend de même vers zéro et la réponse est essentiellement élastique.

2.4.4.1 Réponse viscoélastique en fonction de la fréquence de sollicitation

De nombreuses études sur la réponse viscoélastique de la gélatine en fonction de la fréquence de sollicitation existent dans la littérature. Nous avons choisi de présenter ici sur la figure 2.10 les résultats de Ferry *et al.* [14] sur un gel à $c = 15\%$ avec différentes concentrations de glycérol. Ces résultats demandent quelques

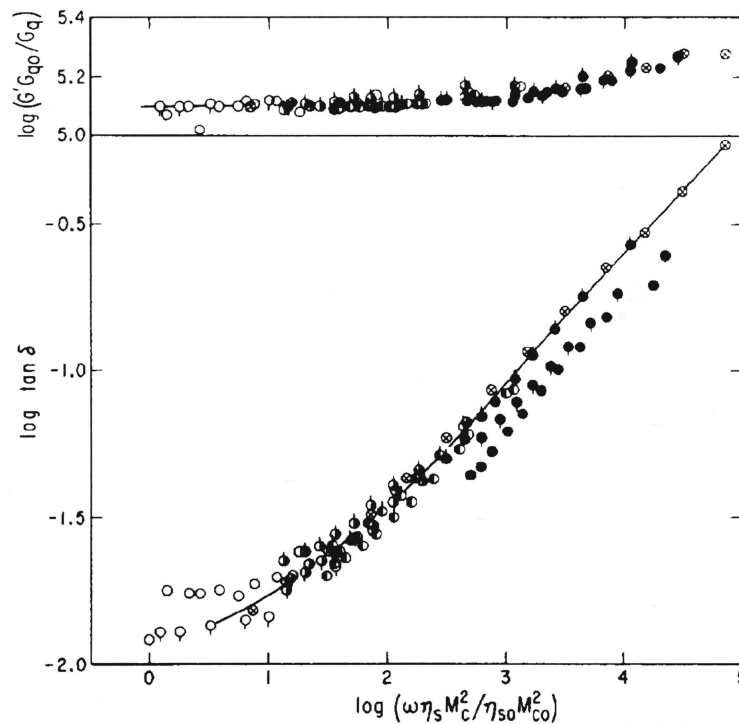


FIG. 2.10 – Évolution du G' et de la $\tan \delta$ pour un gel à $c = 15\%$ avec différentes concentrations de glycérol (de $\phi = 0\%$ pour les ronds blancs à $\phi = 91\%$ pour les ronds noirs. (cf. texte)

explications.

Dans le cas des caoutchoucs, l'origine physique de la dissipation visqueuse est la réorganisation des chaînes sur des temps caractéristiques de relaxation τ . Si on augmente la température alors les chaînes sont plus mobiles et les temps de relaxation diminuent.

Imaginons que nous sondons l'élastomère à une pulsation ω . À une température de référence T on sonde les états de temps caractéristiques $\tau \sim \omega^{-1}$. Si on augmente la température alors on sonde à ω des états qui avait à T des temps caractéristiques

plus longs *i.e.* des pulsations plus petites. Donc en augmentant la température d'un élastomère, on peut sonder des états qui correspondraient à des fréquences de sollicitation plus petites.

Dans les caoutchoucs, pour une différence de température $T - T'$ donnée, toutes les pulsations sont multipliées par un même facteur : une pulsation ω' à une température T' correspond à son équivalente à une température T à un facteur $a_T(T, T')$ près tel que : $\omega' = \omega a_T(T, T')$, avec a_T décrit par la fonction WLF proposé par William [9].

Afin de caractériser les propriétés viscoélastiques de la gélatine, l'idée clé est de faire varier les temps de relaxation. Dans les élastomères, le paramètre variable est la température. Dans le cas de la gélatine, à cause de la faible énergie des réticulations, la température ne peut être variée sans changer toute la structure. Ferry *et al.* proposent de remplacer la température par la viscosité du solvant : si la dissipation visqueuse est liée à la relaxation des chaînes alors en augmentant la viscosité les temps caractéristiques de relaxation augmenteront.

Le réarrangement des chaînes sur elles-mêmes est décrit par la théorie de Rouse qui donne des temps de relaxation τ_p proportionnels au coefficient de frottement ζ des monomères dans le solvant et proportionnels au carré de la longueur des chaînes Nb entre zones de réticulation :

$$\tau_p \sim \frac{\zeta(Nb)^2}{6\pi^2 k_B T}$$

Si on pose comme au-dessus que ζ est de l'ordre de $\eta_s b$ on obtient :

$$\tau_p \sim \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^2$$

Si on prend la longueur inter-réticulation proportionnel à la masse molaire moyenne M_c , τ_p est proportionnel à $\eta_s M_c^2$. En prenant comme référence le cas d'un gel d'eau à 12 °C (τ_{p0}), à une concentration en glycérol donnée la caractéristique viscoélastique est translatée d'un facteur $\tau_p/\tau_{p0} \sim \eta_s M_c^2/\eta_{s0} M_{c0}^2$.²

Le point important dans la caractéristique viscoélastique de la gélatine est que le module de perte est toujours beaucoup moins important que le module de stockage. Lors d'une sollicitation mécanique le comportement de la gélatine est essentiellement élastique. Et ce comportement élastique ne dépend que très peu du taux de déformation définie comme :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d(h(t) - h_0)}{h_0}$$

²Comme on l'a vu, le module (et donc M_c) dépend de la concentration ϕ en glycérol mais beaucoup moins que η_s (Ferry *et al.* utilise des ϕ allant jusqu'à 91%). Le shift occasionné par l'augmentation de ϕ est donc principalement dû au changement de viscosité.

Une conclusion importante est alors à tirer : dans nos expériences où les taux de déformations maximums sont de 1 Hz au maximum ($\sim 6 \text{ rad.s}^{-1}$) la composante dissipative est toujours identique et surtout négligeable devant la composante élastique.

Pour la gélatine le temps de Rouse le plus long τ_1 (qui correspond à la réorganisation de la chaîne entière entre points de réticulations) est de l'ordre de $\sim 10^{-10}$ s. L'ordre de grandeur de vitesse v de nos fractures est de quelques mm.s^{-1} . À ces vitesses la relaxation des chaînes va jouer sur des échelles de l'ordre de $v\tau_1 \ll \xi$ beaucoup plus petites que la maille du réseau. La réorganisation des chaînes sur elles-mêmes ne va pas jouer un rôle très important dans la dynamique de fracture.

Ce temps de Rouse montre aussi que si les déformations se font sur des temps plus grands que τ_1 le réseau ne devrait pas évoluer ... si les réticulations tiennent. Or ces liens ont une faible énergie de l'ordre de $k_B T$. On a déjà vu qu'ils vieillissent à déformation nulle. On peut s'attendre à ce qu'ils évoluent encore plus vite sous contrainte comme dans une expérience de relaxation des contraintes : un échantillon de gélatine est mis sous déformation constante et on enregistre l'évolution de la force au cours du temps (cf. figure 2.11).

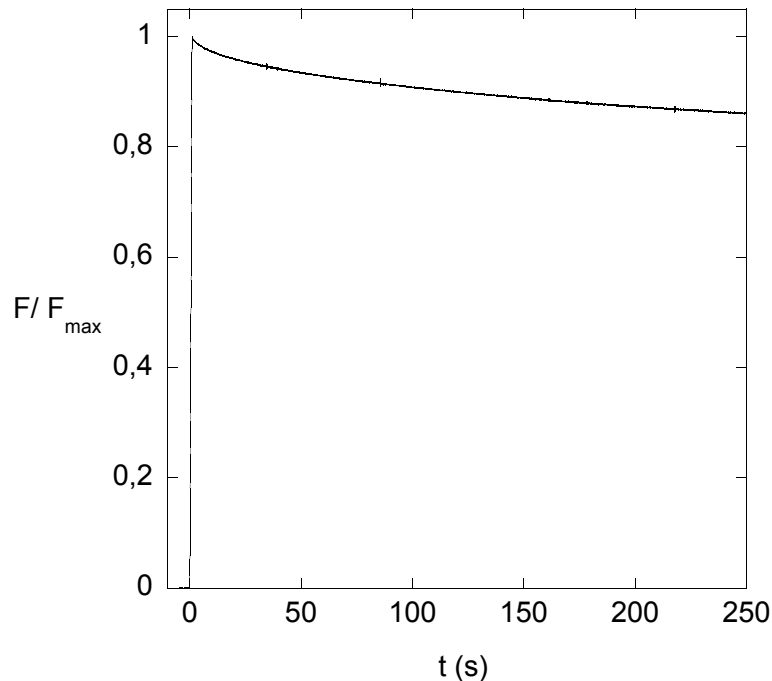


FIG. 2.11 – Évolution de la force normalisée par la force maximale au cours du temps pour un gel à $c = 5\%$ sous une déformation ϵ de 23%.

Cette relaxation lente ne peut pas s'expliquer par la relaxation des chaînes : la structure du réseau change, les zones de réticulation se réorganisent de façon

à relaxer les contraintes. Ce comportement posera des difficultés expérimentales lorsque les vitesses de fracture seront faibles. On verra que lorsque les vitesses seront suffisamment faible l'énergie relâchée par la fracture pourra être du même ordre de grandeur que celle relaxée par la relaxation des contraintes.

2.4.4.2 Réponse viscoélastique en fonction de la contrainte

Il est intéressant de se demander si la réponse élastique et la réponse d'origine visqueuse dépendent, à une fréquence donnée, du niveau de contrainte maximal appliqué sur l'échantillon. La figure 2.12 montre l'évolution des modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la contrainte appliquée sur l'échantillon de gélatine à $c = 5\%$ de gélatine et $\phi = 60\%$ de glycérol³ pour un taux de cisaillement de 1 Hz.

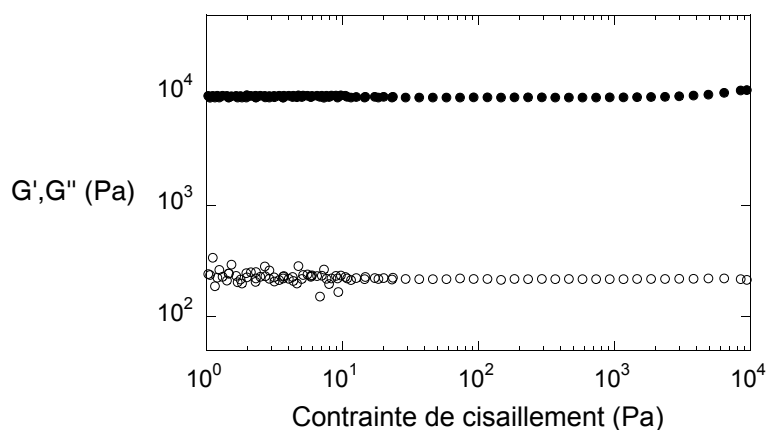


FIG. 2.12 – Évolution du module de stockage G' et de perte G'' en fonction de la contrainte appliquée sur l'échantillon pour un taux de cisaillement de 1 Hz, dans le cas d'un gel à $c = 5\%$, $\phi = 60\%$ et à une température de 10°C .

On remarque alors que les deux caractéristiques visqueuses et élastique ne dépendent pas que très peu de la contrainte appliquée : G'' reste constant alors G' augmente légèrement avec la contrainte, signe que les gels de gélatine présentent du «durcissement» comme nous le verrons plus loin.

2.4.4.3 Réponse viscoélastique en fonction de la température

La figure 2.13 montre l'évolution des modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la température pour un gel à $c = 5\%$ de gélatine et $\phi = 60\%$ de glycérol. La température pour laquelle les deux modules sont égaux est définie la *température*

³Ces mesures font partie de tests dans la perspective de l'achat d'un rhéomètre ; par conséquent nous n'avons ces mesures que pour ce gel particulier à $c = 5\%$ et $\phi = 60\%$.

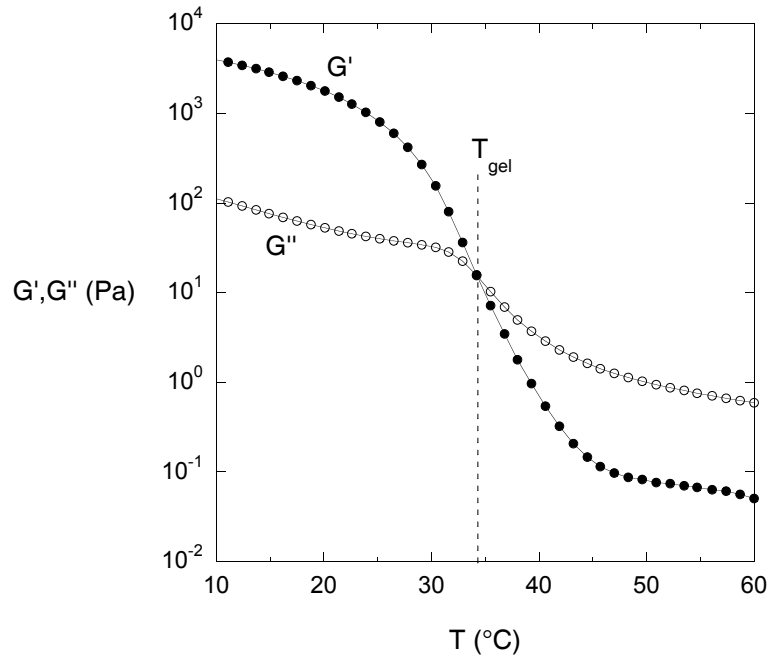


FIG. 2.13 – Évolution du module de stockage G' et de perte G'' en fonction de la température T de l'échantillon. Le taux de cisaillement est de 1 Hz. La température pour laquelle $G' = G''$ est par convention appelée *température de gélation* T_{gel} .

de gélation et est notée T_{gel} . Comme nous l'avons vu, dans le cas de la gélatine, la température de gélation est de l'ordre de 35 °C.

On remarque aussi que le module de stockage G' dépasse très rapidement le module de perte G'' d'un ordre de grandeur dès que la température passe en dessous de ~ 30 °C.

Expérimentalement, nous avons choisi de travailler à une température de ~ 19 °C : à cette température la réponse de la composante visqueuse est négligeable devant celle de la composante élastique.

2.4.5 Réponse élastique et structure du réseau

Le comportement de la gélatine est essentiellement élastique et supporté par le réseau. Il est donc essentiel de comprendre la structure du réseau dans la gélatine. L'une des voies utilisées par Djabourov *et al.* [4] [5] a été de regarder la concentration en triple hélice dans les gels.

Djabourov *et al.* ont utilisé le fait que la conformation en triple hélice, chirale, entraîne la rotation du plan de polarisation de la lumière. En se plaçant à une longueur d'onde donnée et en normalisant par la concentration en chaîne et la longueur de solution traversée par la lumière, si on connaît la rotation spécifique $[\alpha]_{coll}^\lambda$ due à

une solution de collagène et la rotation spécifique $[\alpha]_{pel}^\lambda$ due à une solution de chaînes de gélatine totalement dépliées alors on peut définir la proportion χ de triple hélice dans la gélatine à partir de la rotation spécifique mesurée $[\alpha]_{mes}^\lambda$:

$$\chi = \frac{[\alpha]_{mes}^\lambda - [\alpha]_{pel}^\lambda}{[\alpha]_{coll}^\lambda - [\alpha]_{pel}^\lambda}$$

En multipliant par la concentration initiale en gélatine, Djabourov *et al.* ont pu mesurer ainsi la concentration en triple hélice c_{hel} .

Dans leurs expériences, de très nombreux paramètres ont été variés : la concentration en gélatine, la concentration en glycérol dans le solvant, la nature de la gélatine (gélatine de porc, poisson etc ; la composition en acides aminés variant entre les espèces), l'histoire thermique.

Un résultat n'est pas sans nous rappeler la courbe de vieillissement de la figure 2.1. Lors d'un changement de température, Djabourov *et al.* ont mesuré que l'évolution de c_{hel} au cours du temps est très rapide sur des temps de l'ordre de quelques dizaines de minutes puis évolue plus lentement : après un réchauffement il faudra prendre en compte ce résultat et observer un temps d'attente avant d'expérimenter afin que le module évolue le moins possible au cours des expériences. Dans leurs expériences notre gélatine correspond à celle de dénomination «B₁» ; on peut remarquer que la concentration en triple hélice «sature» vers les 50% de la concentration en gélatine de départ (il n'y a pas à proprement parler de saturation : comme pour la courbe de vieillissement, c_{hel} continue toujours d'augmenter lentement). Ceci implique que la quantité de triple hélice dans nos gels est très importante.

Dans d'autres expériences Djabourov *et al.* ont regardé la dépendance du module de stockage G' en c_{hel} . Les mesures ont été effectuées à une fréquence de 1 Hz : comme G' dépend très faiblement de la fréquence et comme la fréquence est faible, on peut faire l'hypothèse que le module de stockage mesuré est équivalent au module de cisaillement mesuré dans nos expériences : $G' \sim \mu$. Ils ont alors montré que quels que soient les paramètres utilisés G' suit une courbe maîtresse lorsqu'il est représenté en fonction de c_{hel} (cf. figure 2.14).

Clairement Djabourov *et al.* identifient le paramètre pertinent pour décrire l'élasticité : la concentration en triple c_{hel} . Avec le fait que c_{hel} représente une grande partie de la concentration totale et comme on voit par AFM de longues fibrilles, Djabourov *et al.* ont proposé que le réseau est constitué de grandes sections de triple hélice liées les unes aux autres par de petits morceaux de chaînes en pelote comme on peut le voir sur la figure 2.15. Deux longueurs caractéristiques décrivent le réseau : L la longueur des bâtons de triple hélice et d la distance entre bâtons.

La question de l'élasticité d'un tel réseau se pose alors : comment va-t-il se déformer ? Plusieurs modèles sont possibles. Djabourov *et al.* ont testé la validité de trois modèles simples :

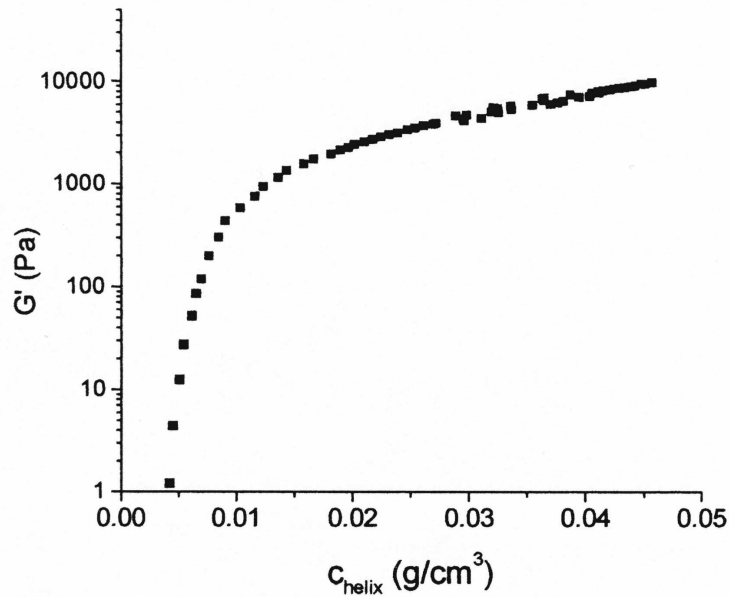


FIG. 2.14 – Courbe maîtresse suivie par G' lorsqu'il est porté en fonction c_{hel} .

- Dans le 1^{er}, les liens entre les chaînes et les bâtons sont rigides et l'agitation thermique est négligeable de telle sorte que le module est contrôlé par l'élasticité des bâtons en torsion.
- Dans le 2^e, les liens entre les chaînes et les bâtons sont flexibles et l'agitation thermique induit la fluctuation des chaînes semi-flexibles autour de leurs configurations d'énergie minimale.
- Dans le 3^e, le réseau est constitué par des morceaux de triples hélices très rigides reliés par des morceaux de chaînes très souples. L'élasticité d'un tel réseau est purement entropique (cf. exemple avec la chaîne idéale) et due à la restriction des configurations accessibles par le réseau déformé.

En comparant les prédictions théoriques de ces trois modèles avec les résultats expérimentaux, Djabourov *et al.* ont pu montrer que le modèle le plus satisfaisant est le 3^e en prenant L et d du même ordre de grandeur. Et dans ce cas G' est relié à $L \sim d \sim \xi_{el}$ par :

$$G' \sim \frac{k_B T}{\xi_{el}^3} \sim \mu \quad (2.4)$$

en appelant ξ_{el} la longueur caractéristique du réseau mesurée à partir de la réponse élastique. On remarquera que cette dépendance du module est celle fournie dans le modèle de l'élasticité caoutchoutique.

À partir de la relation 2.4 on peut calculer les différents ξ_{el} pour nos gels. Les résultats sont portés dans le tableau 2.3.

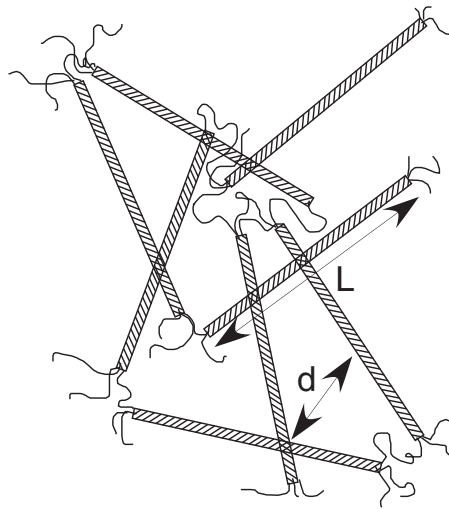


FIG. 2.15 – Le réseau de chaînes de polymère dans la gélatine.

c (%)	5	5	5	5	7.5	10	15
ϕ (%)	0	20	30	60	0	0	0
$\xi_{el}(nm)$	10.3	10.0	9.6	9.2	8.7	7.2	5.9
$\xi_{hydr}(nm)$	2.5	2.4	2.4	2.9	1.8	1.6	1.1

TAB. 2.3 – Variation de ξ_{el} et de ξ_{hydr} en fonction de c et ϕ .

Le fait que ξ_{el} et ξ_{hydr} soient tous les deux du même ordre de grandeur est compatible avec le fait qu'il n'existe qu'une longueur caractéristique dans le réseau à l'origine de l'élasticité et présentant un mode diffusif.

2.4.6 Réponse élastique à grande déformation

La réponse élastique d'un gel de gélatine à $c = 5\%$ est présenté dans la figure 2.16.

Le système élastique formé par notre réseau montre un durcissement par rapport au modèle du réseau idéal (appelé dans ce cas le modèle néo-Hookéen) : à même déformation, la contrainte est plus grande. Le durcissement est difficile à expliquer mais on peut imaginer que très rapidement les chaînes sont très étirées car, comme on l'a vu dans la partie précédente, les zones de réticulation rigides sont très importantes et les chaînes libres assez courtes. On déforme alors très rapidement les bâtons ce qui coûte plus que déformer des chaînes libres et d'où le durcissement.

Pour qualifier un tel système aux grandes déformations la modélisation est difficile. Une possibilité est d'utiliser une loi phénoménologique telle celle proposée par Gent [15] qui donne une expression de la densité d'énergie élastique W stockée dans

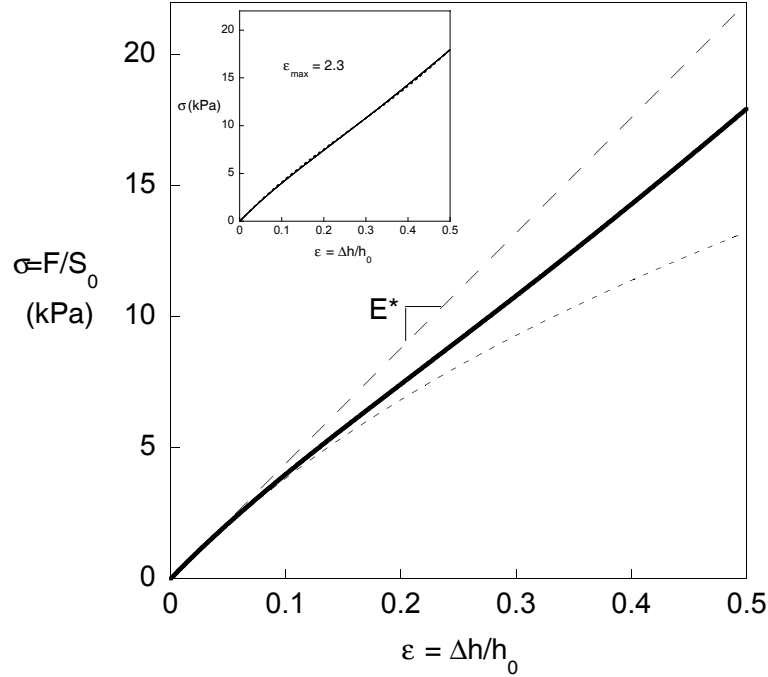


FIG. 2.16 – Variation de la contrainte nominale $\sigma = F_{mesuree}/(\text{surface de la section non déformée})$ en fonction de la déformation $\epsilon = \Delta h/h_0$. Sont représentées la caractéristique contrainte/déformation pour un de nos gels à $c = 10\%$ (courbe en trait gras), la réponse élastique linéaire portée par le module E^* mesuré à petite déformation (cf. 4.1.1 page 4.1.1) (en tirés longs) et la courbe caractéristique d'un réseau néo-Hookéen de même module (en tirés court).

le réseau en fonction des invariants du tenseur des déformations. Dans le cas des déformations biaxiales qui nous intéressent, Gent propose que W peut s'écrire :

$$W = -\frac{\mu}{2} J_{1m} \ln \left(1 - \frac{J_1}{J_{1m}} \right) \quad \text{avec} \quad J_1 = (1 + \epsilon)^2 + (1 + \epsilon)^{-2} - 2$$

La contrainte qui s'applique à une déformation s'écrit donc en fonction de l'élongation $\lambda = (1 + \epsilon)$:

$$\sigma = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = \mu \frac{(\lambda - 1/\lambda^3)}{\left(1 - \frac{\lambda^2 - 1/\lambda^2}{J_{1m}} \right)}$$

L'aspect intéressant de cette équation est qu'elle intègre un paramètre J_{1m} qui prend en compte l'extensibilité finie des chaînes constituant le réseau.

Si on ajuste notre courbe expérimentale par une telle loi (cf. encart sur la figure 2.16) on trouve une déformation maximale des chaînes de l'ordre de 200% pour nos gels.

Une chaîne unique peut supporter des déformations maximales $\epsilon_{max} \sim \sqrt{N}$ avec N le nombre de monomères entre réticulation. Si, dans notre cas, les zones de réti-

culation étaient petites *i.e.* que l'essentiel des chaînes était en pelote, alors on aurait $\epsilon_{max} \sim \sqrt{\xi/b} \sim 900 \%$. Mais comme on l'a vu, dans le cas de la gélatine, les zones de réticulations sont très grandes et l'ordre de grandeur de la déformation maximale fournie par la loi de Gent semble réaliste.

MÉCANIQUE DE LA FRACTURE

Fracturer un matériau implique que, dans une certaine zone dite «active», des processus réversibles et irréversibles conduisent à la création de deux nouvelles surfaces. Dans cette zone, de l'énergie transmise élastiquement par le reste du matériau est dissipée sous forme de déformations plastiques, chaleur et énergie de surface.

On définit «l'énergie de fracture» \mathcal{G} comme la quantité d'énergie dissipée par unité d'aire créée par la fracture. On détermine en général \mathcal{G} à partir de l'énergie élastique \mathcal{F}_{el} stockée qui est relâchée («energy release rate») par la propagation d'une unité d'aire de fracture.

3.1 Modèles de fracture

3.1.1 Fracture infiniment fine

Le cas le plus simple pour lequel les équations de l'élasticité sont analytiquement résolubles est celui d'une fracture infiniment fine (*i.e.* dont l'ouverture est négligeable devant les autres dimensions du problème) dans un matériau Hookéen en prenant comme conditions aux limites que les contraintes soient nulles sur les surfaces fracturées et que la déformation soit celle imposée par l'utilisateur dans le matériau non fracturé.

Nous avons représenté une telle fracture sur la figure 3.1. Dans ce cas, le champ de contrainte et la déformation prennent la forme générale [19] :

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \\ u_i &= \frac{K}{2E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} f_i(\theta)\end{aligned}\tag{3.1}$$

avec i et j représentant l'une des coordonnées cartésiennes (N.B. : les équations restent identiques dans un repère cylindrique). Ces relations sont valables pour des distances r pas trop petite car, comme nous le verrons, la divergence du champ de contrainte n'est pas une solution physique et pour des distances pas trop grande car

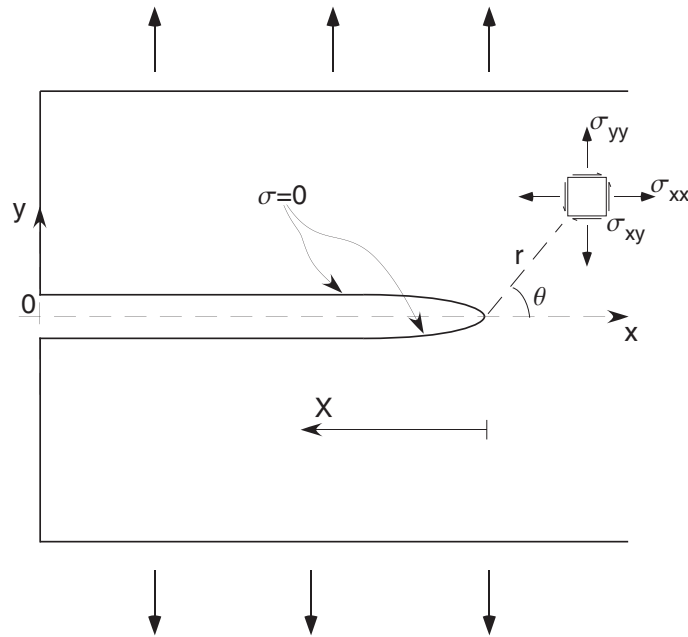


FIG. 3.1 – Représentation d’une fracture infiniment fine. Le plan de fracture est dans le plan xOz . Nous appelons r la distance à la tête de fracture. Les flèches au-dessus et en-dessous de l’échantillon représentent le chargement extérieur imposé en mode I. L’épaisseur e dans la direction des z est prise égale à l’unité.

loin de la tête les champs de déformation et de contraintes sont ceux imposés par l’utilisateur et la géométrie.

On remarque que ces deux expressions se décomposent en une partie radiale et une partie angulaire qui ne dépendent seulement que de l’endroit où on regarde la contrainte et la déformation. La dépendance vis-à-vis de la géométrie de l’échantillon et du mode de chargement (mode I, II et/ou III, cf. 4.13 page 58) n’intervient que dans le terme K appelé *facteur d’intensification des contraintes*.

Comme nous le verrons par la suite, le mode de chargement pertinent dans nos expériences de fracture est le mode I *i.e.* que nous imposons la déformation dans le sens des y . Nous noterons ainsi K_I le facteur d’intensification des contraintes pertinent pour nos expériences. Et nous limiterons la discussion à un chargement en mode I pur.

Connaissant le champ de contrainte et la déformation autour d’une telle fracture, nous pouvons calculer la variation d’énergie élastique stockée $\delta\mathcal{F}_{el}$ dans le matériau lorsque la fracture avance d’une longueur dx . L’énergie élastique relâchée lors de la création d’une surface $e \times dx$ par la fracture lorsqu’elle avance de x à $x + dx$ est égale à l’énergie à fournir pour «refermer» la fracture de $x + dx$ à x . L’énergie élastique

stockée a alors pour expression :

$$\delta\mathcal{F}_{el} = 2 \int_{x+dx}^x 2(\sigma_{yy}u_y + \sigma_{xy}u_x + \sigma_{zy}u_z)dx$$

en prenant pour σ_{ij} le champ de contrainte existant devant la fracture (*i.e.* pour $r \in [0, dx]$ et $\theta = 0$) et pour u_i la déformation dans l'ouverture de la tête de fracture (*i.e.* pour $r \in [0, dx]$ et $\theta = \pm\pi$).

Et on montre que dans le cas qui nous intéresse (*i.e.* pour un chargement en mode I pur et dans le cas de déformation biaxiale), nous avons la relation entre l'énergie de fracture et le facteur d'intensification des contraintes :

$$\mathcal{G} = -(\partial\mathcal{F}_{el}/e\partial x) = \frac{K_I^2}{E^*} \quad (3.2)$$

en posant E^* le module élastique mesuré à petite déformation (cf. 4.1.1 page 44). On remarque qu'il est équivalent de parler en terme d'énergie de fracture et de facteur d'intensification des contraintes. De cette façon, au seuil de fracture, on aura la relation :

$$\mathcal{G}_0 = \frac{K_{Is}^2}{E^*}$$

À partir de l'équation (3.1), nous pouvons calculer le profil de la fracture pour un chargement en mode I qui n'est que la déformation dans la direction des y pour $\theta = \pm\pi$. Si on pose X la distance à la tête de fracture (cf. schéma 3.1) alors le profil $u_y(X)$ vaut :

$$u_y(X) = \left(\frac{K_I}{E^*}\right) \left(\frac{8X}{\pi}\right)^{1/2} \quad \text{pour } X > 0 \quad (3.3)$$

Le profil est alors parabolique et dépend de la géométrie par le facteur d'intensification des contraintes K_I . L'ouverture de la tête de fracture vaut alors $2 \times u_y(X)$.

Enfin, on remarque que le champ de contrainte est singulier en $r = 0$ ce qui est directement lié à l'hypothèse d'une fracture «infiniment fine». Mais une telle singularité est physiquement intenable. L'hypothèse de surfaces libres n'est pas acceptable : par exemple, dans les matériaux solides, lorsque les parois sont suffisamment proches, il existe des forces de cohésion attractive de type Van der Waals. Nous sommes obligés de prendre en compte le fait qu'il existe des forces de cohésion en tête de fracture.

3.1.2 Modèle de Barenblatt

Le premier modèle prenant en compte des forces de cohésion en tête de fracture est dû à Barenblatt. Il fait l'hypothèse que, dans une très petite zone en tête de fracture appelée *zone de cohésion (CZ)*, il existe des contraintes attractives $\sigma_{cz}(X)$. Le matériau est considéré comme fracturé lorsque, suffisamment loin de la tête de

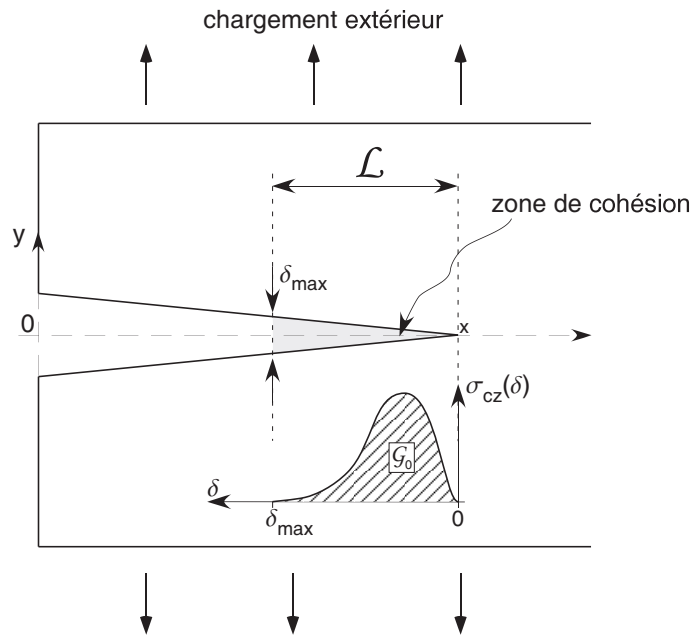


FIG. 3.2 – Vue schématique de la fracture dans le modèle de Barenblatt. La dimension de la zone de cohésion CZ vaut λ . Le matériau est fracturé lorsque X est suffisamment grand pour que les forces de cohésion soient négligeables.

fracture, les forces de cohésion deviennent négligeables. Nous avons représenté sur la figure 3.2 une telle fracture. La CZ prend fin en $X = \mathcal{L}$.

L'hypothèse que la taille de la CZ est très petite devant les autres dimensions permet de faire l'hypothèse que, en dehors de la CZ, le champ de contrainte est le champ singulier (3.1) calculé dans le cas d'une fracture infiniment fine. Cette hypothèse porte le nom de «small-scale zone». Le champ de contrainte est l'addition de deux champs de contrainte :

- le premier est imposé par la géométrie et le mode de chargement ;
- le second est imposé par les forces de cohésion.

Du point de vue de l'énergie, nous pouvons de la même façon découpler les flux d'énergie. Par unité d'aire créée par la fracture, l'énergie transmise élastiquement du système vers la CZ et caractérisée par le facteur d'intensification des contraintes K_I est dissipée dans la CZ, cette dissipation étant caractérisée par le facteur d'intensification des contraintes K_{cz} . Entre autre, au seuil de fracture, la contribution externe K_{I_s} à la CZ et la contribution interne K_{cz} sont égales et opposées :

$$K_{I_s} + K_{cz} = 0$$

Au seuil, l'énergie de fracture est l'énergie dissipée par les forces de cohésion

dans la CZ d'ouverture $\delta(X)$. On peut donc écrire :

$$\mathcal{G}_0 = 2 \int_0^{\delta_{max}} \sigma_{cz}(u_y) du_y$$

le facteur 2 intervenant du fait que l'ouverture $\delta(X)$ de la CZ est le double de la déformation $u_y(X)$. On remarque que \mathcal{G}_0 s'identifie avec l'aire sous la courbe $\sigma_{cz}(\delta)$ représentée sur la figure 3.2. À partir de la relation 3.2, on peut relier les facteurs d'intensification des contraintes K_{Is} et K_{cz} à l'énergie de fracture et on obtient :

$$|K_{Is}| = |K_{cz}| = \sqrt{\mathcal{G}_0 E^*} \quad (3.4)$$

Le modèle de Barenblatt nous permet de relier le facteur d'intensification des contraintes K_{Is} à la contrainte de cohésion $\sigma_{cz}(X)$ par la relation :

$$K_{cz} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\mathcal{L}} \frac{\sigma_{cz}(X')}{X'^{1/2}} dX' \quad (3.5)$$

Intéressons nous maintenant à la déformation : de la même façon que l'hypothèse de «small-scale zone» suppose l'additivité des champs de contraintes, la déformation de la tête de fracture est la somme de deux contributions :

– $u_y^{ext}(X)$, la déformation d'une fracture infiniment fine avec $K_I = K_{Is} = K_{cz}$:

$$u_y(X) = \left(\frac{K_{Is}}{E^*}\right) \left(\frac{8X}{\pi}\right)^{1/2} = \left(\frac{4}{\pi E^*}\right) X^{1/2} \int_0^{\mathcal{L}} \frac{\sigma_{cz}(X')}{X'^{1/2}} dX'$$

– $u_y^{cz}(X)$, la déformation imposée par les forces de cohésion et calculée par Barenblatt :

$$u_y^{cz}(X) = \left(\frac{2}{\pi E^*}\right) \int_0^{\mathcal{L}} \sigma_{cz}(X') \ln \left| \frac{X'^{1/2} + X^{1/2}}{X'^{1/2} - X^{1/2}} \right| dX'$$

La déformation de la fracture $u_y(X)$ a ainsi pour valeur $u_y^{ext}(X) + u_y^{cz}(X)$ soit :

$$u_y(X) = \left(\frac{4}{\pi E^*}\right) \int_0^{\mathcal{L}} \sigma_{cz}(X') \left[\left(\frac{X^{1/2}}{X'^{1/2}}\right)^{1/2} - \frac{1}{2} \ln \left| \frac{X'^{1/2} + X^{1/2}}{X'^{1/2} - X^{1/2}} \right| \right] dX' \quad (3.6)$$

Dans le cas général, la résolution d'un tel problème est impossible. Nous avons en effet un problème self-consistent : la distribution des forces de cohésion dépend de la forme exacte de la fracture qui elle-même dépend de la distribution de force ...

Comme nous le verrons par la suite, une approximation pertinente dans notre vision des processus à l'œuvres dans la fracture des gels de gélatine est de supposer que les contraintes de cohésion sont constantes dans la CZ : c'est le modèle de Dugdale.

3.1.3 Modèle de Dugdale

On suppose que dans la zone de cohésion de longueur \mathcal{L} les contraintes de cohésion $\sigma_{cz}(X)$ sont constantes et valent σ^* . Le matériau est fracturé lorsque l'espacement entre les deux parois fracturées vaut δ_{max} . La déformation de la zone de fracture prend alors la forme :

$$u(X) = \left(\frac{4\sigma^*\mathcal{L}}{\pi E^*} \right) \left[\left(\frac{X}{\mathcal{L}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{X}{\mathcal{L}} \right) \ln \left| \frac{\mathcal{L}^{1/2} + X^{1/2}}{\mathcal{L}^{1/2} - X^{1/2}} \right| \right]$$

Dans la CZ, très près de la tête en $X \ll 1$ et en développant le logarithme, on montre que le profil $u_y(X)$ varie en $X^{3/2}$. Un peu plus loin, la déformation est celle d'une fracture infiniment mince et converge vers une dépendance en $X^{1/2}$. Le profil de la tête de fracture est représenté sur la figure 3.3.

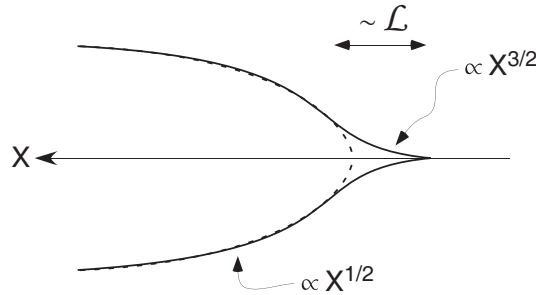


FIG. 3.3 – Représentation de l'ouverture de la tête de fracture dans le modèle de Dugdale. Près de la tête, la déformation varie en $X^{3/2}$ puis converge vers une dépendance en $X^{1/2}$ caractéristique d'une fracture infiniment fine.

Dans ce cas, on peut calculer l'ouverture maximale δ_{max} comme valant le double de la déformation $u_y(X)$ en $X = \mathcal{L}$ en utilisant la relation précédente et on obtient :

$$\delta_{max} = 2u(X = \mathcal{L}) = \frac{8\sigma^*\mathcal{L}}{\pi E^*} \quad (3.7)$$

Or, à partir de la relation 3.5, on peut calculer la valeur de \mathcal{L} en fonction de K_{cz} :

$$K_{cz} = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} \sigma^* \mathcal{L}^{1/2}$$

En utilisant la relation précédente avec la relation 3.4, on obtient :

$$\mathcal{L} = \left(\frac{\pi}{8} \right) \left(\frac{K_{cz}}{\sigma^*} \right)^2 = \left(\frac{\pi}{8} \right) \frac{\mathcal{G}_0 E^*}{\sigma^{*2}}$$

En injectant dans la relation 3.7, dans le cas où la contrainte de cohésion dans la CZ est constante, l'énergie de fracture \mathcal{G}_0 au seuil vaut :

$$\mathcal{G}_0 = \sigma^* \delta_{max} \quad (3.8)$$

N.B. : on peut retrouver la relation 3.8 en utilisant l'intégrale J introduite par Rice. Ces intégrales permettent de calculer les flux d'énergie dans le matériau. En prenant un chemin englobant la zone de cohésion, le flux d'énergie communiqué élastiquement par l'ensemble du matériau vers la CZ permet de calculer l'énergie au seuil de fracture \mathcal{G}_0 .

3.2 La fracture dans les élastomères

Les élastomères, également appelés caoutchoucs, sont constitués d'un réseau de chaînes de polymères ; mais, contrairement aux gels, les élastomères ne contiennent pas de solvant (sauf dans le cas « gonflé » qui ne nous intéresse pas ici). Pour former le réseau, les chaînes sont attachées les unes aux autres de façon covalente : des molécules appelées réticulants pontent chimiquement deux à deux les chaînes du réseau.

La fracture dans les élastomères a été très étudiée et est maintenant bien comprise. En tant que matériau très déformable au même titre que nos gels de gélatine, il est intéressant d'exposer ici la théorie de la fracture dans les élastomères.

3.2.1 Seuil de fracture dans les élastomères

Dans les élastomères, le seuil de fracture est de l'ordre de 10 J.m^{-2} .

Les liaisons entre les chaînes du réseau sont des liaisons covalentes. Pour faire propager une fracture dans un tel matériau, il faut obligatoirement couper les chaînes n'importe où entre deux points de réticulation.

Imaginons alors que le coût pour propager la fracture de façon quasi-statique est uniquement dû à la rupture des chaînes qui coupent le plan de fracture : nous sommes alors dans le cas d'un matériaux fragile. L'énergie typique d'une liaison covalente U_{cov} est de $\sim 4 \text{ eV}$. En prenant une liaison à casser tous les $\xi \sim 2 \text{ nm}^1$, le seuil de fracture vaut alors :

$$\mathcal{G}_0 \sim \frac{U_{cov}}{\xi^2} \sim \frac{10^{-19}}{10^{-18}} \sim 10^{-1} \text{ J.m}^{-2}$$

¹Aux petites déformations, le modèle d'élasticité entropique représente bien l'élasticité des élastomères. Le module de cisaillement aux petites déformations μ a ainsi pour expression (cf. 2.2 page 14) $\mu = \frac{k_B T}{\xi^3}$ avec ξ la distance caractéristique entre deux points de réticulations. Typiquement les caoutchoucs ont des modules de l'ordre du MPa.

Le seuil de fracture dans les élastomères est donc de plusieurs ordres de grandeur supérieur au seuil dans un matériau fragile. Quel processus dissipatif permet d'expliquer une telle énergie de seuil dans les élastomères ? L'idée de Lake et Thomas [10] est que lors de la rupture de la chaîne l'énergie stockée est supérieure à l'énergie d'une liaison covalente.

Considérons une chaîne de polymère croisant le plan de fracture de longueur curviligne nb avec n le nombre de monomères et $b \sim 2 \text{ \AA}$ la longueur typique d'un monomère (cf. figure 3.4).

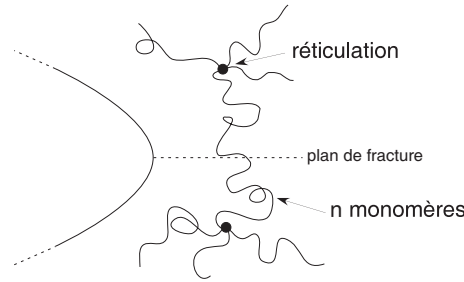


FIG. 3.4 – Vue schématique d'une chaîne de polymère croisant le plan de fracture.

La caractéristique force/élongation d'une chaîne idéale est alors décrite par une fonction de Langevin (cf. 2.4.1 page 11).

Au moment de la rupture, la force qui s'applique sur la chaîne est de l'ordre de $f_{max} \sim U_{cov}/a \sim 4 \text{ nN}$ avec $a \sim 1.5 \text{ \AA}$ la longueur typique d'une liaison covalente et $U_{cov} \sim 4 \text{ eV}$ l'énergie typique d'une liaison covalente.

Lorsque la force augmente, la chaîne de raideur $\sim \frac{3k_B T}{nb^2}$ se tend de plus en plus et stocke de plus en plus d'énergie élastique U_{ent} d'origine entropique due à la réduction des conformations permises pour la chaîne. À partir d'une certaine force bien inférieure à f_{max} , la chaîne est essentiellement tendue (longueur $\sim nb$) et l'énergie entropique sature à une valeur de l'ordre de :

$$U_{ent} \sim \frac{1}{2} \frac{3k_B T}{nb^2} (nb)^2 = \frac{3}{2} k_B T n$$

À partir de ce moment, la force f , qui s'applique sur chacune des n liaisons covalentes monomère/monomère, augmente jusqu'à ce qu'une des n liaisons casse *i.e.* jusqu'à ce que la force supportée par chacune des liaisons covalentes monomère/monomère soit égale à la force maximale f_{max} . Comme chacune des n liaisons a été chargée à f_{max} , au moment de la rupture la chaîne, l'énergie fournie vaut n fois l'énergie U_{cov} .

Ainsi, au moment de la rupture, l'énergie U_{chain} stockée dans la chaîne et qui se trouve dissipée dans le matériau vaut :

$$U_{chain} \sim nU_{cov} + U_{ent} \sim nU_{cov} + \frac{3}{2} k_B T n$$

À la température ambiante $k_B T$ est de l'ordre 1/40 eV et U_{cov} est de l'ordre de quelques eV. L'énergie stockée dans la chaîne au moment de sa rupture vaut donc :

$$U_{chain} \sim nU_{cov}$$

En appelant Σ la densité de chaînes croisant le plan de fracture, l'énergie de seuil $\mathcal{G}_0^{L\&T}$ qui est l'énergie dissipée par unité de surface créée est alors de l'ordre de :

$$\mathcal{G}_0^{L\&T} \sim U_{chain}\Sigma \sim nU_{cov}\Sigma$$

Que vaut Σ ? La distance entre points de réticulation est L . Si nous appelons $p(y)$ la probabilité qu'une chaîne de longueur L partant d'un point situé à la distance y du plan de fracture croise ce plan alors, en coordonnées sphériques (cf. figure 3.5) :

$$p(y) = \frac{1}{4\pi L^2} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\cos\theta=y/L} L^2 d\phi \sin\theta d\theta = \frac{1}{2}(1 - y/L)$$

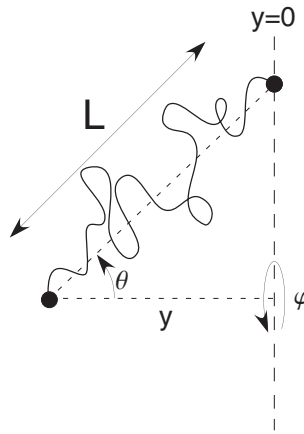


FIG. 3.5 – Représentation d'une chaîne partant d'un point situé à la distance y du plan de fracture ($y = 0$).

Donc la probabilité p qu'une chaîne partant d'un point situé d'un côté du plan de fracture croise ce plan vaut donc :

$$p = \int_{y=0}^L p(y) dy = L/4$$

Le plan de fracture définissant deux demi-plans, il faut multiplier cette probabilité par deux. En appelant ν la densité volumique de zones de réticulation avec $\nu \sim 1/\xi^3$ alors le nombre de chaîne par unité de surface Σ qui croisent le plan de fracture vaut donc :

$$\Sigma = 2p\nu$$

et l'énergie de seuil $\mathcal{G}_0^{L\&T}$ prédit par Lake et Thomas a pour expression :

$$\mathcal{G}_0^{L\&T} \sim 2nU_{cov}p\nu \quad (3.9)$$

Dans le cas des élastomères non gonflés, les chaînes forment un réseau «dense» : la longueur L des chaînes est différente de la distance ξ entre zones de réticulation. Si on suppose que les chaînes sont idéales alors la longueur L est reliée au nombre n_c dans la chaîne de monomère de taille typique b par la relation :

$$L = n_c^{1/2}b$$

De plus, si on appelle n le nombre de monomère entre deux zones de réticulation distante de ξ alors nous obtenons la relation :

$$\xi^3 \sim nb^3$$

En injectant ces deux dernières dans 3.9 et en prenant pour la probabilité p la valeur $L/4$ nous obtenons pour le seuil de fracture dans les élastomères \mathcal{G}_0^{caoutc} :

$$\mathcal{G}_0^{caoutc} \sim n_c^{1/2} \frac{U_{cov}}{2b^2} \quad (3.10)$$

En prenant $U_{cov} \sim 4$ eV et $b \sim 2$ Å, alors :

$$\mathcal{G}_0^{caoutc} \sim n_c^{1/2} 10 \text{ J.m}^{-2}$$

Comme $n_c > 1$, le modèle de Lake et Thomas permet de rendre compte de l'ordre de grandeur des énergies de seuil dans les élastomères. De plus, il permet de prédire que l'énergie de seuil augmente avec n_c *i.e.* avec la masse molaire des chaînes, résultat observé expérimentalement par Gent et Tobias [42].

3.2.2 Dynamique de fracture dans les élastomères

L'énergie de fracture dans les élastomères augmente avec la vitesse de fracture V . Pour des hautes vitesses (en restant dans le régime subsonique, voire discussion juste après), \mathcal{G} peut atteindre des énergies de 4 ordres de grandeur plus grand que \mathcal{G}_0^{caoutc} .

Quelle sont les phénomènes dissipatifs à l'œuvre dans la dynamique de fracture des élastomères ?

Tout d'abord, il est intéressant de regarder la vitesse c_t du son dans le mode transverse (le mode longitudinal a une vitesse plus importante). Avec une densité volumique de l'ordre de $\rho \sim 10^3$ kg.m⁻³ et des modules de l'ordre de 10^7 Pa, la vitesse du son dans les élastomères est de l'ordre de :

$$c_t = \sqrt{\mu/\rho} \sim 10^2 \text{ m.s}^{-1}$$

Nous parlerons dans cette partie des vitesses de fracture subsoniques. L'énergie dissipée n'est alors pas dissipée par excitation des modes acoustiques.

Regardons la réponse viscoélastique d'un élastomère modèle [28]. La réponse élastique G' et visqueuse G'' en fonction de la pulsation ω d'une sollicitation en cisaillement sont schématisées sur la figure 3.6. On repère trois fréquences caracté-

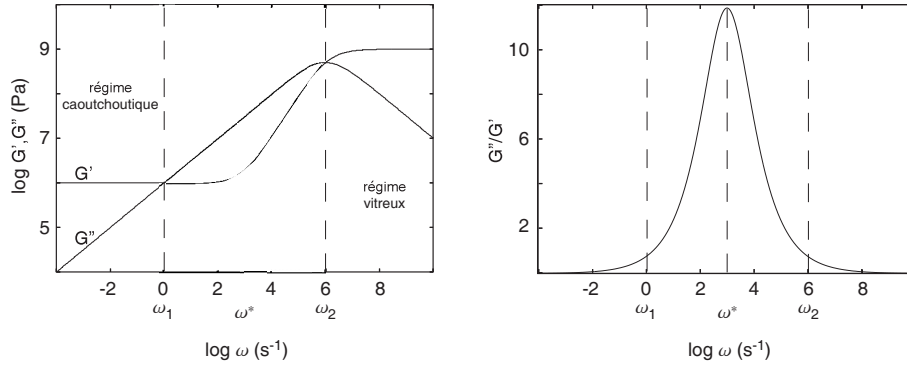


FIG. 3.6 – Vue schématique d'une caractéristique viscoélastique d'un élastomère.

ristiques ω_1 , ω_2 et ω^* .

Lorsque la pulsation de sollicitation est inférieure à ω_1 , les chaînes dans l'élastomère ont le temps de se réarranger à chaque instant. Le réseau retrouve à chaque instant une situation à l'équilibre et la réponse est essentiellement élastique. Lorsque la pulsation est plus grande que ω_2 , les chaînes n'ont pas le temps de bouger, le réseau polymère est figé et la réponse est encore une fois essentiellement élastique. Entre ω_1 et ω_2 , les temps caractéristiques de sollicitation correspondent aux temps caractéristiques de réorganisation des chaînes dans le réseau. La dissipation visqueuse liée au frottement des chaînes les unes contre les autres est très importante. Le régime est dominé par la dissipation visqueuse.

Dans l'hypothèse où la déformation est décrite par les équations de l'élasticité linéaire, nous pouvons alors écrire qu'à une distance r de la tête de fracture, la déformation a pour expression $u(r) \propto r^{1/2}$. Avec les notations utilisées précédemment, on peut écrire que $r = x + Vt$ avec V la vitesse de la tête de fracture. Dans ce cas :

$$u(r) \propto (x + Vt)^{1/2}$$

Lorsque la fracture se propage avec une vitesse V , le réseau se déforme à une distance r devant la tête à des taux de déformation de l'ordre de :

$$\frac{du/dt}{u} \propto \frac{V}{r} \propto \omega$$

N.B. : Dans le cadre du modèle de Dugdale-Barenblatt, la composante de la déformation en \sqrt{r} s'annule. On a alors $u(r) \propto r^{3/2}$. Il est intéressant de remarquer qu'on obtient encore dans ce cas un taux de déformation proportionnel à V/r .

Ce résultat nous montre qu'à une vitesse donnée, plus la distance r à la tête de fracture augmente, plus le taux de déformation est petit. La dissipation visqueuse est maximale en $r^* = \frac{V}{\omega^*}$ [27]. En tête de fracture, il existe donc une zone annulaire comprise entre $r_1 = V/\omega_1$ et $r_2 = V/\omega_2$ dans laquelle la dissipation visqueuse se produit essentiellement (cf. figure 3.7).

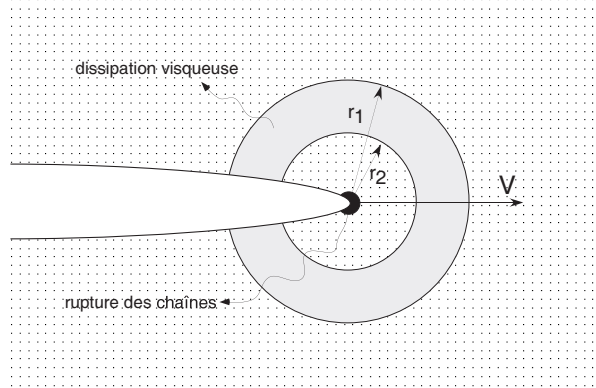


FIG. 3.7 – Vue schématique d'une fracture dans un élastomère. La région grisée est la zone de dissipation visqueuse.

Dans le cas d'élastomères, on montre que l'énergie de fracture se met sous la forme [25] [26] :

$$\mathcal{G}^{caoutc} = \mathcal{G}_0^{caoutc} (1 + f(a_T V))$$

avec a_T égal au facteur de Williams-Landel-Ferry, facteur dépendant de la température T . L'origine physique de la dissipation visqueuse provient comme nous l'avons vu de la réorganisation des chaînes donc les temps caractéristiques τ dépendent approximativement de la température T par le facteur a_T proposé par Williams *et al.* (cf. 2.4.4 page 19).

On remarque aussi que l'énergie de seuil \mathcal{G}_0^{caoutc} est en facteur : ce qui se passe en tête de fracture influe sur tout le champ de contrainte et par conséquent sur la dissipation visqueuse via le facteur d'intensification des contraintes.

4

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

4.1 Une géométrie de plaque semi-infinie

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la dynamique de fracture dans un système expérimental ayant une géométrie proche de celle d'une plaque semi-infinie (cf. figure 4.1).

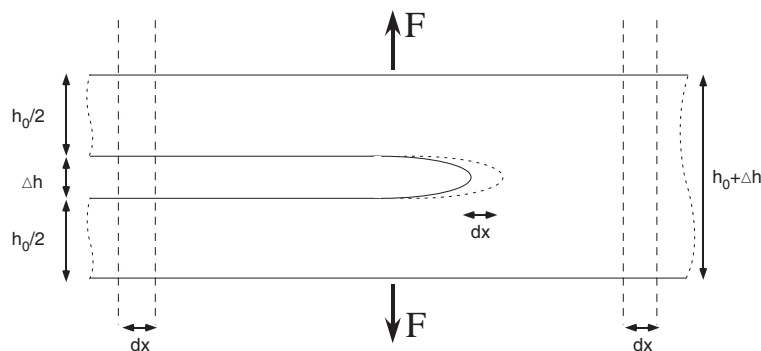


FIG. 4.1 – Propagation d'une fracture dans une plaque semi-infinie.

Dans une telle géométrie, le système est invariant dans le sens de la longueur (direction des x). Propager la fracture sur une distance dx revient donc à remplacer une longueur dx de gel non fracturé par la même longueur de gel fracturé, les deux segments pris loin de la fracture.

Dans le cas le plus simple, la différence d'énergie entre l'état non-déformé et déformé est l'énergie élastique stockée dans le gel étiré. Si aucun processus irréversible en dehors de la zone active de fracture ne dissipe d'énergie (comme dans le cas de la relaxation de contrainte) alors, pour une avancée de la fracture de dx , le système a relaxé toute l'énergie élastique stockée dans la longueur dx de gel : dans le cas d'une plaque semi-infinie, l'énergie de fracture \mathcal{G} est l'énergie élastique stockée dans la plaque par unité de surface à fracturer.

4.1.1 Cas idéal : une longue plaque mince

Expérimentalement, pour se rapprocher d'une géométrie semi-infinie, on va chercher à travailler avec des échantillons dont la longueur est beaucoup plus grande que les autres dimensions : $L_0 \gg (h_0, e_0)$.

Il est alors intéressant de travailler dans le cas idéal de plaques dont les dimensions longueur (L_0), hauteur (h_0), épaisseur (e_0) se rapprochent des conditions $L_0 \gg h_0 \gg e_0$ (cf. figure 4.2). Comme nous allons le voir, les équations de l'élasticité se simplifient particulièrement dans ce cas.

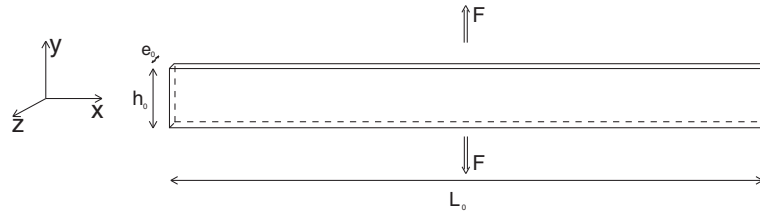


FIG. 4.2 – Cas idéal d'une longue plaque mince.

Dans le cas d'un matériau isotrope (*i.e.* présentant les mêmes caractéristiques physiques dans toutes les directions) et dans le cas des petites déformations, les équations de l'élasticité prennent la forme :

$$\begin{aligned}\epsilon_{xx} &= \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \\ \epsilon_{yy} &= \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \\ \epsilon_{zz} &= \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \\ \epsilon_{ij} &= \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{ij} \quad \text{avec } i \neq j\end{aligned}\tag{4.1}$$

avec E le module d'Young, relié, dans le cas d'un matériau incompressible, au module de cisaillement μ par la relation $\mu = E/3$.

De part les symétries du système, on remarque que la base $\{x, y, z\}$ est la base principale. Les tenseurs des déformations et des contraintes y sont diagonaux (tous les termes d'indices $i \neq j$ sont nuls). Comme la longueur est très grande devant la hauteur et l'épaisseur, le système est invariant en x et ϵ_{xx} est nul (seuls les termes ϵ_{yy} et ϵ_{zz} sont non nuls, de telles déformations sont ainsi biaxiales). Comme l'épaisseur est petite devant la hauteur, on peut faire l'approximation que σ_{zz} est identiquement nul dans la plaque.

Par conséquent, la réponse élastique (contrainte nominale) en petite déformation d'une longue plaque mince idéale est :

$$\sigma_{yy} = \frac{F}{e_0 L_0} = E^* \frac{\Delta h}{h_0} = E^* \epsilon_{yy} \quad \text{avec } E^* = \frac{4}{3} E\tag{4.2}$$

Dans ce cas, en connaissant le module effectif E^* du gel, on connaît l'énergie de fracture \mathcal{G} qui a pour expression (pour $\epsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \ll 1$) :

$$\mathcal{G} = \int_{h=h_0}^{h=h_0+\Delta h} \sigma_{yy} \cdot dh = \frac{\mathcal{F}_{\text{él}}}{e_0 L_0} = \frac{1}{2} E^* \frac{\Delta h^2}{h_0} \quad (4.3)$$

Pour un \mathcal{G} donné, Δh est d'autant plus grand que h_0 est grand mais la déformation ϵ (donc σ) est d'autant plus petite. On sera intéressé par avoir des échantillons dont la hauteur sera la plus grande possible afin de travailler avec des déformations les moins importantes possibles pour de grand \mathcal{G} .

4.1.2 Cas réel : nos échantillons

4.1.2.1 Dimensions de nos échantillons

La géométrie choisie pour nos échantillons est un compromis entre une géométrie se rapprochant le plus possible de la condition $L_0 \gg h_0 \gg e_0$, les limites expérimentales imposées par la gélatine (fragilité aux petites concentrations c) et le dispositif expérimental.

Dans la pratique, pour des épaisseurs inférieures au centimètre le démoulage des échantillons pose beaucoup de difficultés pour les gélatines les moins concentrées ($c = 5\%$). Mais avec une telle épaisseur, pour se rapprocher des conditions idéales de déformations biaxiales, le volume des échantillons serait très important et la force à appliquer très importante pour de grandes déformations. Afin de travailler toujours avec le même lot de gélatine (en limitant le volume des échantillons) et afin de rester dans la gamme de forces supportée par notre dispositif expérimental, nous avons choisi de travailler avec des échantillons de $300 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$.

4.1.2.2 Écarts au cas idéal

Expérimentalement, nous avons essentiellement travaillé à des déformations dépassant le régime des petites déformations (jusqu'à plusieurs dizaines de pourcent) afin d'explorer une gamme d'énergie de fracture importante (jusqu'à plusieurs dizaines de J/m^2). De plus la réponse élastique d'un gel de gélatine présente un durcissement par rapport à celle d'un solide Hookéen (cf. 2.16 page 28). Les équations 4.2 et 4.3 ne sont plus valables.

La figure 4.3 montre notre échantillon déformé. La présence des mors, nécessaires pour tenir l'échantillon, l'empêche de se déformer : la déformation dans l'épaisseur ϵ_{zz} est nulle au niveau des mors. La contrainte σ_{yy} y est plus importante (intuitivement, on voit que si la hauteur devient infiniment petite, le gel étant considéré comme incompressible, l'échantillon ne peut plus se déformer et la contrainte à appliquer diverge). Le module mesuré est surestimé.

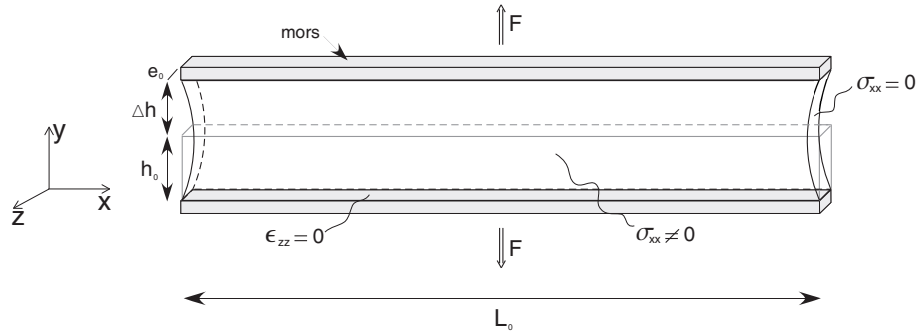


FIG. 4.3 – Cas réel d’une longue plaque mince.

Ces effets de bords sont des effets géométriques identiques pour tous les gels, les modules de cisaillement à petites déformations sont donc déterminés à une constante multiplicative $\alpha \gtrsim 1$ près :

$$\mu^* = \alpha \cdot \frac{4}{3} \cdot \mu \quad \text{avec} \quad \alpha \gtrsim 1$$

avec $\mu^* = E^*/3$ et μ le module de cisaillement «vrai». Dans tout ce travail, nous utiliserons le module de cisaillement «vrai» μ .

Notre mesure du module reste un bon outil pour comparer nos échantillons entre eux et pour valider une expérience.

4.1.2.3 Détermination directe de l’énergie de fracture \mathcal{G}

Compte-tenu de ces écarts au cas idéal, la relation 4.3 ne nous permettra pas de mesurer précisément \mathcal{G} . Cependant elle constitue un outil pratique permettant de connaître par avance un ordre de grandeur de l’énergie de fracture : avant de faire une expérience, nous pouvons prévoir dans quelle gamme de déformation nous allons travailler.

Pour calculer l’énergie de fracture \mathcal{G} , nous mesurons l’énergie élastique stockée \mathcal{F}_{el} dans la plaque en intégrant la caractéristique force/déformation d’une plaque non fracturée.

Comme on le voit sur la figure 4.3, l’échantillon présente des effets de bords dans la longueur. Le principe de Saint-Venant nous permet de conclure que la distance sur laquelle le champ de contrainte est perturbé par ces effets de bords est de l’ordre de h_0 . En dehors, le champ de contrainte est invariant en x . Le calcul exact de l’énergie de fracture nécessiterait de connaître exactement le champ de contrainte en utilisant par exemple des calculs numériques d’éléments finis ; ce qui dépasse le cadre de ce travail.

Légitimement, nous avons choisi de négliger les effets de bords et nous avons pris l'énergie de fracture \mathcal{G} comme :

$$\mathcal{G} \approx \frac{\mathcal{F}_{el}}{e_0 L_0} \quad \text{avec} \quad \mathcal{F}_{el} = \int_{h=h_0}^{h=h_0+\Delta h} F \cdot dh \quad (4.4)$$

La surface non-déformée $e_0 L_0$ est plus grande que la surface «effective» prenant en compte les effets de bords. L'énergie de fracture \mathcal{G} est ainsi sous-estimée et déterminée à des termes d'ordre $\frac{h}{L_0}$ près *i.e.* à $\sim 10\%$ près.

Expérimentalement, pour une expérience de fracture, nous préparons deux plaques dans les mêmes conditions et au même moment :

- Avec la première plaque non fracturée, nous mesurons la caractéristique force/élongation.
- Avec la seconde, nous réalisons l'expérience de fracture.

On fait l'hypothèse que, les deux plaques ayant été préparées en même temps et ayant vécues la même histoire thermique, les caractéristiques physiques sont les mêmes. Cette hypothèse est justifiée car les modules mesurés des deux plaques sont identiques (à la dispersion près des modules mesurée sur toutes nos plaques) et les mesures effectuées sur tous les gels préparés dans les mêmes conditions concordent entre elles.

4.1.2.4 À déformation fixée, une fracture quasi-stationnaire

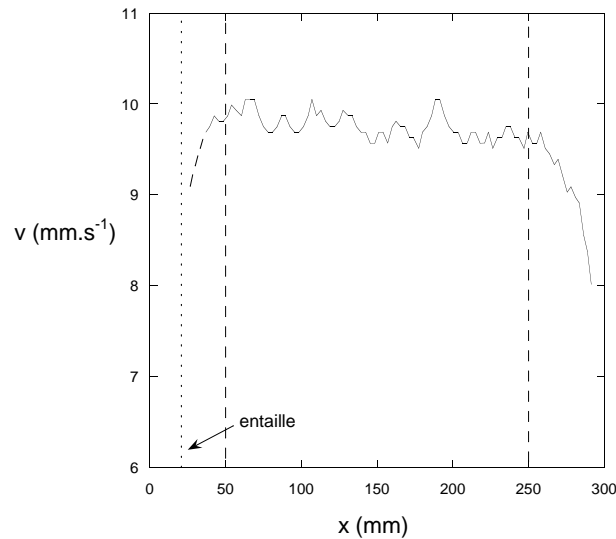


FIG. 4.4 – Évolution de la vitesse de fracture en fonction de la position x sur la plaque. La concentration en gélatine est de $c = 5\%$. La déformation est maintenue constante à $\Delta h = 8$ mm. La fracture est initiée au milieu de la hauteur à l'aide d'une entaille de 2 cm de longueur.

La figure 4.4 représente l'évolution de la vitesse d'une fracture évoluant dans une plaque maintenue à déformation constante.

On remarque que la vitesse varie fortement en bouts de plaque sur des distances de l'ordre de $5 \text{ cm} \sim 2h_0$, concordant avec le principe de Saint-Venant. En dehors des effets de bords, la vitesse de fracture est quasi-constante : à déformation imposée nous sommes dans des régimes de fractures quasi-stationnaires. Nous mesurons donc les vitesses de fracture lorsque la position x de la fracture remplit les conditions strictes :

$$2h_0 < x < L_0 - 2h_0$$

La fluctuation de la vitesse autour de sa valeur moyenne est due à l'incertitude sur sa mesure (4.3.2 page 53). On remarque, en plus de cette fluctuation, une dérive de la vitesse : on le verra par la suite, l'énergie disponible dans le gel diminue au cours du temps à cause du phénomène dissipatif de relaxation des contraintes.

4.2 Préparation des échantillons

4.2.1 Moulage et histoire thermique

Les gels de gélatine offrent trois paramètres de contrôles (cf. 2.3 page 9) :

- la concentration c en gélatine ($c(\%) = m_{\text{gélatine}}/m_{\text{totale de gel}}$) ;
- la concentration ϕ en glycérol ($\phi(\%) = m_{\text{glycérol}}/m_{\text{totale de solvant}}$) ;
- l'histoire thermique.

Nous avons exploité les possibilités offertes par ces trois variables ce qui nous a conduit à utiliser trois séries d'échantillons différents nommées respectivement :

- série A : gels de même concentration c et même histoire thermique mais de concentrations ϕ différentes ;
- série B : gels de concentrations c et ϕ fixées mais d'histoires thermiques différentes ;
- série C : gels de même concentration ϕ et même histoire thermique mais de concentrations c différentes.

Identiquement pour les trois séries, la poudre de gélatine (type A, issue de la peau de porc, ~ 300 bloom, Sigma-Aldrich) est mise en solution dans de l'eau déionisée contenant une concentration massique ϕ de glycérol (Sigma-Aldrich). La gélatine est dissoute en agitant la solution pendant 30 minutes dans un bain à une température de 90°C .

Cette température de dissolution, plus élevée que celle habituellement utilisée avec la gélatine ($\sim 50 - 60^\circ\text{C}$), n'influence pas de façon notable la longueur des chaînes de gélatine [14] [23] et permet d'obtenir des solutions homogènes en 30

minutes même avec celles contenant une forte concentration de glycérol ($\phi = 60\%$)¹.

La solution chaude de gélatine est versée dans le moule de $300 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$ visible sur la figure 4.5.

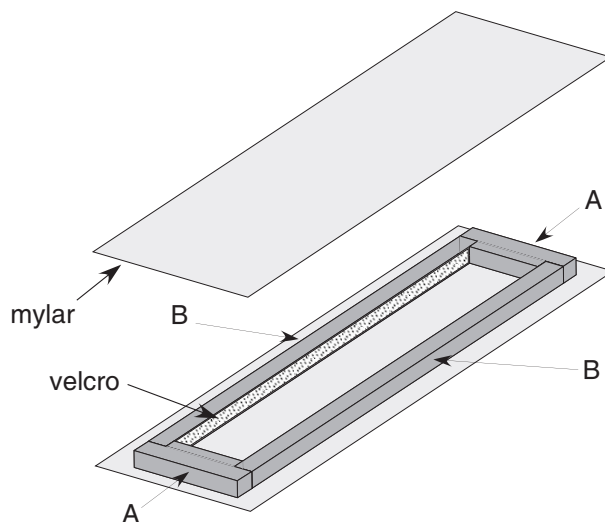


FIG. 4.5 – Vue en éclaté du moule utilisé pour nos échantillons. Les parties «A» et «B» sont vissées les unes aux autres. L'ensemble Mylar-moule-Mylar est ensuite pris entre deux plaques de verre.

Comme on peut le voir sur la figure 4.5, afin de fixer le gel aux deux mors «B», nous avons utilisé une solution originale : les bandes bouclés du Velcro (l'autre partie composée de crochets n'est pas utilisée). Les brins bouclés se trouvent emprisonnés dans le gel lors de la gélification et assurent une très bonne liaison gel/mors. Cette solution technique a été utilisée par la suite avec succès avec d'autres gels tels que des gels de copolymères triblock et des gels d'alginate.

Pour former la face supérieure et inférieure du moule, nous avons utilisé des feuilles de Mylar de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous avons choisi le Mylar car il présente les avantages de résister à de fortes températures sans gondoler et que la gélatine y adhère peu.

Afin de rigidifier les deux faces, le moule est pris en sandwich entre deux plaques de verres de 4 mm d'épaisseur.

La suite de la préparation de l'échantillon dépend de la série du gel :

¹ Afin de vérifier que cette température de dissolution n'a pas d'impact sur les caractéristiques de nos gels, nous avons réalisé un gel préparé à une température de 60°C . Les écarts mesurés avec nos gels à 90°C sont du même ordre de grandeur que ceux dus à la dispersion des résultats mesurés entre nos gels préparés à 90°C . Par exemple, le module de ce gel diffère de 1% avec celui d'un même gel préparé à 90°C .

- Pour les gels des séries A et C, nous plaçons le moule dans un réfrigérateur à une température de $4 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant une période de 15 heures. Après avoir retiré les plaques de verre, nous fixons le moule dans le dispositif expérimental. Avant d'utiliser l'échantillon, on le laisse se thermaliser pendant une heure à la température de la pièce fixée au préalable à $19 \pm 1^\circ\text{C}$.
- Pour les gels de la série B, on fait varier l'histoire thermique en jouant sur la température et/ou la durée de prise du gel et sur la température de l'échantillon lors de la fracture (jusqu'à 28°C).

4.2.2 Démoulage et initiation de la fracture

Juste avant l'expérience, on retire les parties «A» du moule et les feuilles de Mylar. Selon le type d'expérience que nous voulons faire, deux cas se présentent alors :

- pour la mesure de la réponse élastique, l'échantillon est laissé en l'état ;
- pour une expérience de fracture, on pratique une incision au scalpel de 2 cm de longueur à mi-hauteur de l'échantillon non-déformé afin d'initier la fracture.

Pourquoi amorcer la fracture ?

L'étude de la fracture dans les gels porte traditionnellement sur la mesure de la déformation maximale, dans une géométrie donnée, à partir de laquelle l'échantillon se rompt à un taux de chargement donné («ultimate strain»). Dans le cas de la gélatine, la figure 4.6 montre des mesures effectuées par Bot *et al* [7] dans une géométrie cylindrique (résultats concordant avec ceux de McEvoy *et al* [22]). La déformation

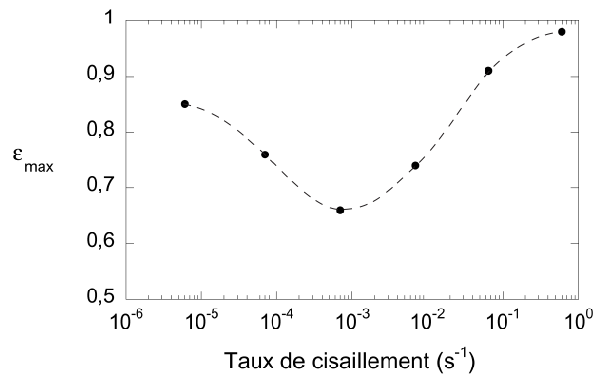


FIG. 4.6 – Évolution de la déformation maximale à appliquer pour rompre un échantillon cylindrique de gélatine à $c = 4\%$ en fonction du taux de cisaillement (Bot *et al* [7]).

maximale de rupture montre un minimum pour un taux de cisaillement de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} . Leur conclusion est que pour des taux de cisaillement faibles, la déformation maximale est importante car le réseau polymère a le temps de se réarranger

(fluage) ; pour des taux de chargement importants, la déformation maximale est importante car la dynamique de déformation est plus importante que la dynamique du réseau et des micro-cracks (le réseau n'a pas le temps de se réarranger mais en même temps, à cette fréquence, la déformation est suffisamment rapide pour qu'elle est le temps de devenir importante avant que les fractures rompent l'échantillon).

D'autres comme Bonn *et al* [21] ont étudié le temps mis par des gels soumis à une contrainte donnée à se rompre spontanément (*i.e.* sans initiation de fracture).

Ces deux types d'expériences présentent l'inconvénient de mélanger les deux processus de nucléation et de croissance des micro-fractures. De plus, il est à remarquer que ces micro-cracks se nucléent sur des inhomogénéités de réticulation du réseau ou, par concentration des contraintes, au niveau de petites bulles piégées dans le gel lors du moulage. Afin de pouvoir expliquer de tels résultats de fracture, il faut pouvoir s'assurer que l'on prépare des échantillons sans bulles, ce qui est expérimentalement difficile.

Pour définir un critère intrinsèque de fracture, nous avons besoin d'étudier la dynamique d'une fracture unique et cela en dehors des phénomènes de nucléation. C'est pourquoi nous pratiquons une incision au scalpel pour initier nos fractures.

4.3 Les expériences de fracture

Une expérience de fracture à déplacement des mors fixé permet de mesurer la vitesse stationnaire de fracture correspondant à une énergie de fracture donnée. Si on veut connaître la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ sur une grande gamme d'énergie de fracture, on comprend que de telles expériences sont gourmandes en temps et en matériau.

Or si on augmente la déformation d'une plaque en cours de fracture, la vitesse augmente et ne présente pas de transitoire comme on peut le voir sur la figure 4.7.

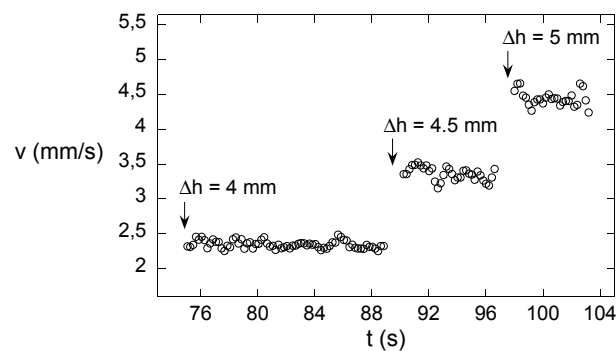


FIG. 4.7 – Augmentation de la vitesse de fracture avec la déformation pour un gel à $c = 5\%$ de gélatine. Les paliers de $\Delta h = 0.5$ mm sont effectués en $1/2$ s : le taux de déformation est de $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

L'idée a été de mesurer la vitesse de fracture en augmentant lentement la dé-

formation au cours du temps par palier ou continuellement : ainsi, avec une plaque, on explore une grande gamme de \mathcal{G} . Nous avons utilisé des taux de déformations maximaux de $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (équivalent à celui utilisé dans la figure 4.7).

Expérimentalement les mesures effectuées par paliers ou par augmentation constante de la déformation se recouvrent avec un bon accord. Ceci valide l'utilisation de l'un ou l'autre des modes de chargement pour déterminer $\mathcal{G}(V)$.

4.3.1 Dispositif expérimental

Une vue d'ensemble du dispositif expérimental est visible sur la figure 4.8. L'échantillon de gélatine est maintenu à gauche et à droite par deux mors rigides (parties «B» du moule garnies de Velcro), la plaque étant fixée verticalement dans nos expériences. Le mors de gauche est attaché à une potence fixe via deux platines de translation permettant un réglage fin de la position de la plaque lors de sa mise en place. Le mors de droite est relié à une platine motorisée de translation horizontale via un ressort bi-lames.

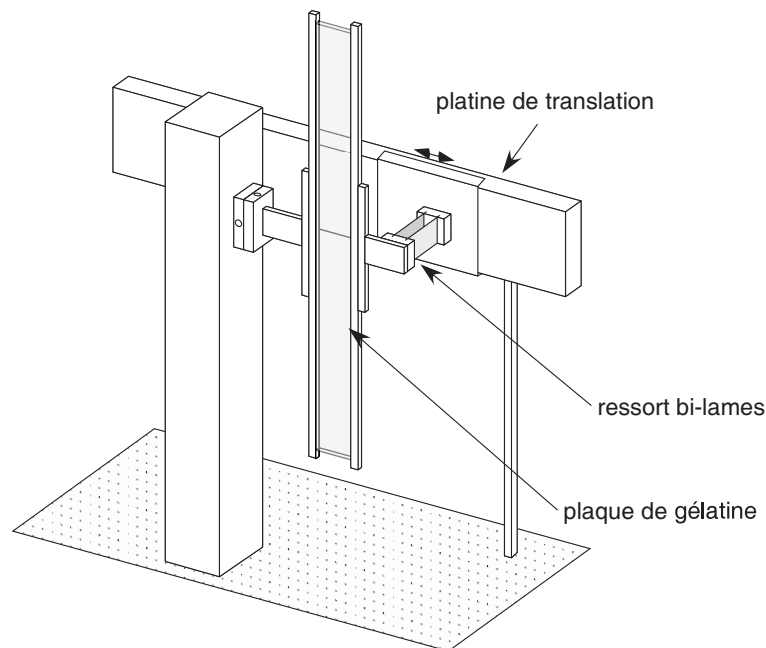


FIG. 4.8 – Vue générale du dispositif expérimental utilisé pour fracturer nos échantillons.

Le parallélisme des mors est assuré par le moule : monté, le moule est rectangulaire, les barres «B» parallèles l'une à l'autre. Comme le montage de la plaque dans le dispositif expérimental se fait moule fermé, après retrait des parties «A» du moule, le parallélisme est assuré.

La platine horizontale assurant la mise en déformation des échantillons est une platine motorisée de chez Physik Instrument (M-531.DD). Elle permet de déformer nos échantillons avec une précision de $0.1 \mu\text{m}$ sur une plage de 30 cm, avec des vitesses de translation allant jusqu'à 50 mm.s^{-1} .

Afin de visualiser la fracture, une caméra (surface de 648×492 pixels², fréquence d'acquisition maximale de 60 Hz, CV-M40, JAI) est placée devant la plaque dans la direction des z .

4.3.2 Mesure de la vitesse

Nous avons visualisé la fracture de deux façons différentes :

- en prenant l'image entière de la plaque dans le champ de la caméra. La précision sur la position de la tête de fracture est de l'ordre de 0.5 mm (les 300 mm de la plaque sont enregistrés alors sur environ 630 pixels).
- en zoomant sur la tête de fracture (on enregistre alors un champ de l'ordre du centimètre). Dans ce cas la caméra est fixée sur une platine de translation qui est déplacée en même temps que la fracture. Nous repérons la position de la caméra grâce à un capteur linéaire de position (potentiomètre à résistance hybride, SLS190/300, Penny & Giles). Nous ajoutons la vitesse de la caméra à la vitesse de fracture enregistrée par la caméra afin d'accéder à la vitesse absolue de la fracture. Le suivi de la caméra est piloté manuellement : pour des vitesses supérieures à quelques mm.s^{-1} , il devient difficile de suivre la fracture et nous n'utilisons pas cette méthode.

Pour mieux se représenter une expérience de fracture, la figure 4.9 montre une plaque en cours de fracture.

À partir des images prises par la caméra, on détermine la position de la tête de fracture au cours du temps. Alors que cette position est relevée avec une incertitude δx de l'ordre de 0.5 mm, la mesure temporelle qui est prise électroniquement par la caméra a une incertitude $\delta t \sim 10^{-4}$ s. Nous mesurons la position de la fracture avec des écarts temporels de l'ordre de 1/10 s au minimum : nous négligeons l'incertitude temporelle.

La méthode de calcul de la vitesse la plus intuitive est de calculer la vitesse entre deux positions x_1 et x_2 de la fracture prises aux temps t_1 et t_2 comme la pente de la droite reliant ces deux points et ainsi :

$$V = (x_2 - x_1)/(t_2 - t_1) = \Delta x / \Delta t$$

L'incertitude relative sur la vitesse $|\delta V/V|$ est alors l'écart quadratique moyen et vaut :

$$\left| \frac{\delta V}{V} \right| = \sqrt{2} \left| \frac{\delta x}{\Delta x} \right|$$

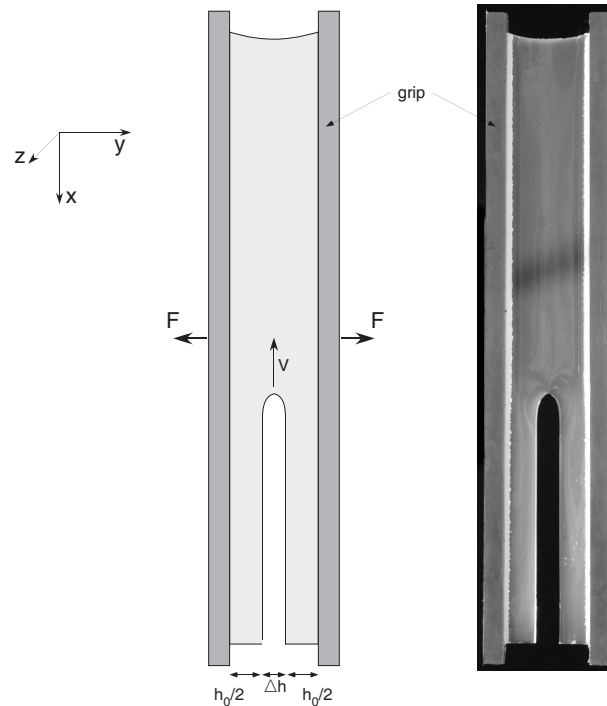


FIG. 4.9 – Vue générale d’une plaque en cours de fracture. Sont représentés à gauche une vue schématique et à droite une photo de la plaque. La tête de fracture se propage avec une vitesse V . On remarque sur la photo la diffusion de la lumière due aux hétérogénéités du réseau.

Comme l’erreur sur la position est de l’ordre de 0.5 mm, pour deux positions successives espacées de $\Delta x = 3$ mm par exemple, l’incertitude relative sur la vitesse est dans ce cas de l’ordre de 30%! Remarque : l’erreur sur la position étant de l’ordre de 0.5 mm, il est difficile de repérer deux positions successives espacées de moins d’un millimètre.

Nous pouvons voir les choses d’une autre façon : nous repérons la position de la tête de fracture au mieux à δx près, avec $\delta x \sim 0.5$ mm. Le calcul de la vitesse implique alors que :

$$|\delta V| = \sqrt{2} \left| \frac{\delta x}{\Delta t} \right|$$

À haute fréquence, la dérivée temporelle implique une grande erreur sur le calcul de la vitesse. La solution est de prendre des positions très espacées temporellement mais sans perte d’informations sur la position : la solution est alors de lisser le signal sur plusieurs points afin d’augmenter Δt .

Nous avons ainsi choisi de calculer la vitesse par régression linéaire glissante. Notre idée est d’approximer le signal position en fonction du temps par une succession de segment de droite. La dérivée au point n devient la pente de la droite

passant par les N points consécutifs $[n, \dots, n + N - 1]$. Une routine développée dans le langage C^{++} permet de réaliser le calcul de la dérivée selon cette méthode : pour chaque point n de la courbe, le programme associe la pente de la droite obtenue par régression linéaire sur les N points consécutifs du segment $[n, \dots, n + N - 1]$; d'où le nom de régression linéaire glissante.

Le signal est typiquement lissé sur 5 points *i.e.* que la moyenne glissante est effectuée sur $n = 5$ points. Le résultat obtenu avec les deux méthodes est visible sur la figure 4.10 dans le cas où la déformation augmente au cours du temps. On remarque

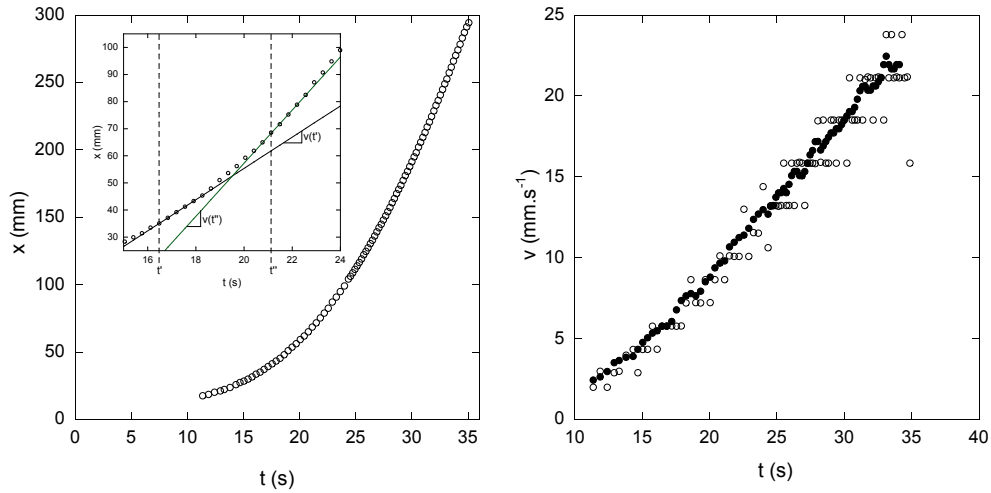


FIG. 4.10 – À gauche : position x de la fracture en fonction du temps t pour une fracture continûment accélérée ($\Delta h = 0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ pour un gel à $c=10\%$). En encart : régression linéaire sur 5 points aux temps t' et t'' . À droite : \circ , vitesse calculée sur chaque couple de points comme la pente de la droite passant par ces deux points ; \bullet , vitesse calculée avec notre méthode de régression linéaire glissante (ici sur 5 points).

que la vitesse calculée point-à-point montre des paliers. L'écart entre deux positions de la tête de fracture est un multiple entier de pixels Δx_{pix} ; l'écart temporel est un nombre entier de la période d'acquisition. Ces paliers sont simplement proportionnels à $\Delta v \propto \Delta x_{pix} / \Delta t$. On voit aussi que l'écart entre les points de mesure est bien ajusté à la moyenne glissante : la vitesse V varie peu sur 5 points dans ce cas. Pour chaque expérience, nous ajustons la fréquence d'acquisition de la vidéo ainsi que le nombre de points relevés par la suite afin de pouvoir effectuer la régression glissante sur un nombre de points n de l'ordre de 5.

Avec la méthode de régression linéaire glissante, l'incertitude sur la vitesse est beaucoup moins importante que dans le cas d'une dérivation brutale point par point. À partir d'expériences de fracture quasi-stationnaire, on peut mesurer des incertitudes typiques de $\sim 5\%$.

4.3.3 Mesure de la force

Pour une déformation Δh imposée par la platine de translation, la force qui s'applique sur l'échantillon est mesurée via la déflexion du ressort bi-lames. Nous mesurons cette déflexion grâce à un capteur capacitif (capaNCDT, microepsilon). La déflexion du ressort est ainsi déterminée avec une résolution de $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$. Notre ressort bi-lames a une raideur de $4.3 \cdot 10^4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Les forces mesurées sont au minimum de l'ordre de quelques newtons et donc les déflexions mesurées de l'ordre de $10^2 \mu\text{m}$: la force est mesurée précisément.

La raideur des échantillons vaut $k_p \sim 4 \frac{L_0 \epsilon_0}{h_0} \mu \sim 5 \cdot 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. À un déplacement Δh imposé par la platine, la déformation du ressort est négligeable devant la déformation de l'échantillon : nos expériences de fracture (à Δh fixe) se passent dans une configuration à mors fixes («fixed-grip»).

Quoiqu'il en soit la déformation du ressort est calculée et retranchée au déplacement de la platine afin d'obtenir la déformation Δh exacte de l'échantillon.

4.4 Les petits soucis

4.4.1 Relaxation des contraintes

Lorsqu'on regarde la propagation quasi-stationnaire d'une fracture dans un échantillon à Δh fixe (cf. figure 4.4), on remarque que la vitesse diminue sensiblement au cours du temps.

La gélatine est un gel physique : les liens dans les zones de réticulation sont de faibles énergies. Lorsqu'un tel gel est soumis à une déformation, la structure du réseau change au cours du temps et relaxe la contrainte qui le déforme. La figure 4.11 montre la courbe de charge et de décharge élastique d'un échantillon de gel à $c = 5\%$ avec une attente de 6 minutes à déformation fixée.

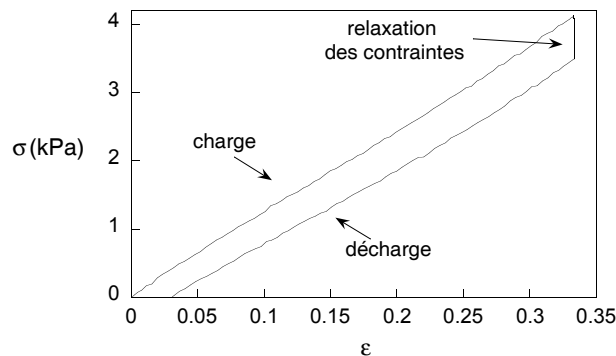


FIG. 4.11 – Réponse élastique d'un gel à $c = 5\%$. La déformation est augmentée jusqu'à $\Delta h = 10$ mm, maintenue fixe pendant 6 minutes et diminuée.

Dans un soucis de simplification, la figure 4.12 représente une réponse élastique d'un matériau linéaire qui présente à la charge et à décharge le même module, en présence ou non de la relaxation de contrainte. L'énergie élastique stockée est l'aire du triangle sous la courbe de charge. Si le matériau relaxe les contraintes au cours du temps, à déformation imposée la force diminue et l'énergie élastique stockée diminue.

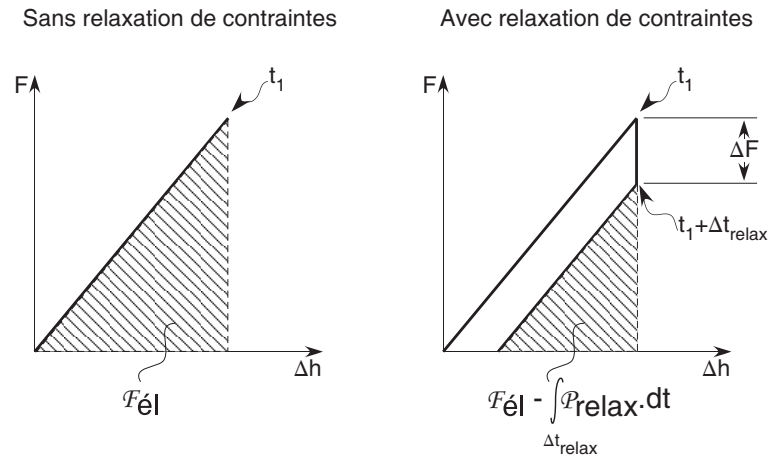


FIG. 4.12 – Réponse élastique d'un matériau Hookéen. L'énergie élastique stockée dans le matériau est notée \mathcal{F}_{el} . Si le matériau présente de la relaxation de contrainte alors l'énergie élastique diminue au cours du temps d'une quantité $\int_{\Delta t_{relax}} \mathcal{P}_{relax} \cdot dt$ avec \mathcal{P}_{relax} la puissance dissipée par relaxation des contraintes.

Au cours d'une expérience de fracture, la variation au cours du temps de l'énergie élastique stockée dans la plaque provient de la propagation de la fracture et de la puissance dissipée par la relaxation des contraintes :

$$\frac{d\mathcal{F}_{el}}{dt} = \mathcal{G}(V) \times V \times e + \mathcal{P}_{relax}$$

Est-ce que la diminution due à la relaxation des contraintes permet d'expliquer la perte de vitesse de la fracture au cours du temps ?

Dans l'hypothèse d'un matériau élastique linéaire, l'énergie élastique \mathcal{F}_{el} est proportionnelle au carré de la force F . On le verra par la suite, dans la gélatine, l'énergie de fracture \mathcal{G} est proportionnelle à la vitesse de fracture v . Dans l'hypothèse où il n'y a pas de relaxation des contraintes et où \mathcal{G} est défini dans le cas idéal d'un matériau Hookéen, la vitesse serait proportionnelle au carré de la force après chargement. Si la force diminue au cours du temps, on obtient en différenciant :

$$\frac{\Delta V}{V} \sim 2 \frac{\Delta F}{F}$$

Typiquement les vitesses de fracture mesurées sont de l'ordre de la dizaine de mm.s^{-1} et donc la durée des expériences est de l'ordre de 30 s. Sur ce laps de temps, des expériences de relaxation des contraintes montrent que la force diminue typiquement de 5%. On mesure bien expérimentalement une relation de cet ordre de grandeur pour la diminution de la vitesse.

Dans nos mesures, nous négligeons l'effet de la relaxation des contraintes : nous surestimons donc \mathcal{G} . Pour tenir compte de la relaxation des contraintes et corriger \mathcal{G} de cet effet, il faudrait caractériser \mathcal{P}_{relax} pour différents Δh (le phénomène de relaxation est non linéaire). Cette tâche est hors du cadre de ce travail.

Dans le cas d'une expérience de fracture quasi-stationnaire, nous prenons comme mesure de la vitesse la valeur moyenne de la vitesse sur toute l'expérience et comme erreur la plus grande fenêtre des vitesses mesurées sur l'expérience (mélangeant ainsi l'incertitude sur le calcul de la vitesse et les erreurs systématiques dues aux effets de relaxation).

4.4.2 Stabilité de la fracture

Il existe trois modes différents de fracture schématisés sur la figure 4.13, nos expériences s'effectuant essentiellement en mode I.

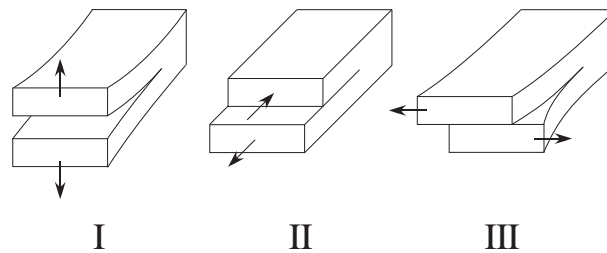


FIG. 4.13 – Les trois modes principaux de fracture.

Lorsqu'un matériau est soumis à un mode mixte (I+II ou I+III) le plan de fracture s'oriente toujours de sorte à annuler le cisaillement *i.e.* s'oriente de façon à retrouver un mode I [19]. Par exemple, dans le cas qui va nous intéresser juste après, rajouter du mode II (cisaillement) fait tourner le plan de fracture.

Nos échantillons étant verticaux, le gel se déforme suivant Ox sous l'effet de son propre poids (cf. figure 4.15). Cette déformation crée un cisaillement $\sigma_{xy}(y)$ dans l'échantillon, nul en $y = 0$, maximum aux mors et impaire par rapport au plan médian (plan parallèle au plan (xOz) et passant par $y=0$). La condition d'équilibre élastique s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{xy}(y)}{dy} = -\rho g$$

Avec la condition $\sigma_{xy}(y = 0) = 0$ imposée par la symétrie, le cisaillement s'écrit :

$$\sigma_{xy}(y) = -\rho g y$$

Si la fracture s'écarte du plan médian alors la fracture n'est stable que lorsqu'elle se propage du bas vers le haut comme nous pouvons le voir sur la figure 4.15. Démonstration :

Imaginons une fracture qui se propage suivant Ox avec une vitesse V en une position y_0 (y_0 pris aussi petit que l'on veut) (cf. figure 4.14). Pendant un intervalle

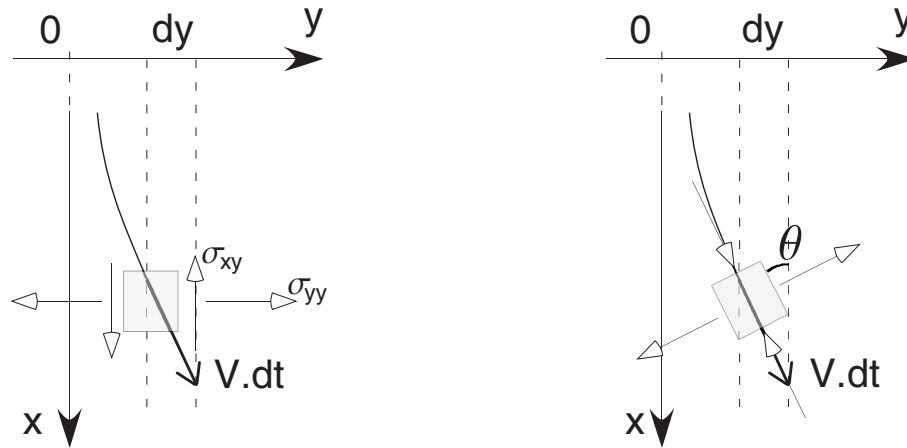


FIG. 4.14 – Déviation de la fracture sous l'effet du mode II. La fracture s'oriente de telle façon à annuler le cisaillement. Les flèches ouvertes montrent la direction des contraintes. La composition des contraintes σ_{yy} et σ_{xy} oblige la fracture à s'orienter avec un angle θ par rapport à l'axe Ox afin de se propager en mode I (schéma de droite).

dt elle parcourt la distance $V \times dt$ et est déviée suivant Oy d'une quantité dy telle que :

$$dy \approx V \times dt \times \theta$$

Pour accéder à l'angle θ , il faut diagonaliser le tenseur des contraintes et on trouve pour θ petit :

$$\theta \approx -\sigma_{xy} / \sigma_{yy}$$

En remplaçant θ par son approximation ci-dessus et après intégration, on trouve pour la position y en fonction du temps :

$$y = y_0 \exp \frac{V \rho g t}{\sigma_{yy}} \quad (4.5)$$

La fracture est donc instable si $V > 0$ *i.e.* si la fracture se propage du haut vers le bas, stable sinon.

L'effet du mode II est négligeable si la déviation sur toute la plaque est très petite devant h_0 *i.e.* si le terme dans l'exponentielle est très petit avec $V \times t \approx L_0$. On obtient alors comme critère pour négliger le mode II :

$$\rho g L_0 \ll \sigma_{yy} \approx E^* \frac{\Delta h}{h_0}$$

Le terme de gauche est simplement la pression hydrostatique et vaut : $\sim 10^3 \times 10 \times 3 \times 10^{-1} = 3$ kPa. L'ordre de grandeur des modules E^* est de ~ 10 kPa. Les déformations sont au maximum de 100% *i.e.* $\frac{\Delta h}{h_0} \lesssim 1$. Le critère pour négliger l'effet du mode II revient à négliger 3 kPa devant 10 kPa !

L'effet du mode II n'est pas négligeable. Nous avons donc choisi de faire se propager les fractures du bas vers le haut.

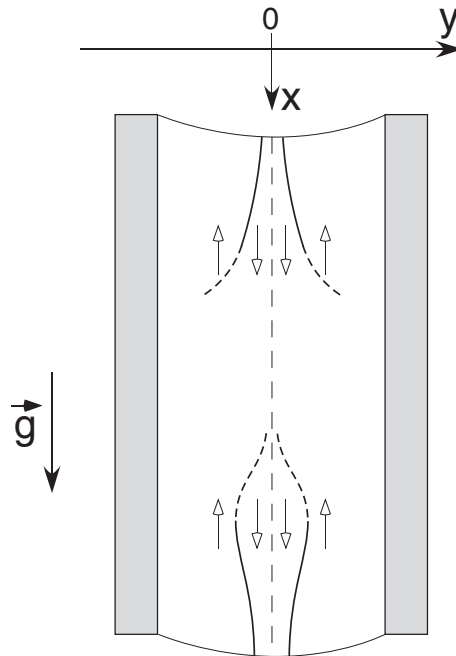


FIG. 4.15 – Effet stabilisateur du mode II dans nos expériences. Pour une fracture écartée du plan médian (tirés longs verticaux), si la fracture se propage \downarrow (en haut) alors le cisaillement l'écarte encore plus du plan médian, si la fracture se propage \uparrow alors le cisaillement ramène la fracture dans le plan médian : la fracture est stable.

Le mode III apparaît dans nos expériences lorsque les deux mors ont une rotation relative autour de l'axe des y . Dans ce cas le plan de fracture tourne dans le plan yOz d'un angle θ de sorte à retrouver une fracture en mode I. La rotation des mors dans nos expériences est extrêmement petite : nous n'avons jamais observé de rotation du plan de fracture due au mode III.

4.5 Mesures post-mortem

Une fois l'échantillon fracturé sur toute sa longueur, nous pouvons faire la réplique de la surface de fracture. Pour ce faire, nous appliquons de la colle époxy réticulable aux ultraviolets (NOA68, Epotechny) sur la surface. Après avoir déposé une lame porte échantillon de microscope sur la colle, nous exposons le tout aux UV pendant 30 minutes. La colle prise, nous retirons délicatement la réplique et nous la rinçons à l'eau chaude afin de dissoudre la gélatine.

Nous avons pu ainsi effectuer des topographies du faciès de fracture en utilisant un profilomètre mécanique (KLA-TENCOR P-10, rayon de courbure du stylet en aluminium de $2 \mu\text{m}$, résolution verticale de 1 nm , force appliquée sur le stylet de $2 \times 10^{-3} \text{ kg.g}$).

N.B. : le stylet métallique (module élastique $\sim 100 \text{ GPa}$) étant beaucoup plus raide que la colle utilisée (module $\sim 140 \text{ MPa}$) pour faire nos répliques, la réplique se déforme principalement. En supposant un contact de Hertz de type bille/plan, la taille du contact est de l'ordre de $1.5 \mu\text{m}$ et le stylet s'enfonce dans l'échantillon sur une profondeur de l'ordre du $0.2 \mu\text{m}$. Typiquement les mesures topographiques sont espacées d'au moins $2 \mu\text{m}$ et les altitudes mesurées ont des débattements de l'ordre de plusieurs μm : la déformation de la réplique sous le stylet ne perturbe pas les mesures.

Une topographie 2D est représentée sur la figure 4.16. La surface de fracture

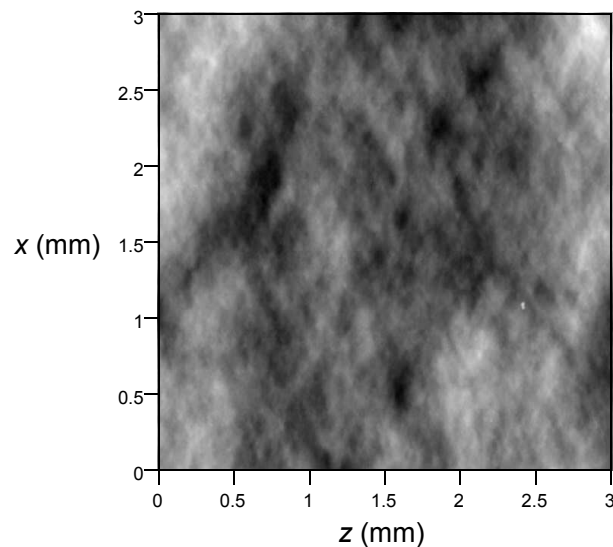


FIG. 4.16 – Topographie 2D $h(x, z)$ de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ d'un faciès de fracture dans un gel à $c=5\%$ pour une vitesse de 13.5 mm.s^{-1} constituée de 600 lignes en x de 1500 points chacune en z . La fracture s'est propagée dans le sens des x croissants. La rugosité est codée en niveau de gris, la différence entre le blanc et le noir est de $27 \mu\text{m}$.

présente à cette vitesse pour un gel à $c = 5\%$ une rugosité rms de $4.1 \mu\text{m}$. On est en droit de se demander si cette rugosité ne change pas l'aire de la surface de fracture. On peut voir sur la figure 4.17 un profil pris suivant Oz sur une longueur de 3 mm. Si on calcule la longueur du profil réel, on trouve une valeur de 3.002 mm

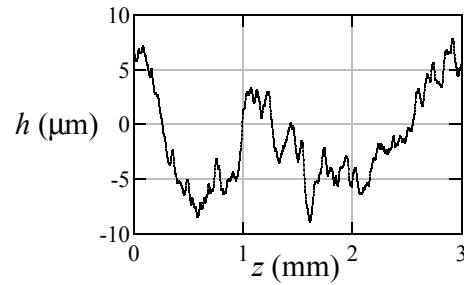


FIG. 4.17 – Topographie 1D $h(x = \text{cte}, z)$ de 3 mm d'un faciès de fracture dans un gel à $c=5\%$ pour une vitesse de $13.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

à comparer avec la longueur projetée de 3 mm. On néglige l'effet de la rugosité sur le changement d'aire de fracture. Il n'y a pas de correction à apporter à \mathcal{G} .

FRACTURE DANS LES GELS DE GÉLATINE : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Afin de tenter d'élucider la nature des processus dissipatifs à l'œuvre dans la fracture des gels de gélatine et leurs liens avec la structure poroélastique du gel, nous avons été amenés à étudier la dynamique de propagation des fractures en jouant sur les différents paramètres de contrôle :

- la concentration c en gélatine dont l'effet principal est de modifier le module élastique aux faibles déformations via la taille des chaînes en pelotes entre les zones de réticulations et/ou la taille des zones de réticulation ;
- la concentration ϕ en glycérol dans le solvant qui affecte principalement la viscosité du solvant ;

5.1 *Dépendance en vitesse*

Nous avons fait varier la concentration ϕ de glycérol dans le solvant de 0% (eau pure) à 60% pour des gels ayant une même concentration $c = 5\%$ de gélatine¹. Nous avons ainsi pu travailler avec des gels dont la viscosité du solvant η_s varie de 1 à 11 fois la viscosité de l'eau pure.

La variation de l'énergie de fracture \mathcal{G} en fonction de la vitesse de fracture V pour des gels ayant des concentrations de glycérol ϕ différentes est représentée sur la figure 5.1. N.B. : la vitesse c_t du son dans le mode transverse est de l'ordre de $c_t = \sqrt{\mu/\rho} \sim 1 \text{ m.s}^{-1}$: les vitesses de fracture mesurées dans nos expériences appartiennent au domaine subsonique.

¹Nous avons choisi de faire varier la viscosité du solvant pour des gels à faible concentration de gélatine pour des raisons expérimentales : à plus forte concentration de gélatine, l'ajout de glycérol rend la dissolution de la gélatine très difficile.

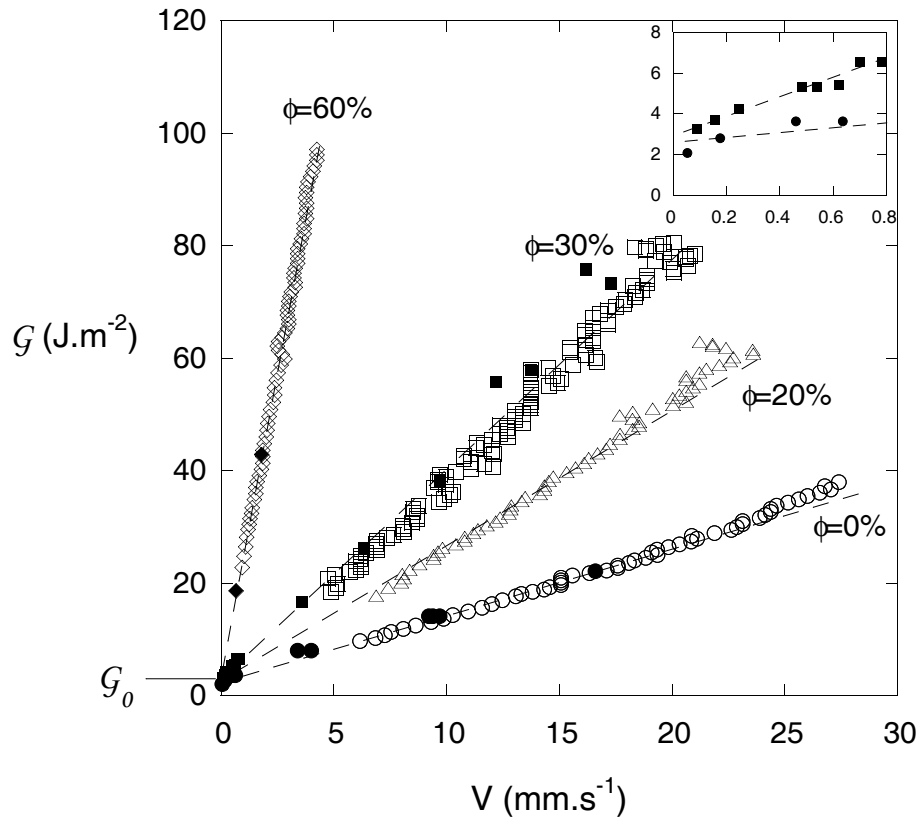


FIG. 5.1 – Évolution de l'énergie de fracture \mathcal{G} en fonction de la vitesse V de fracture pour des gels de même concentration $c = 5\%$ de gélatine et différentes concentrations ϕ de glycérol. Les symboles pleins correspondent à des expériences de fractures quasi-stationnaires ($\Delta h = cte$) et les symboles ouverts à des expériences de fractures accélérées, réalisées en augmentant continuellement la déformation ($\Delta h = 0.5 \text{ mm.s}^{-1}$). Les résultats issus des deux types d'expériences (par exemple : \circ et \bullet) concordent bien entre eux (cf. 4.3 page 51). Le seuil de fracture extrapolé \mathcal{G}_0 est le même pour tous les gels et vaut $\mathcal{G}_0 = 3 \pm 1 \text{ J.m}^{-2}$ (cf. insert en haut à droite de la figure).

On remarque en premier lieu que l'énergie de fracture est très dépendante de la vitesse de fracture :

\mathcal{G} augmente avec V

Pour un gel avec une concentration de glycérol donnée, plus la vitesse de fracture augmente plus l'énergie de fracture est importante ; autrement dit, faire propager la fracture de plus en plus vite coûte de plus en plus cher.

De plus, la dépendance de \mathcal{G} avec V est quasi-linéaire :

\mathcal{G} augmente quasi-linéairement avec V

Aux incertitudes de mesures près, l'ensemble des courbes s'extrapolent à vitesse

nulle en une même valeur que nous prendrons comme estimation du seuil statique en énergie :

$$\forall \phi, \mathcal{G}(V \rightarrow 0) = \mathcal{G}_0$$

Nous ne pouvons mesurer la valeur de ce seuil statique précisément à cause du phénomène de relaxation des contraintes : plus la vitesse est faible plus l'énergie de fracture est petite et plus la puissance dissipée par relaxation des contraintes dans le volume de l'échantillon devient relativement importante (cf. 4.4.1 page 56). Pour accéder à ces seuils, une étude approfondie du phénomène de relaxation des contraintes serait nécessaire, ce qui n'est pas le sujet de ce travail. Nous trouvons pour cette série de gel une valeur extrapolée pour le seuil de $\mathcal{G}_0 = 3 \pm 1 \text{ J.m}^{-2}$.

À quoi comparer cette énergie de fracture ? Pour mieux s'en faire une idée, nous allons considérer deux cas simplifiés différents :

- Les gels considérés dans cette partie sont composés à 95% de solvant. Imaginons alors que la propagation quasi-statique de la fracture dans la gélatine est simplement équivalente à créer deux surfaces gel/air. Dans ce cas l'énergie de fracture serait de l'ordre de deux fois l'énergie de surface eau/air. Dans l'hypothèse d'un liquide pur,

$$\mathcal{G}_0 \sim 2\gamma_{eau} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{ J.m}^{-2}$$

- Imaginons maintenant le cas opposé où le coût pour propager la fracture de façon quasi-statique est uniquement dû à la rupture des chaînes qui coupent le plan de fracture : nous sommes alors dans le cas d'un matériaux fragile. L'énergie typique d'une liaison covalente U_{cov} est de $\sim 1 \text{ eV}$. En prenant une liaison à casser tous les $\xi \sim 10 \text{ nm}$, le seuil de fracture vaut dans l'hypothèse d'un solide fragile :

$$\mathcal{G}_0 \sim \frac{U_{cov}}{\xi^2} \sim \frac{10^{-19}}{10^{-16}} \sim 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$$

Expérimentalement, nous mesurons des valeurs de \mathcal{G}_0 au minimum d'un ordre de grandeur supérieur. La gélatine n'est clairement ni un liquide pur ni un solide fragile.

Enfin, on remarque que, à une vitesse donnée, l'énergie de fracture \mathcal{G} augmente fortement avec la concentration ϕ de glycérol. Or la viscosité du solvant η_s augmente avec ϕ :

\mathcal{G} augmente avec η_s

5.2 Un quasi-scaling en $\eta_s V$

Expérimentalement, nous avons vu que :

- \mathcal{G}_0 ne dépend pas notablement de η_s
- l'énergie de fracture croît linéairement avec la vitesse

Clairement, l'évolution de l'énergie de fracture doit pouvoir s'écrire sous une forme linéaire. Par analyse dimensionnelle on voit que la seule combinaison possible ayant la même dimension que \mathcal{G} et respectant la linéarité de \mathcal{G} avec V est le produit $\eta_s V$. Si on porte alors l'énergie de fracture \mathcal{G} en fonction de $\eta_s V$ on obtient la courbe 5.2. En comparaison avec la courbe 5.1, cette représentation de \mathcal{G} en fonction de $\eta_s V$

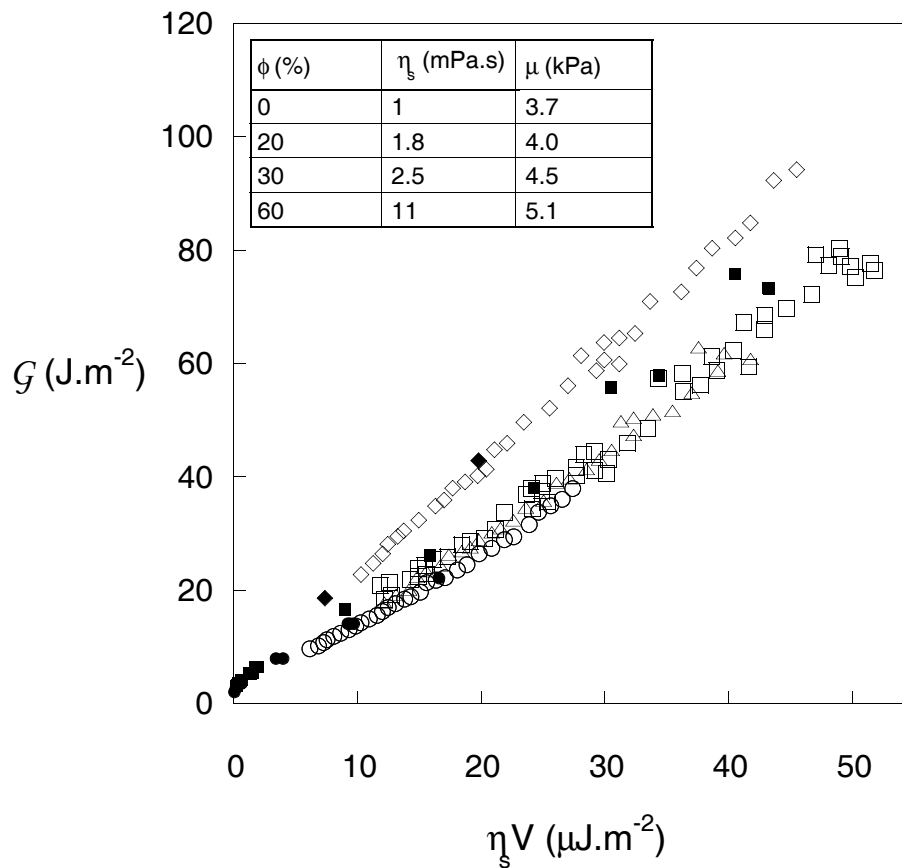


FIG. 5.2 – Évolution de l'énergie de fracture \mathcal{G} en fonction du produit $\eta_s V$ pour des gels de même concentration $c = 5\%$ de gélatine et différentes concentrations ϕ de glycérol (cf. figure 5.1).

capture l'essentiel de la dispersion des résultats. Nous pouvons écrire la relation :

$$\mathcal{G}(V) = \mathcal{G}_0 + \Gamma \eta_s V \quad \text{avec} \quad \Gamma(\eta_s) = \frac{d\mathcal{G}}{d(\eta_s V)} \quad (5.1)$$

Notons que, comme \mathcal{G} et $\eta_s V$ ont la même dimension, Γ est un nombre sans dimension. Remarquons aussi que nous avons utilisé en abscisse de la figure 5.2 des $\mu\text{J.m}^{-2}$:

Γ est un nombre de l'ordre de 10^6 !

La linéarité en $\eta_s V$ suggère que la dissipation à l'œuvre dans le processus de fracture est d'origine visqueuse, newtonienne. Le fait que $\Gamma \gg 1$ indique qu'il existe un «grand paramètre» d'origine géométrique pertinent pour le problème de fracture correspondant. Pour aller au-delà, il est nécessaire de proposer un modèle microscopique (cf. 6.2.2 page 76).

En dernière remarque, on voit que la pente Γ augmente avec la viscosité : η_s doit influencer sur d'autres paramètres qui rentrent en compte dans Γ . On sait que la concentration ϕ en glycérol change la viscosité du solvant mais elle change aussi la force du solvant et par conséquent le module μ du gel. On peut donc se demander comment les variations de Γ se corrélerent avec celles du module μ .

5.3 Effets de la concentration c en gélatine

Lorsqu'on change la concentration c de gélatine dans nos gels, la structure du réseau de chaînes polymères change ce qui entraîne un changement de module élastique : plus c est grand, plus ξ est petit et plus μ est grand. Afin de mesurer les effets produit sur la caractéristique $\mathcal{G}(V)$, nous avons utilisé quatre gels sans glycérol de concentrations $c = 5, 7.5, 10$ et 15% .

L'évolution de l'énergie de fracture \mathcal{G} avec la vitesse de fracture V est visible sur la figure 5.3.

Les caractéristiques s'extrapolent quand $V \rightarrow 0$ en différentes valeurs de \mathcal{G}_0 résumées dans le tableau 5.1. La précision sur la valeur de \mathcal{G}_0 est de l'ordre de $\pm 1 \text{ J.m}^{-2}$.

c (%)	5	10	15
\mathcal{G}_0 (J.m^{-2})	3	6	12

TAB. 5.1 – Évolution du seuil de fracture extrapolé pour des gels à différentes concentrations c de gélatine.

On remarque que :

\mathcal{G}_0 augmente avec c

N.B. : ce comportement de \mathcal{G}_0 avec μ est l'opposé de celui rencontré dans les gels chimiques pour lesquels on observe que plus le module μ augmente plus l'énergie de seuil de fracture diminue [38].

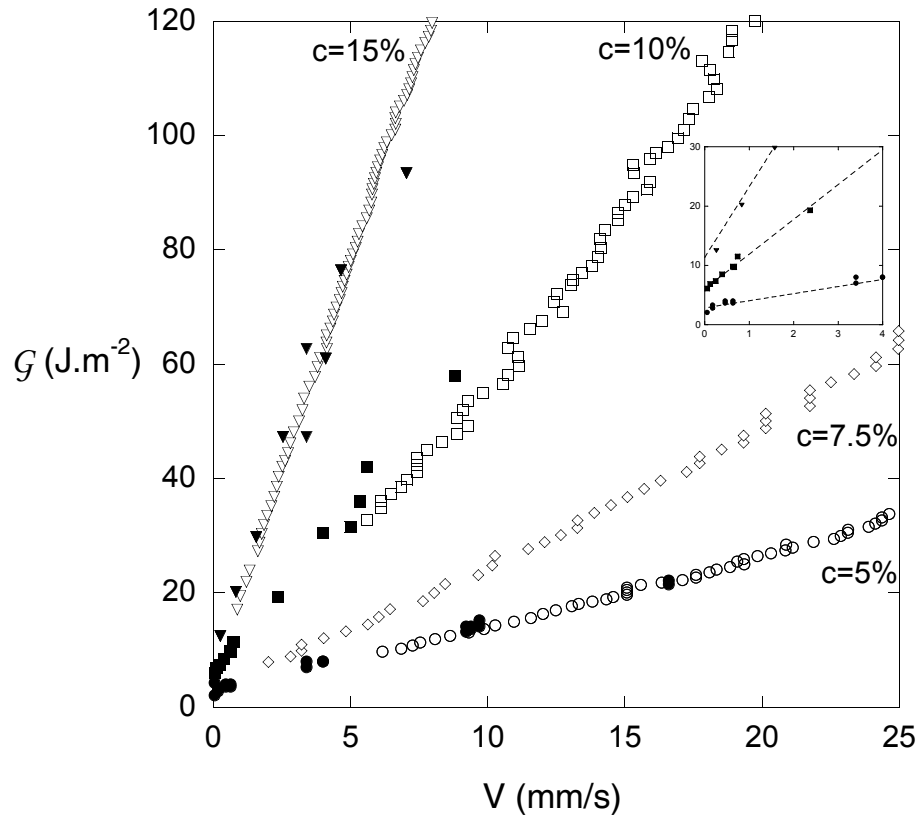


FIG. 5.3 – Variation de Γ avec μ pour des gels sans glycérol à $c = 5\%$ (○), $c = 7.5\%$ (◇), $c = 10\%$ (□) et $c = 15\%$ (▽). Les symboles pleins sont les résultats de mesures de fractures quasi-stationnaires, les symboles ouverts sont les résultats de mesures de fracture continument accélérées.

De plus, à une vitesse donnée, plus la concentration c en gélatine est importante plus \mathcal{G} est important. Ainsi :

Γ augmente avec c

On remarque que cette évolution de l'énergie de fracture avec le module est dans le même sens que la dispersion visible dans la représentation de \mathcal{G} en fonction de $\eta_s V$ pour des gels avec glycérol.

N.B. : Γ augmente avec c et η_s . Or on a vu que μ augmente avec c et η_s . On peut donc écrire que :

Γ augmente avec μ

5.4 Effet de l'ajout d'eau en tête de fracture

Les gels sont essentiellement constitués de solvant. En tête de fracture, de part les fortes déformations qui y règnent, le solvant tend à en être drainé. On peut alors imaginer que lorsque la vitesse de fracture est suffisamment faible la diffusion dans le gel du solvant ajouté peut jouer un rôle dans les processus de fracture.

Ce rôle du solvant en tête de fracture est connu dans la fracture du verre dans laquelle mouiller la tête avec de l'eau abaisse le seuil de fracture : pour faciliter la découpe du verre, les vitriers mouillent l'amorce de fracture avec de l'eau.

Dans le domaine des gels, Ken Sekimoto *et al.* ont étudié le faciès des surfaces fracturées en présence ou non de solvant en tête de fracture [40]. Ils ont pu montrer que la présence de solvant en tête de fracture a un rôle dans la dimension des défauts apparaissant sur la surface fracturée.

Pour réaliser de telles expériences de mouillages de la tête de fracture pour des gels de gélatine sans glycérol ($\phi = 0\%$), nous avons déposé une goutte d'eau d'un volume de l'ordre de $250 \mu\text{L}$ à l'aide d'une seringue dans la tête de fracture en cours de progression. L'effet produit dans le cas d'un gel sans glycérol à $c=5\%$ est visible sur la figure 5.4.

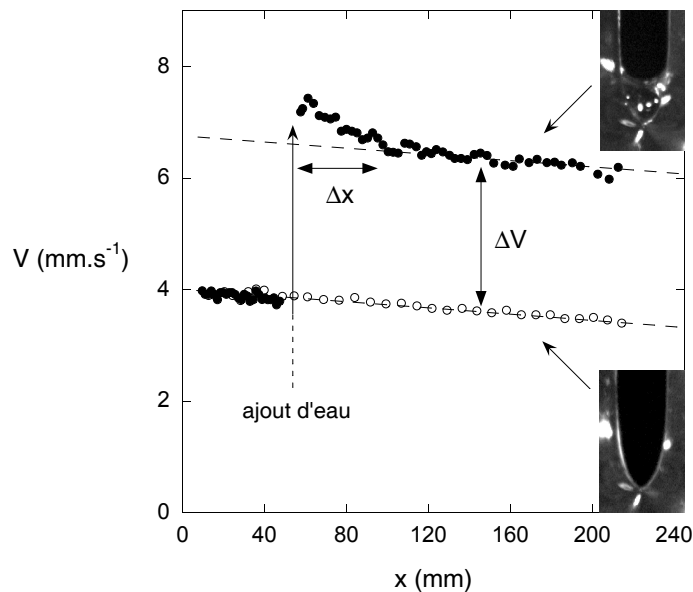


FIG. 5.4 – Évolution de la vitesse de fracture V en fonction de la position x de la fracture dans un gel sans glycérol à $c=5\%$ et à déformation fixée $\Delta h = 5.5 \text{ mm}$. Est représenté l'évolution de la vitesse pour une fracture «tête sèche» (o). Dans le cas où on ajoute de l'eau en tête de fracture (●), on remarque un transitoire de longueur Δx avant que la vitesse ne se stabilise. Dans les deux cas, la dérive lente de la vitesse est due à la relaxation des contraintes (cf. 4.4.1 page 56).

N.B. : la goutte d'eau en tête de fracture présente un rayon de courbure R_c de

l'ordre de l'ouverture Δh de la tête de fracture. La dépression de Laplace ΔP_{Lap} dans la goutte est alors de l'ordre de :

$$\left(\Delta P_{Lap} \sim \frac{\gamma_{eau}}{\Delta h} \sim \frac{7 \times 10^{-2}}{10^{-3}} \sim 1 \text{ Pa} \right) \ll \left(\sigma_{imposée} \sim \epsilon \mu \sim 10^{-1} \cdot 10^3 \sim 10^2 \text{ Pa} \right)$$

La déformation occasionnée par la pression de Laplace est négligeable devant celle imposée à l'échantillon.

On remarque que, lors de l'ajout d'eau, la vitesse de fracture augmente très rapidement sur des temps typiquement de l'ordre de la seconde :

L'ajout d'eau en tête de fracture augmente la vitesse de fracture de façon quasi-instantanée.

Avant de retrouver un régime quasi-stationnaire (repéré par une ligne droite en pointillés sur la figure 5.4), la vitesse de fracture connaît un transitoire pendant lequel elle parcourt une distance Δx . Nous avons mesuré cette longueur parcourue pendant le transitoire pour d'autres gels sans glycérol mouillés avec de l'eau et pour différentes vitesses de fracture. Dans tous les cas, pendant le transitoire la fracture parcourt une distance de l'ordre de $\Delta x \sim 50 \pm 10$ mm (avec un facteur 2 sur les vitesses de fracture).

Après le transitoire, la fracture retrouve un régime quasi-stationnaire (la dérive lente est due à la relaxation des contraintes (cf. 4.4.1 page 56)) au cours duquel sa caractéristique $V(x)$ est simplement translatée d'une quantité ΔV par rapport au cas où la tête n'est pas mouillée :

Après transitoire, l'ajout d'eau augmente la vitesse de propagation à \mathcal{G} donné d'une quantité ΔV indépendante de V .

Nous avons réalisé cette expérience de mouillage avec un gel à $c=5\%$ pour différentes énergies de fracture. Les deux caractéristiques $\mathcal{G}(V)$ pour une fracture tête sèche et tête mouillée par de l'eau sont visibles sur la figure 5.5. On voit que quelle que soit l'énergie de fracture le gain ΔV en vitesse est identique. Autrement dit, faire propager une fracture tête mouillée coûte moins cher que tête sèche et le gain constant en énergie vaut :

$$\Delta \mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_0^{dry} - \mathcal{G}_0^{wet}$$

Nous avons fait les mêmes expériences de mouillage avec des gels sans glycérol à $c=10\%$ et 15% . Les résultats sont visibles sur la figure 5.6 Dans les deux cas, l'ajout d'eau en tête de fracture translate la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ d'une quantité $\Delta \mathcal{G}_0$ dépendante de la concentration c de gélatine dans le gel. Le tableau 5.2 résume les différents résultats de mouillage.

On remarque que le gain en énergie $\Delta \mathcal{G}_0$ pour des fractures mouillées augmente avec la concentration en gélatine. Or plus la concentration c augmente plus la taille

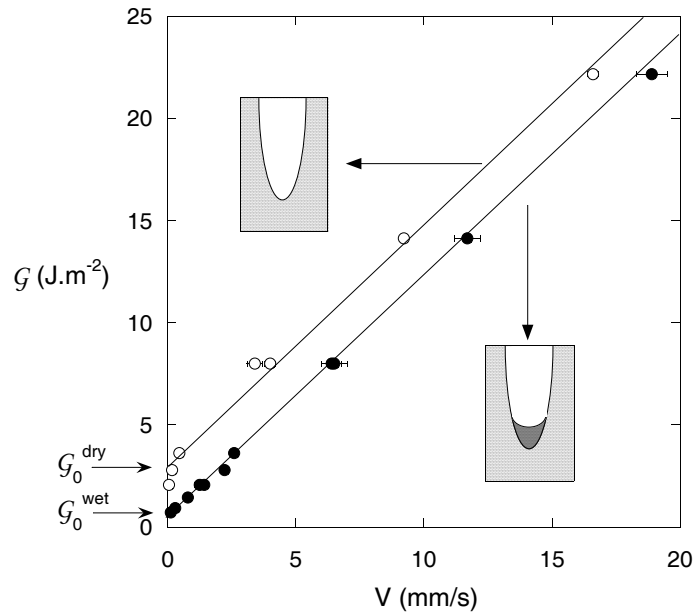


FIG. 5.5 – Évolution de l'énergie de fracture en fonction de la vitesse de fracture dans le cas d'une «tête sèche» (○) et dans le cas d'une tête mouillée (●) par une goutte d'eau.

c (%)	\mathcal{G}_0^{wet} (J.m ⁻²)	\mathcal{G}_0^{dry} (J.m ⁻²)	$\Delta\mathcal{G}_0$ (J.m ⁻²)
5	0.6	3	2.4
10	1.1	6	4.9
15	1.7	12	10.3

TAB. 5.2 – Évolution du seuil de fracture extrapolé pour une fracture tête sèche (\mathcal{G}_0) et tête mouillée (\mathcal{G}_0^{wet}), pour des gels sans glycérol ($\phi = 0\%$).

caractéristique ξ du réseau diminue et donc plus la densité de chaînes qui croisent le plan de fracture augmente. Ceci suggère fortement que le processus de fracture dans le cas d'une tête sèche implique d'exposer les chaînes de polymères à l'air.

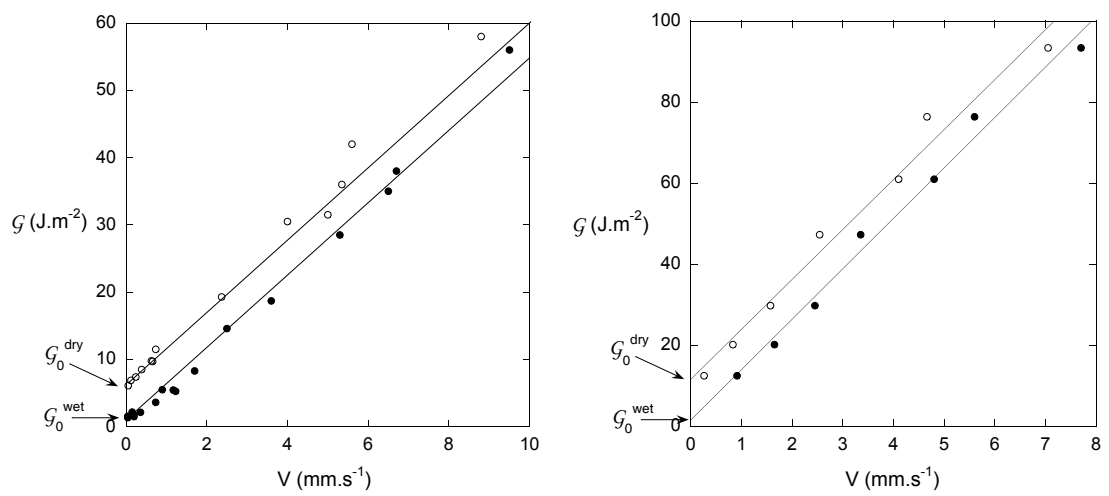


FIG. 5.6 – Évolution de l'énergie de fracture en fonction de la vitesse de fracture dans le cas d'une «tête sèche» (○) et dans le cas d'une tête mouillée (●) par une goutte d'eau; pour des gels à $c=10\%$ (figure de gauche) et pour des gels à $c=15\%$ (figure de droite).

6

FRACTURE DANS LES GELS DE GÉLATINE : INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

6.1 *Retour sur le modèle de fracture dans les élastomères*

Dans les élastomères comme dans les gels de gélatine :

- les seuils de fracture sont plus importants d’au moins un ordre de grandeur que les seuils dans les matériaux fragiles ;
- l’énergie de fracture augmente avec la vitesse de fracture.

Les deux matériaux étant des matériaux très déformables constitués d’un réseau de chaînes polymères, nous sommes naturellement amenés à nous demander si les mécanismes de fracture des élastomères (cf. 3.2 page 37) peuvent s’appliquer au cas de la gélatine.

Tout d’abord, nous avons vu que la dépendance en vitesse de \mathcal{G} dans les élastomères est liée à l’excitation loin de la tête de fracture des modes de dissipation visqueuse. Pour les élastomères, il existe un domaine de fréquence de sollicitation dans lequel la réponse est essentiellement visqueuse. Dans le cas de la gélatine, nous avons montré que cela n’est pas le cas : dans nos expériences, la réponse est essentiellement élastique (G' est plus élevé que G'' d’au moins un ordre de grandeur, cf. 2.4.4 page 19).

De plus, la dépendance de \mathcal{G} en vitesse dans les élastomères dépend de l’énergie de seuil : changer \mathcal{G}_0 change $d\mathcal{G}/dV$. Avec les gels de gélatine, nous avons montré qu’ajouter de l’eau en tête de fracture abaisse le seuil de fracture mais laisse inchangé $d\mathcal{G}/dV$.

Enfin, on sait que l’ordre de grandeur du seuil de fracture dans les élastomères est bien décrit par le modèle de Lake et Thomas : les chaînes en tête de fracture sont étirées jusqu’à la rupture d’une des n liaisons monomères/monomères de chaque chaîne. L’énergie stockée au moment de la scission de la chaînes est alors

n fois plus importantes que la simple énergie U_{cov} à fournir pour casser une liaison monomère/monomère et on obtient (cf. 3.9 page 40) :

$$\mathcal{G}_0^{L\&T} \sim 2nU_{cov}p\nu$$

avec $p \sim \xi_{el}/4$ la probabilité pour une chaîne de couper le plan de fracture et $\nu \sim 1/\xi_{el}^3$ la densité volumique de zones de réticulation. En supposant que les chaînes sont idéales entre deux zones de réticulation ($\xi_{el} = n^{1/2}b$ avec b la taille d'un monomère) on obtient la relation pour l'énergie au seuil de fracture dans la gélatine :

$$\mathcal{G}_0^{gel} = \mathcal{G}_0^{wet} \approx U_{cov}/b^2$$

Pour la gélatine, un tel modèle prédit des énergies de seuils de l'ordre de $\mathcal{G}_0^{wet} \sim 5$ J.m⁻², valeur dans l'ordre de grandeur de celles mesurées. Cependant, Lake et Thomas prédisent que \mathcal{G}_0^{wet} est indépendant de μ ce qui n'est pas observé expérimentalement. Mais encore, l'application du modèle de Lake et Thomas nécessite la rupture des chaînes dans les processus de fracture, ce que nous croyons impossible dans la gélatine.

6.2 Modèle de fracture dans les gels de gélatine

6.2.1 Les hypothèses

Le caractère thermoréversible des gels de gélatine, la température de gélation proche de l'ambiante, l'évolution constante de leurs modules au cours du temps (phénomène de vieillissement), l'existence du phénomène de relaxation des contraintes même à petites déformations, tout ceci nous permet de penser que les liaisons dans les zones de réticulation ont des énergies à peine supérieure à $k_B T$ et donc très faibles en comparaison avec l'énergie d'une liaison covalente qui est de l'ordre de $\sim 100 k_B T$.

Ainsi, si nous considérons une chaîne tenue dans une zone de réticulation dans la gélatine. On peut supposer que, lorsque la force qui s'applique sur la chaîne est suffisamment importante, la zone de réticulation ne peut plus la maintenir. Autrement dit, on peut alors faire l'hypothèse que lorsque la force devient suffisamment importante, les zones de réticulations lâchent *i.e.* subissent des déformations plastiques soit par débobinage des triples hélices [30], soit par dézippage [31].

Les zones de réticulation dans les gels de gélatine sont constituées par l'association de trois chaînes formant une structure en triple hélice. Cette structure est connue pour être stabilisées par des liaisons hydrogènes. On peut alors faire l'hypothèse que l'énergie de liaison $U_{liaison}$ dans les zones de réticulation est de l'ordre de l'énergie de la liaison hydrogène *i.e.* $U_{liaison} \sim 1/10$ eV. Si on suppose une liaison

hydrogène tous les monomères de longueur $b \sim 3 \text{ \AA}$, alors la force f^* que peuvent soutenir les zones de réticulation est de l'ordre de :

$$f^* \sim \frac{U_{\text{liaison}}}{b} \sim 50 \text{ pN}$$

On remarque tout d'abord que f^* est bien plus petite que la force $f_{\text{max}} \sim \text{qq nN}$ nécessaire pour casser une liaison covalente (cf. 3.2.1 page 37). On peut alors faire l'hypothèse que dans les gels de gélatine :

la fracture s'effectue sans rupture de chaînes

ce qui semble confirmer que le modèle de Lake et Thomas, bien que donnant le bon ordre de grandeur, n'est pas pertinent dans nos fractures.

On remarque aussi qu'à une telle force f^* les chaînes sont essentiellement tendues dans l'ouverture de la tête de fracture comme nous pouvons le voir sur la figure 6.1. On peut alors faire l'hypothèse qu'en tête le mécanisme de fracture implique que :

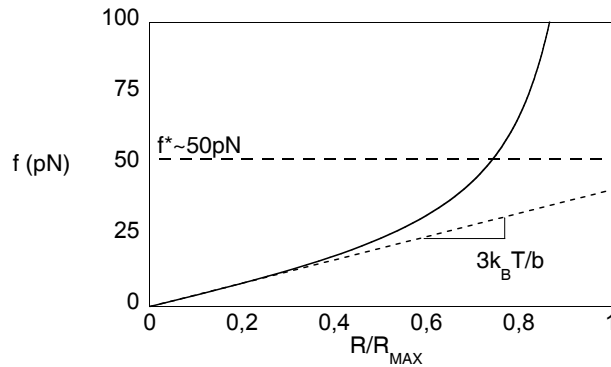


FIG. 6.1 – Force appliquée entre les deux extrémités d'une chaîne *librement jointe* en fonction de sa longueur normalisée (cf. 2.6 page 13.)

les chaînes sont extraites tendues

N.B. : dans la figure 6.1, nous avons utilisé pour la taille de monomère $b = 3 \text{ \AA}$. Cependant, dans le cas réel, la longueur de persistance b_p (*i.e.* la longueur pour laquelle la chaîne se comporte comme une chaîne gaussienne) est plus grande que b . Comme la pente de $f(R/R_{\text{MAX}})$ à l'origine vaut $3k_B T/b$ dans le modèle de la chaîne librement jointe, on en déduit que, pour une force f^* donnée, l'allongement relatif en tête de fracture est plus important pour b_p que pour b , ce qui va dans le sens de notre hypothèse selon laquelle les chaînes sont tendues dans l'ouverture de la tête de fracture.

Djabourov *et al.* ont montré que le réseau des gels de gélatine est constitué de sections rigides de triple hélice (zones de réticulation) reliées par des chaînes de

polymères (cf. 2.4.5 page 24). Un tel modèle prédit mieux l'ordre de grandeur de μ lorsque la distance inter-zones et la longueur des zones elles-même sont supposées du même ordre de grandeur noté alors ξ_{el} avec $\xi_{el} = (k_B T / \mu)^{1/3}$. Afin de simplifier le problème, nous ferons l'hypothèse que :

il n'existe qu'une seule longueur caractéristique ξ_{el}

Nous pouvons alors estimer que la densité Σ de chaînes de polymères croisant le plan de fracture dans un gel de gélatine est donné par :

$$\Sigma \sim 1/\xi_{el}^2$$

Au seuil de fracture, la contrainte σ^* qui s'exerce sur les chaînes en cours d'extraction en tête est ainsi :

$$\sigma^* \sim f^* \Sigma \sim \frac{f^*}{\xi_{el}^2} \sim \frac{U_{liaison}}{b \cdot \xi_{el}^2}$$

En prenant $U_{liaison} \sim 0.1$ eV, $b \sim 3$ Å la taille d'un monomère et $\xi_{el} \sim 10$ nm, on obtient alors :

$$\sigma^* \sim 500 \text{ kPa}$$

Cette contrainte seuil est beaucoup plus importante que le module μ de nos gels ($\mu \sim \text{qq kPa}$), ce qui est très différent du cas des métaux ductiles pour lesquels $\sigma^*/\mu \approx 10^{-3}$. La déformation en tête de fracture dans les gels de gélatine doit être très importante.

Au seuil de fracture, on représente alors la tête de fracture comme sur la figure 6.2.

Comme on suppose que les mécanismes de fracture se font sans rupture des chaînes, on peut alors considérer que le gel est fracturé lorsque chaque chaîne est extraite entièrement du gel dans la zone de cohésion. Si nous appelons ℓ la longueur moyenne de contour des chaînes de gélatine, alors le gel est fracturé lorsque l'ouverture maximale δ_{max} de la zone de cohésion atteint ℓ .

Notre critère de fracture : $\delta_{max} \approx \ell$

6.2.2 Le modèle

Tentons de proposer un modèle qui, à partir des hypothèses citées précédemment, rende compte des différentes propriétés de la fracture dans les gels de gélatine tant au seuil de fracture que du point de vue dynamique de la fracture.

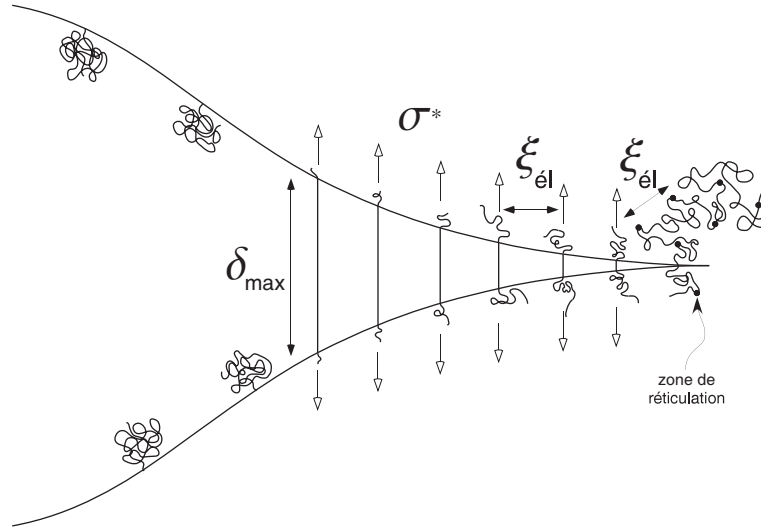


FIG. 6.2 – Vue schématique de la tête de fracture dans les gels de gélatine au seuil de fracture. Les chaînes sont extraites tendues du réseau sous une contrainte constante σ^* . Par souci de clarté, nous n'avons pas représentée la grande déformation de la tête de fracture suggérée par la relation $\sigma^*/\mu \gg 1$.

6.2.2.1 Seuil de fracture

Selon nos hypothèses, au seuil de fracture, le processus de fracture implique de tirer les chaînes dans la zone de cohésion sous une contrainte constante σ^* jusqu'à ce que l'ouverture δ_{max} atteigne la longueur ℓ des chaînes *i.e.* jusqu'à ce que $\delta_{max} \approx \ell$. Un tel processus de fracture peut être décrit par le modèle de Dugdale qui prédit que l'énergie de seuil \mathcal{G}_s est reliée à la contrainte σ^* et à l'ouverture maximale δ_{max} par la relation (3.8 page 37) :

$$\mathcal{G}_s = \sigma^* \delta_{max} \approx \sigma^* \ell$$

Ces conditions se retrouvent dans nos expériences lorsque nous ajoutons en tête de fracture dans nos expériences le même solvant que celui du gel. Dans ce cas, les chaînes, qu'elles soient dans le gel ou extraites dans l'ouverture de la zone de cohésion, baignent alors à chaque instant dans le même solvant et l'unique coût à payer est l'extraction des chaînes dans les zones de réticulation. Le seuil de fracture est alors noté \mathcal{G}_0^{wet} . Le modèle de Dugdale nous permet d'écrire que (avec $\mathcal{G}_s = \mathcal{G}_0^{wet}$ et $\delta_{max} = \ell$) :

$$\mathcal{G}_0^{wet} \approx \sigma^* \ell \quad (6.1)$$

Dans le cas d'une fracture sans ajout de solvant en tête, en plus du coût d'extraction sous une contrainte σ^* , il faut payer le coût de mise à l'air des chaînes. Le seuil de fracture «tête sèche» \mathcal{G}_0^{dry} est alors égale au coût d'extraction \mathcal{G}_0^{wet} majoré

par un coût de mise à l'air des chaînes $\Delta\mathcal{G}_0$ et a pour expression :

$$\mathcal{G}_0^{dry} = \Delta\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0^{wet} \approx \Delta\mathcal{G}_0 + \sigma^* \ell \quad (6.2)$$

La faible concentration de gélatine nous permet de supposer que le réseau polymère dans nos gels est peu dense *i.e.* que les chaînes sont très séparées les unes des autres. On peut faire alors l'hypothèse que les chaînes sont extraites séparément les unes des autres et non sous la forme de bâtons allongés connus, dans les polymères vitreux, sous le nom de « craze » [35] [36] [37]. Dans ce cas, le coût de mise à l'air des chaînes $\Delta\mathcal{G}_0$ doit être proportionnel à la densité de chaînes croisant le plan de fracture. Notre modèle prédit alors pour \mathcal{G}_0^{dry} , $\Delta\mathcal{G}_0$ et \mathcal{G}_0^{wet} un même scaling en $1/\xi_{el}^2$.

6.2.2.2 Extension au régime quasi-statique de fracture

Que se passe-t-il maintenant quand la fracture se propage à une vitesse finie $V < V_{son}$? Si nous conservons l'hypothèse selon laquelle la fracture se propage sans scission de chaînes, alors une vitesse finie de fracture V implique une extraction des chaînes à travers le gel avec une vitesse finie $\dot{\delta}(X)$, en appelant $\delta(X)$ l'ouverture de la zone active à la distance X de la tête de fracture.

Que vaut la vitesse d'extraction des chaînes $\dot{\delta}(X)$? Elle dépend de la forme de la zone de tête de fracture. Imaginons un petit élément de la paroi de la zone active où une chaîne est extraite (cf. figure 6.3). La paroi forme un angle θ avec le plan de fracture et se déplace dans le sens des x avec une vitesse $V = dx/dt$ correspondant à la vitesse de fracture mesurée expérimentalement et dans le sens des y avec une vitesse $V_y = dy/dt$.

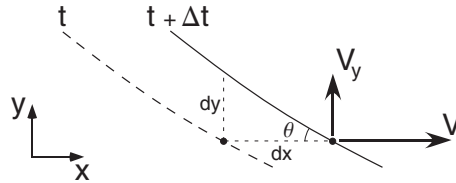


FIG. 6.3 – Zoom sur un élément de la paroi de la zone active pour une fracture se propageant avec une vitesse V .

En notant $\tan(\theta) = dy/dx = \alpha$ et en différenciant par rapport au temps, nous obtenons :

$$\frac{dy}{dt} = \tan(\theta) \frac{dx}{dt} = \alpha \frac{dx}{dt}$$

Le paramètre α caractérise la géométrie de la tête de fracture. Nous supposons pour simplifier que :

$$\alpha \approx \ell/\mathcal{L} \quad (6.3)$$

avec \mathcal{L} la longueur de la zone où les chaînes sont étirées. Nous incorporons alors toute la géométrie de la tête de fracture dans ce paramètre.

Dans ce cas, toutes les chaînes sont extraites à travers le gel avec une même vitesse $\dot{\delta}$ valant :

$$\dot{\delta} = \alpha V$$

Le réseau dans les gels de gélatine est peu dense. On peut supposer en première approximation que lorsqu'une chaîne est extraite à travers le gel, elle ne rencontre pas d'autre chaîne. Les chaînes extraites à la vitesse $\dot{\delta}$ frottent alors uniquement dans le solvant. Les chaînes sont donc soumises en tête de fracture à une contrainte totale $\sigma(V)$:

$$\sigma(V) = \sigma^* + \sigma_{vis}(V)$$

où $\sigma_{vis}(V)$ est la contrainte d'origine visqueuse liée aux frottements des chaînes dans le solvant de viscosité η_s .

Cette vision des processus à l'œuvre dans la tête de fracture est résumée dans la figure 6.4.

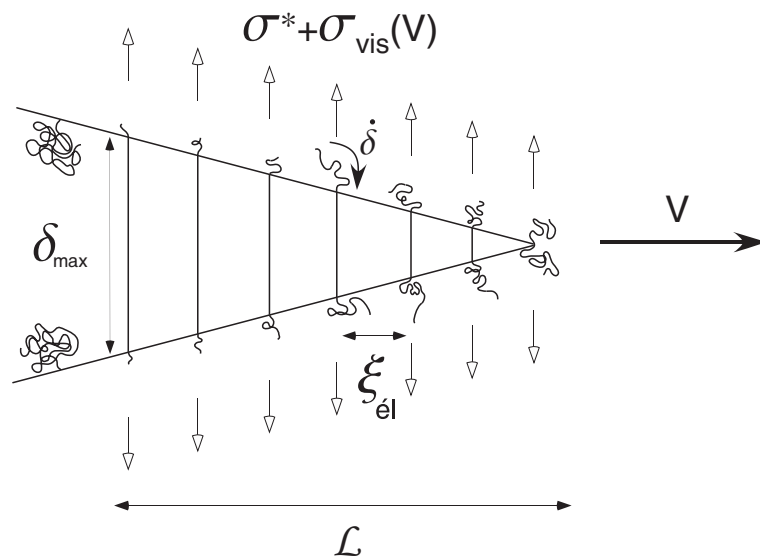


FIG. 6.4 – Vue schématique de la tête de fracture se propageant avec une vitesse V . Les chaînes sont extraites du gel avec une $\dot{\delta}$ sous une contrainte $\sigma^* + \sigma_{vis}(V)$ avec σ^* la contrainte de seuil et $\sigma_{vis}(V)$ la contrainte liée à la dissipation visqueuse des chaînes dans le réseau.

Appelons $f_{vis}(V)$ la force de frottement d'une chaîne dans le solvant. Que vaut alors $f_{vis}(V)$? Notre but est ici de donner un ordre de grandeur des forces visqueuses et d'aboutir à une relation de type «loi d'échelle». Nous pouvons alors modéliser le processus de deux façons différentes :

- Une première façon de modéliser ce processus est de considérer que la chaîne est extraite à travers le réseau de taille caractéristique ξ (cf. figure 6.5) avec une vitesse $\dot{\delta}$. En se déplaçant relativement au réseau, elle crée des gradients

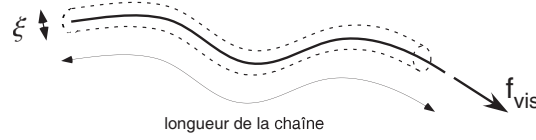


FIG. 6.5 – Vue schématique d'une chaîne en cours d'extraction dans son tube de rayon ξ . f_{vis} est la force de frottement de la chaîne dans le solvant de viscosité η_s .

de vitesse dans un «tube» ayant un diamètre de l'ordre de ξ et d'une longueur de l'ordre de la longueur de la chaîne ℓ . Ces gradients de vitesse $\frac{\alpha V}{\xi}$ créent des contraintes de cisaillement $\frac{\alpha \eta_s V}{\xi}$ sur la surface $\xi \times \ell$ du tube. La chaîne subit donc une force de l'ordre de :

$$f_{vis}(V) \approx \alpha \eta_s \ell V$$

- Une autre façon de voir les choses est de considérer chaque chaîne de polymère comme l'ensemble de n monomères accrochés les uns aux autres linéairement. Pour un monomère unique de taille b , le coefficient qui relie la force f_{mono} qu'il faut appliquer pour le déplacer à la vitesse v s'appelle le coefficient de friction monomérique ζ et on a la relation : $f_{mono}(v) = \zeta v$. Approximons la forme des monomères à des sphères, chaque monomère est donc soumis à la force de Stokes et $\zeta \propto b \eta_s$ (dans l'hypothèse où $b \ll \xi$). On peut alors faire l'approximation que la chaîne constituée de n monomères ayant une vitesse $\dot{\delta}$ subit une force de frottement de l'ordre de :

$$f_{vis}(V) \approx n f_{mono} \approx \alpha n b \eta_s V = \alpha \ell \eta_s V$$

Avec une densité de chaîne $\Sigma = 1/\xi^2$, la contrainte d'origine visqueuse que subissent les chaînes extraites à travers le réseau à une vitesse $\dot{\delta} = \alpha V$ vaut donc :

$$\sigma_{vis}(V) = \frac{f_{vis}(V)}{\xi^2} = \alpha \frac{\ell}{\xi^2} \eta_s V$$

Les chaînes sont donc soumises dans la zone active de fracture à une contrainte totale $\sigma(V) = \sigma^* + \sigma_{vis}(V)$. Le modèle de Dugdale permet de calculer l'énergie de fracture qui prend alors la forme :

$$\mathcal{G}(V) = \Delta \mathcal{G}_0 + \sigma(V) \ell = \Delta \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0^{wet} + \alpha \left(\frac{\ell}{\xi} \right)^2 \eta_s V \quad (6.4)$$

On remarque que notre modèle permet de rendre compte de la linéarité de l'énergie de fracture avec la vitesse de fracture. De plus, il permet de prédire une dépendance en :

$$\Gamma = \frac{d\mathcal{G}}{d\eta_s V} = \alpha \left(\frac{\ell}{\xi} \right)^2 \quad (6.5)$$

6.2.3 Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux

Nous allons montrer dans cette partie que le modèle simplifié que nous avons construit est cohérent dans son ensemble avec nos résultats expérimentaux tant par les ordres de grandeur qu'il permet de calculer que par les relations de type «lois d'échelles» qu'il prédit.

6.2.3.1 *Scaling en $1/\xi_{\ell}^2$ au seuil*

Le modèle de Dugdale permet de prédire au seuil de fracture une dépendance en $1/\xi_{\ell}^2$ pour les énergies \mathcal{G}_0^{wet} , \mathcal{G}_0^{dry} et $\Delta\mathcal{G}_0$. Nous avons mesuré ces trois énergies pour trois concentrations c de gélatine différentes pour lesquelles les ξ_{ℓ} varient de 5.9 nm à 10.3 nm.

Un ajustement en loi de puissance de la caractéristique $\mathcal{G}_0^{wet}(\xi_{\ell})$ donne alors une dépendance de \mathcal{G}_0^{wet} en :

$$\mathcal{G}_0^{wet} \propto \xi_{\ell}^{-1.9 \pm 0.2}$$

compatible avec la valeur prédite par le modèle ce qui semble confirmer que la densité de chaînes croisant le plan de fracture peut être décrite par $\Gamma \sim 1/\xi_{\ell}^2$.

De la même façon, les énergies \mathcal{G}_0^{dry} et $\Delta\mathcal{G}_0$ doivent être proportionnelles à $1/\xi_{\ell}^2$. Comme on peut le voir sur la figure 6.6, \mathcal{G}_0^{dry} et $\Delta\mathcal{G}_0$ sont sensiblement proportionnels à $1/\xi_{\ell}^2$.

N.B. : les résultats obtenus sur les gels à $c = 15\%$ sont peu nombreux et aux petites vitesses de fracture le phénomène de relaxation des contraintes est plus important que pour les 2 autres concentrations de gélatine car, à vitesse donnée, plus c est grand plus \mathcal{G} et Δh est important : l'énergie de fracture est surestimée. Un ajustement en loi de puissance des données expérimentales avec une pondération moindre des résultats des gels à $c = 15\%$ amène à une dépendance en $\xi_{\ell}^{-2 \pm 1}$ de \mathcal{G}_0^{dry} et $\Delta\mathcal{G}_0$.

La quasi-dépendance en ξ_{ℓ}^{-2} de ces trois énergies seuils semble confirmer que notre hypothèse de décrire la structure du réseau par une unique longueur caractéristique ξ_{ℓ} est légitime.

Une étape supplémentaire nous est fournie par la quasi-dépendance de $\Delta\mathcal{G}_0$ en ξ_{ℓ}^{-2} : comme $\Delta\mathcal{G}_0$ est l'énergie de mise à l'air des chaînes et comme la densité de chaînes dans le plan de fracture est de l'ordre de $1/\xi_{\ell}^2$, la quasi-dépendance de $\Delta\mathcal{G}_0$

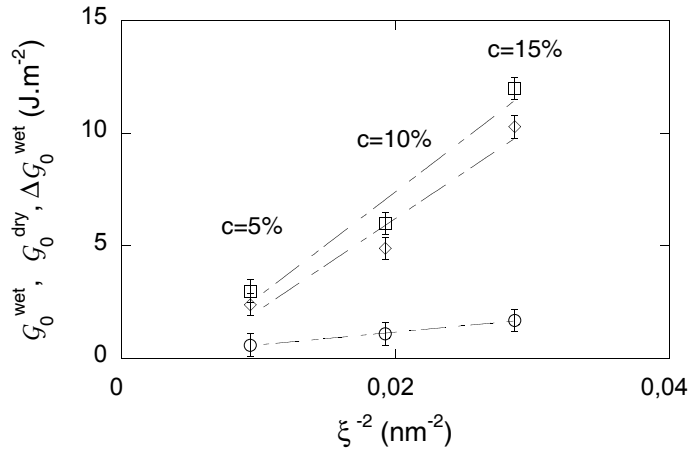


FIG. 6.6 – Représentation de \mathcal{G}_0^{wet} (\circ), \mathcal{G}_0^{dry} (\square) et $\Delta\mathcal{G}_0$ (\diamond) en fonction de ξ_{el} pour des gels à différentes concentrations c de gélatine.

en ξ_{el}^{-2} signifie que toutes les chaînes extraites sont mises à l'air séparément les unes des autres.

6.2.3.2 Estimation de la longueur des chaînes

En utilisant l'équation 6.1, nous pouvons calculer la longueur de contour des chaînes ℓ à partir des seuils de fracture \mathcal{G}_0^{wet} comme :

$$\ell \approx \frac{\mathcal{G}_0^{wet}}{\sigma^*}$$

De plus, en supposant une masse molaire moyenne \overline{M}_{mono} des monomères de l'ordre de 90 g.mol^{-1} (cf. 2.2 page 7) et une longueur typique de monomère de l'ordre de $b \sim 3 \text{ \AA}$, on peut calculer la masse molaire moyenne \overline{M}_{chain} des chaînes dans nos gels comme :

$$\overline{M}_{chain} \approx \frac{\ell}{b} \overline{M}_{mono}$$

Nous avons reporté les résultats dans le tableau 6.1.

c (%)	ξ_{el} (nm)	\mathcal{G}_0^{wet} (J.m^{-2})	ℓ (μm)	\overline{M}_{chain} (kg.mol^{-1})
5	10.3	0.6	1.2	360
10	7.2	1.1	1.1	320
15	5.9	1.7	1.1	330

TAB. 6.1 – Estimation de la longueur ℓ et de la masse molaire moyenne \overline{M}_{chain} des chaînes à partir du seuil de fracture \mathcal{G}_0^{wet} .

On remarque que les longueurs des chaînes et les masses molaires calculées sont cohérentes pour les trois concentrations. Cependant les ordres de grandeur semblent trop importants d'un facteur 2-3 en comparaison avec ceux mesurés par Djabourov *et al.* [4]. On peut penser alors que soit la contrainte seuil σ^* est sous-estimée soit que la longueur ℓ calculée ne peut pas être simplement attribuée à la longueur moyenne des chaînes. Ce point sera discuté plus loin.

6.2.3.3 Énergie de solvation des chaînes

Dans le cas d'une fracture tête sèche, nous interprétons le coût supplémentaire $\Delta\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_0^{dry} - \mathcal{G}_0^{wet}$ comme le coût à payer pour exposer les chaînes à l'air. Dans l'hypothèse où toutes les chaînes de densité $\Sigma = 1/\xi_{el}^2$ sont mises à l'air *i.e.* séparément les unes des autres, alors le coût de solvation par chaîne extraite est de l'ordre de :

$$\Delta\mathcal{G}_0 \xi_{el}^2 \sim 2000 \text{ eV}$$

ce qui correspond à une énergie par monomère de l'ordre de :

$$\frac{\Delta\mathcal{G}_0 \xi_{el}^2 b}{\ell} \sim 0.5 \text{ eV}$$

Ce résultat est à rapprocher des travaux de Parthasarathi *et al.* dans lesquels ils ont calculé par des calculs *ab initio* les énergies de solvation (entre l'eau et l'air) de nombreux triplets de monomères présents dans les chaînes de gélatine. Ils ont ainsi pu calculer que l'énergie de solvation des principaux triplets est de l'ordre de 1 eV par triplet soit une énergie de solvation par monomère de l'ordre de 1/3 eV, résultat comparable à l'ordre de grandeur mesuré dans nos expériences à partir de $\Delta\mathcal{G}_0$.

Ce résultat va dans le sens proposé précédemment : les chaînes extraites en tête de fracture sont mises à l'air séparément les unes des autres.

6.2.3.4 Ordre de grandeur de $\Gamma = d\mathcal{G}/d\eta_s V$

Le modèle de Dugdale prévoit pour la dépendance de l'énergie de fracture en fonction du produit de la viscosité du solvant dans le gel et de la vitesse de fracture la relation 6.5 :

$$\Gamma = \frac{d\mathcal{G}}{d\eta_s V} = \alpha \left(\frac{\ell}{\xi} \right)^2$$

On remarque que l'ordre de grandeur de Γ dépend de la longueur caractéristique ξ . Nous avons alors deux possibilités :

- l'une est de remplacer ξ par la distance caractéristique $\xi_{el} \sim 10 \text{ nm}$ définie à partir des caractéristiques élastiques du gel et dans ce cas, on obtient :

$$\Gamma \sim \alpha 10^4$$

- l'autre est liée au caractère poroélastique des gels de gélatine : du fait du mouvement diffusif du réseau dans le solvant caractérisé par un coefficient de diffusion collectif, on peut définir une longueur caractéristique «hydrodynamique» $\xi_{hydro} \sim 2.5$ nm, que l'on peut interpréter comme la distance caractéristique perçue par les chaînes du point de vue hydrodynamique. Voulant qualifier un phénomène hydrodynamique, il est naturel de prendre pour ξ la valeur de ξ_{hydro} et dans ce cas :

$$\Gamma \sim \alpha 2 \times 10^5$$

Ces deux valeurs sont à comparer avec l'ordre de grandeur mesuré expérimentalement de 10^6 . On remarque que le modèle prédit l'essentiel de l'ordre de grandeur de Γ .

Cependant, on remarque aussi que la valeur de α intervient dans Γ . Dans l'hypothèse où la géométrie de la tête de fracture est uniquement décrite dans le paramètre α , on a :

$$\alpha \approx \frac{\delta_{max}}{\mathcal{L}} \approx \frac{\ell}{\mathcal{L}}$$

Le modèle de Dugdale permet de relier alors δ_{max} et \mathcal{L} à E^* et σ^* avec :

$$\alpha \approx \frac{\delta_{max}}{\mathcal{L}} \approx \frac{\sigma^*}{E^*} \sim 10^2$$

résultat allant dans le bon sens par rapport aux résultats ci-dessus. Cependant, il a noté que dans le cas où $\alpha \gg 1$ la relation ci-dessus reliant α à σ^* et E^* n'est plus valide. Malgré tout, nous pouvons estimer que le paramètre α est d'un ordre de grandeur supérieur à l'unité ce qui est compatible avec l'ordre de grandeur de Γ et avec l'é moussage («blunting») attendu de la fracture.

6.2.3.5 *Scaling en $\mu^{2/3}$ de Γ*

Au-delà de l'ordre de grandeur de Γ fourni par notre modèle, il est intéressant de remarquer que notre modèle prédit une variation de Γ comme l'inverse de la densité de chaînes croissants le plan de fracture :

$$\Gamma \propto \frac{1}{\xi^2}$$

Or comme le module μ de nos gels varie en $1/\xi^3$, notre modèle prédit une variation de Γ en :

$$\Gamma \propto \mu^{2/3} \tag{6.6}$$

Qualitativement, ce résultat va dans le sens observé expérimentalement : que ce soit en changeant la concentration de gélatine dans les gels ou en changeant la

concentration de glycérol, nous avons vu que Γ augmente avec le module du gel. Quand est-il de l'exposant ?

La relation 6.6 prédit que, pour un gel donné, Γ doit varier comme ξ^{-2} ou une autre façon de dire 6.6 prédit que pour une structure de gel donnée, on doit observer cette dépendance. Dans l'objectif de vérifier l'exposant prédit par 6.6, il voudrait pouvoir travailler avec des gels dont la structure change idéalement de façon homothétique. Cette condition n'est certainement pas vérifiée si on change la composition du gel.

Cependant, il existe une autre façon de changer le module à même composition des gels de gélatine en utilisant le fait qu'ils sont très sensibles à l'histoire thermique, propriété liée à leurs caractères thermoréversibles. Nous avons ainsi pu travailler avec des gels sans glycérol à $c = 10\%$ et $c = 15\%$ ¹ dont les modules μ varient du simple au double, simplement en variant la température de prise de l'échantillon et la durée de prise elle-même (toujours suffisamment longue pour que la variation de μ au cours de l'expérience soit négligeable).

Ainsi lorsque nous représentons comme sur la figure 6.7 l'évolution de Γ en fonction de $\mu^{2/3}$ pour ces deux séries de gels, on remarque que pour chaque concentration de gélatine la loi d'échelle prédite par notre modèle.

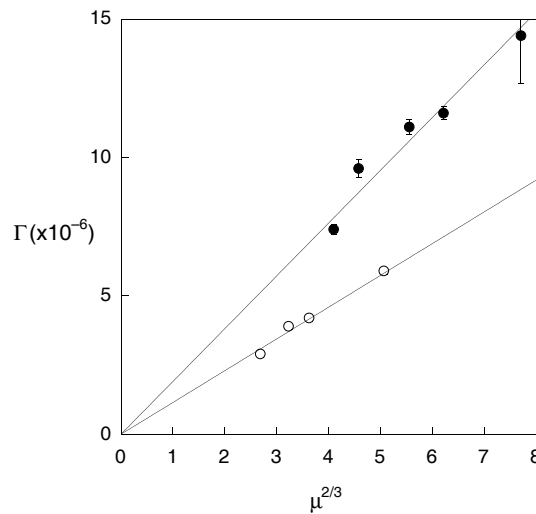


FIG. 6.7 – Évolution de la pente $\Gamma = d\mathcal{G}/d(\eta_s V)$ en fonction de $\mu^{2/3}$ pour des gels sans glycérol à $c=10\%$ (○) et à $c=15\%$ (●) de gélatine ayant vécus des histoires thermiques différentes. Les droites sont des ajustements linéaires forcés à passer par l'origine.

Cependant, en changeant la concentration en gélatine, les résultats ne se re-

¹Expérimentalement, nous avons utilisé des températures plus élevées que la température habituelle de 19 °C (en utilisant les grandes températures estivales). Les modules des gels obtenus étant donc plus faibles, il nous a été impossible de faire ces expériences avec des gels à $c = 5\%$, déjà délicates à 19 °C.

groupent pas sur une unique courbe maîtresse. Clairement, la dynamique de fracture dans les gels de gélatine ne dépend pas que du seul paramètre μ ce que nous pouvons interpréter comme le fait que le module ne contient pas toute l'information sur la structure du gel.

Lorsque nous changeons la concentration de gélatine et/ou de glycérol, nous changeons la valeur du module μ via la valeur de ξ_{el} mais pas uniquement comme nous venons de le voir. Cette remarque est à mettre en parallèle avec les travaux de Joly-Duhamel *et al.* [5] dans lesquels ils ont montré que le bon paramètre pour décrire la réponse élastique G' des gels de gélatine est la concentration en triple hélice c_{hel} . Que ce soit en changeant la concentration en gélatine, la concentration en glycérol et/ou l'histoire thermique des gels, G' suit une courbe maîtresse dans une représentation en fonction de c_{hel} comme on peut le voir sur la figure 6.8.

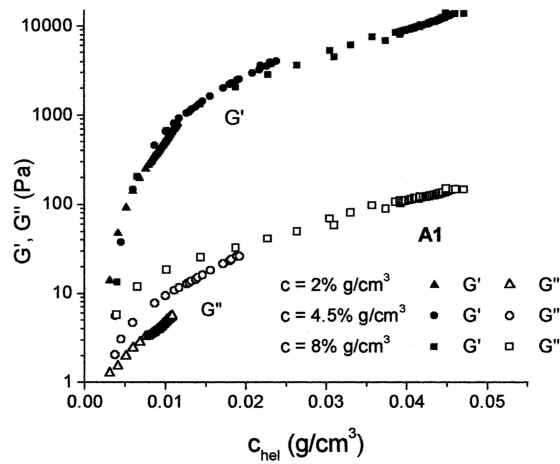


FIG. 6.8 – Module de stockage G' et module de perte G'' en fonction de la concentration en triple hélice c_{hel} pour des gels de gélatine (de bœuf, dans ce cas) à différentes concentrations [5]. Joly-Duhamel *et al.* ont montré par ailleurs que la courbe maîtresse décrite par G' ne dépend ni de la gélatine utilisée, ni des concentrations en gélatine et en glycérol, ni de l'histoire thermique.

Cependant, on remarque aussi que G'' ne dépend pas seulement de c_{hel} mais aussi de c et ϕ .

Alors que la réponse élastique de nos gels semble être cohérente avec une description par une unique longueur caractéristique ξ_{el} , la dépendance de G'' et de Γ en fonction de c suggère que la structure poroélastique n'est pas suffisante pour expliquer le comportement dynamique des gels de gélatine. Tanaka *et al.* dans les gels chimiques de polyacrylamide [38] et Joly-Duhamel *et al.* suggèrent que la présence de bout de chaînes libre, de chaînes faisant des boucles et de chaînes totalement libre permet d'expliquer la dépendance de Γ en fonction de c . En effet, dans ce cas, la présence de telles structures ne perturbent pas la mesure du module de charge mais,

lors de processus dynamiques, engendrent une dissipation visqueuse plus importante.

6.2.4 Discussion

Avant tout, il convient de noter que le modèle proposé est cohérent dans son ensemble avec les résultats expérimentaux dont il rend compte tant par le calcul d'ordre de grandeur que par les relations de type «loi d'échelle». Cela nous permet de confirmer que l'ensemble de nos hypothèses semblent légitimes.

Cependant, les ordres de grandeur de la taille moyenne ℓ et de la masse molaire moyenne \overline{M}_{chain} des chaînes calculés à partir des seuils de fracture \mathcal{G}_0^{wet} semblent trop importants d'un facteur 2-3 en comparaison avec ceux mesurés par Djabourov *et al.* [4]. Comment comprendre ce résultat ?

Ces grandeurs étant calculées à partir de la relation $\mathcal{G}_0^{wet} \approx \sigma^* \ell$, pour expliquer que l'ordre de grandeur de ℓ est trop important, nous pouvons imaginer que : soit nous avons sous-estimé la contrainte seuil σ^* , soit la longueur ℓ calculée ne correspond pas la longueur d'une unique chaîne.

Toutefois, si nous augmentons la valeur de σ^* , la valeur de ℓ sera revue à la baisse, et dans ce cas les ordres de grandeur obtenus pour l'énergie de solvation des chaînes ainsi que l'ordre de grandeur de Γ seront moins satisfaisant vis-à-vis de nos mesures expérimentales. Le fait que ces deux ordres de grandeur correspondent assez bien avec les mesures semblent indiquer que le calcul de ℓ est satisfaisant. Alors pourquoi dans ce cas, ℓ est trop important ?

Premièrement, le calcul du seuil de fracture à partir du modèle de Dugdale prend en compte l'ouverture maximale de la zone active : s'il existe une distribution de longueur de chaîne, alors la taille prise en compte dans \mathcal{G}_0^{wet} est la longueur maximale présente dans la distribution de longueur.

On peut aussi imaginer que l'hypothèse qu'il ne puisse être extrait qu'une seule chaîne tous les $\xi_{él}^2$ dans l'ouverture de la zone active est un peu idéalisé : on peut très bien imaginer que certaines liaisons entre chaînes sont suffisamment forte pour que l'on puisse extraire au moins deux chaînes l'une après l'autre et ainsi la taille ℓ mesurée est surestimée.

6.3 Évaluation de la taille de la zone active

Nous avons vu que lors de l'ajout de solvant en tête de fracture, le solvant envahit la zone de tête et réduit l'énergie de fracture du coût de mise à l'air des chaînes. Dans nos expériences à énergie de fracture fixée, cela se traduit par une augmentation de la vitesse de fracture.

On peut alors imaginer que si on place en tête de fracture un solvant ayant une concentration en glycérol ϕ_{goutte} différente du solvant dans le gel ϕ_{gel} le glycérol va

pouvoir diffuser du gel et vers la goutte en tête. Les chaînes en cours d'extraction frotteront alors dans un solvant ayant une viscosité plus faible que ϕ_{gel} .

Nous avons représenté sur la figure 6.9 l'effet sur la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ de l'ajout d'eau en tête de fracture dans un gel à $\phi_{gel} = 30\%$ de glycérol ($c = 5\%$).

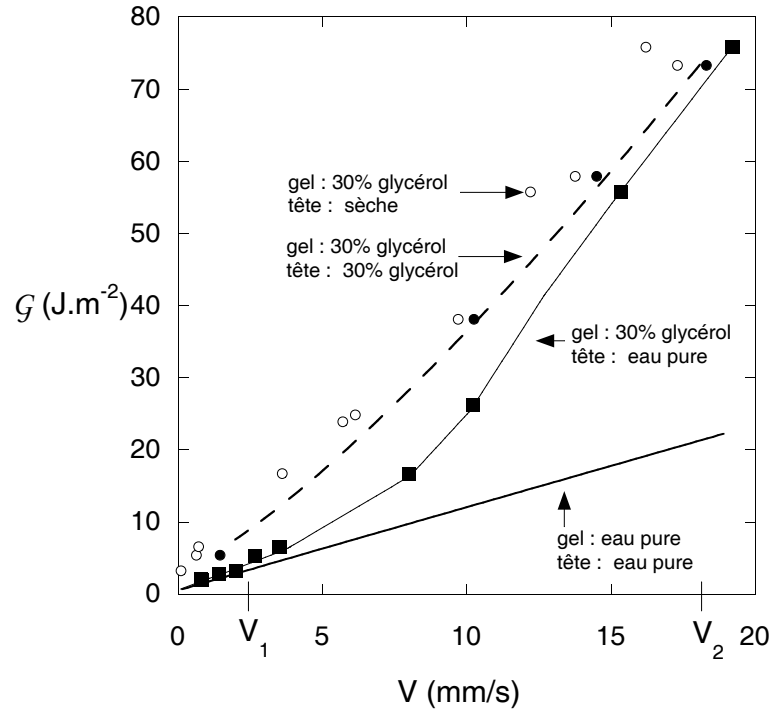


FIG. 6.9 – Évolution de \mathcal{G} en fonction de la vitesse V pour un gel à $c = 5\%$ de gélatine et $\phi_{gel} = 30\%$ de glycérol dans le cas de fracture tête sèche (○), tête mouillée par une solution à $\phi_{goutte} = 30\%$ (●), tête mouillée par de l'eau (■) et pour un gel sans glycérol à $c = 5\%$ mouillé par de l'eau.

N.B. : on remarque tout d'abord que, pour un même gel glycérolé à $\phi_{gel} = 30\%$, les deux caractéristiques $\mathcal{G}(V)$ sont simplement translatées l'une par rapport à l'autre lors du mouillage par une goutte de solvant ayant la même concentration ϕ_{goutte} que le gel. Ce résultat rappelle le comportement des gels sans glycérol mouillés avec de l'eau. Nous n'avons pas cependant pu exploiter le gain en énergie $\Delta\mathcal{G}_0$ pour ces expériences à cause du «faible» nombre de mesures.

Pour le gel avec une concentration $\phi_{gel} = 30\%$ de glycérol avec de l'eau en tête de fracture (cf. figure 6.9), on remarque que :

- lorsque la vitesse de fracture est inférieure à une vitesse notée V_1 , la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ suit celle d'un gel à $\phi_{gel} = \phi_{goutte} = 0\%$ avec de l'eau en tête ;
- lorsque la vitesse de fracture est supérieure à V_2 , la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ suit celle d'un gel à $\phi_{gel} = 30\%$.

Nous appellerons «zone active» la zone dans laquelle tous les mécanismes dissipatifs de fracture s'effectuent. Nous pouvons alors interpréter ces résultats ainsi : lorsque la vitesse de fracture est suffisamment faible, la diffusion du glycérol entre la goutte et le gel a le temps de diffuser sur une distance d'au moins égale à la taille d_{act} de la zone active : dans cette zone la concentration de glycérol dans le gel est égale à ϕ_{goutte} . À ce moment, le frottement des chaînes s'effectue dans le solvant à ϕ_{goutte} et on observe la même dynamique de fracture que dans un gel à ϕ_{gel} . Si on appelle D_{eff} le coefficient de diffusion du glycérol entre la goutte et le gel alors, en appelant V_1 la vitesse pour laquelle la diffusion du glycérol permet de «rincer» le gel sur une distance d_{act} alors nous obtenons la relation :

$$V_1 \sim \frac{D_{eff}}{d_{act}}$$

Plus la vitesse de fracture augmente moins la distance sur laquelle le glycérol a le temps de diffuser est importante. On peut estimer comme limite inférieure que lorsque le gel est «rincé» sur une distance inférieure à la taille caractéristique $\xi_{él}$ du réseau alors l'extraction des chaînes dans le gel ont lieu dans le solvant à ϕ_{gel} du gel et le mouillage n'a plus que l'effet d'abaisser l'énergie de fracture par la réduction du coût de mise à l'air des chaînes. En appelant V_2 la vitesse pour laquelle la diffusion du glycérol permet de «rincer» le gel sur une distance $\xi_{él}$ alors nous obtenons la relation :

$$V_2 \sim \frac{D_{eff}}{\xi_{él}}$$

Le coefficient effectif de diffusion du glycérol entre la goutte et le gel est alors de l'ordre de :

$$D_{eff} \sim V_2 \xi_{él}$$

En prenant pour V_2 une vitesse de l'ordre de 20 mm.s⁻¹ (cf. figure 6.9) et $\xi_{él} \sim 10^{-8}$ m, alors :

$$D_{eff} \sim 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion du glycérol dans l'eau ($\sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Ce résultat semble indiquer que la diffusion du glycérol est peu affectée par la présence du réseau. Cette estimation de D_{eff} est physiquement cohérente avec notre interprétation selon laquelle le réseau a une structure peu dense ce qui est cohérent avec notre hypothèse selon laquelle les chaînes frottent principalement dans le solvant.

En supposant que le coefficient de diffusion D_{eff} reste identique quel que soit la distance de diffusion *i.e.* en supposant que la zone active de fracture est homogène alors nous obtenons la relation :

$$D_{eff} \sim V_1 d_{act} \sim V_2 \xi_{él} \quad \text{soit} \quad d_{act} \sim \xi_{él} \frac{V_2}{V_1} \quad (6.7)$$

Pour un gel à $\phi_{gel} = 30 \%$ (cf. figure 6.9), on peut mesurer : $V_1 = 2.5 \pm 0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ et $V_2 = 18 \pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$. Avec $\xi_{el} \approx 9.6 \text{ nm}$ (calculé à partir de la mesure de μ), on obtient pour la taille caractéristique de la zone active :

$$d_{act} \sim 70 \pm 20 \text{ nm}$$

De la même façon nous avons mesuré l'évolution de la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ pour des gels à $\phi = 60 \%$ de glycérol. Les résultats sont visibles sur la figure 6.10.

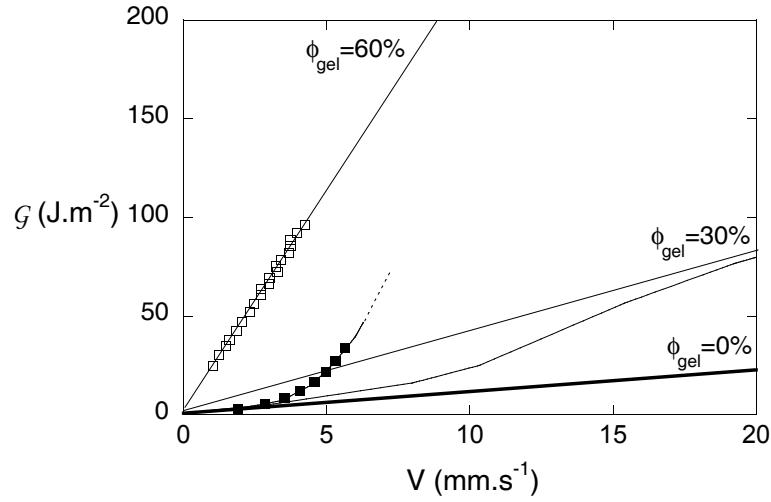


FIG. 6.10 – Évolution de \mathcal{G} en fonction de la vitesse V pour un gel à $c=5 \%$ de gélatine et $\phi_{gel} = 60 \%$ de glycérol dans le cas de fracture tête sèche (\square), tête mouillée par de l'eau (\blacksquare) et pour un gel sans glycérol à $c=5 \%$ mouillé par de l'eau. Les deux courbes en trait plein sont les résultats pour les gels à $\phi_{gel} = 30 \%$ et la courbe en trait gras représente la caractéristique $\mathcal{G}(V)$ pour un gel sans glycérol.

La taille ξ_{el} diffère peu entre les gels à $\phi_{gel} = 30 \%$ et les gels à $\phi_{gel} = 60 \%$. Comme la diffusion du glycérol entre le gel et la goutte semble peu affectée par la présence du réseau du gel, on peut estimer que les vitesses V_1 et V_2 doivent être pour les gels à $\phi_{gel} = 60 \%$ du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les gels à $\phi_{gel} = 30 \%$. On peut cependant remarquer que les énergies de fracture et donc les déformations sont plus importantes à vitesses égales pour les gels à $\phi_{gel} = 60 \%$ ce qui pourrait influencer la taille de zone active. Malheureusement, comme on peut le voir sur la figure 6.10, alors que la mesure de V_1 semble concorder avec la valeur précédente, la mesure de V_2 est impossible à mesurer : à V_2 , les énergies de fracture seraient très importantes et donc les déformations trop importantes pour que nos échantillons puissent les supporter.

Est-ce que cet ordre de grandeur de la zone active est cohérent avec notre vision de la structure du réseau ? Si on suppose que les chaînes sont gaussiennes entre les

points de réticulation alors nous avons la relation :

$$\xi_{\ell} = n_{\xi}^{1/2} b$$

avec n_{ξ} le nombre de monomère de taille b entre deux zones de réticulation. En appelant ℓ la taille moyenne totale des chaînes, le nombre n_{ℓ} de monomère dans la totalité de la chaîne vaut donc $n_{\ell} = \ell/b$. Quelle est la taille caractéristique ξ_{ℓ} de la totalité de la chaîne dans le réseau ? On peut raisonner de deux façons différentes :

- avec l’hypothèse que la chaîne sur toute sa longueur est dans une configuration de chaîne gaussienne alors :

$$\xi_{\ell} = n_{\ell}^{1/2} b = \left(\frac{\ell}{b} \right)^{1/2} b = (\ell b)^{1/2} \sim 20 \text{ nm}$$

- avec l’hypothèse que la chaîne entière se comporte comme une chaîne gaussienne de n_{ℓ}/n_{ξ} «blobs» de longueur ξ_{ℓ} alors :

$$\xi_{\ell} = \left(\frac{n_{\ell}}{n_{\xi}} \right)^{1/2} \xi_{\ell} = \frac{\ell b}{\xi_{\ell}} \sim 20 \text{ nm}$$

De plus, la déformation de la zone active est très importante : le modèle de la chaîne gaussienne sous-estime alors ξ_{ℓ} et l’extension spatiale effective doit être plus importante. Dans tous les cas, la valeur est de l’ordre de d_{act} ce qui semble être cohérent avec notre vision de la zone active : les processus dissipatifs de débobinage des chaînes dans les zones de réticulation et de frottement des chaînes dans le solvant sont restreints aux chaînes croisant le plan de fracture. Si les chaînes ont une extension spatiale de l’ordre de ξ_{ℓ} alors la taille de la zone active doit elle aussi être de l’ordre de ξ_{ℓ} .

6.4 Émoussage de la tête de fracture

Généralement, dans les matériaux «mous» comme dans nos gels et les élastomères, la contrainte σ^* au seuil de fracture est beaucoup plus importante que les modules élastiques des matériaux. Ceci implique qu’au seuil de fracture les déformations sont très importantes ce qui donne lieu comme nous allons le voir au phénomène d’«émoussage» de la tête de fracture («crack blunting») introduit dans les matériaux élastiques par Hui *et al.* [33].

Supposons un chargement biaxial (*i.e.* comme dans nos expériences) et une entaille de forme elliptique (de grand axe $2a$ et de petit axe $2b$) dans un matériau élastique linéaire homogène (cf. figure 6.11). Depuis les travaux d’Inglis en 1913, nous savons que la contrainte est maximale en $x = a$ et vaut dans l’hypothèse où $a \gg b$:

$$\sigma_{max} = 2\sigma \frac{a}{b} = 2\sigma \sqrt{\frac{a}{\rho}}$$

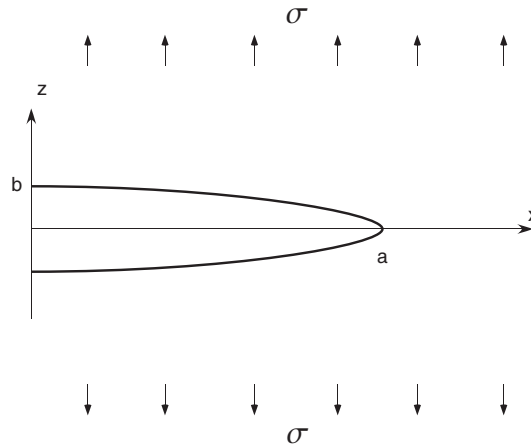


FIG. 6.11 – Fracture elliptique dans un échantillon déformé en mode biaxial sous une contrainte imposée σ . Dans la zone cohésive, la contrainte vaut σ^* .

avec σ la contrainte imposée sur l'échantillon et ρ le rayon de courbure avant déformation en $x = a$. On se rend compte alors que, comme $a \gg b$, nous avons une intensification des contraintes devant la fracture présentant un certain rayon de courbure ρ .

Timoshenko et Goodier ont montré en résolvant les équations de l'élasticité linéaire, dans le cas d'une cavité elliptique et dans notre cas des déformations biaxiales, que le rayon de courbure ρ en tête de fracture varie avec la contrainte σ imposée comme :

$$\frac{d\rho}{d\sigma} = \alpha\rho \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{2a}{E^*b}$$

On voit alors que, en dessous du seuil de fracture (*i.e.* dans le cas où a reste constant), lorsque la contrainte σ appliquée augmente, la contrainte maximale est le résultat de deux termes antagonistes :

- le premier terme proportionnel à σ fait que σ_{max} croît avec σ ;
- le second terme proportionnel à $1/\sqrt{\rho}$ fait que, lorsque σ augmente, le rayon de courbure augmentant tend à diminuer σ_{max} .

La condition d'émoussage de la tête de fracture est que lors d'un incrément $d\sigma$ de la contrainte imposée la contrainte maximale σ_{max} reste constante *i.e.* lorsque $d\sigma_{max} = 0$. On voit alors que cette condition est remplie si σ^*/E^* est supérieur ou égal à 2. Dans ce cas, la contrainte maximale sature avec σ à une valeur σ_b de l'ordre du module élastique E^* :

$$\sigma_b \sim E^*$$

avec E^* , le module élastique aux petites déformations mesuré dans le cas d'une déformation biaxiale. L'émoussage élastique de la tête de fracture capture alors le fait

que l'augmentation de la contrainte imposée σ sur l'échantillon a pour effet essentiellement de créer de grande déformation sans augmenter pour autant la contrainte en tête de fracture.

Or, comme nous l'avons vu, la contrainte σ^* au seuil de fracture est de 2 ordres de grandeur plus importante que E^* . Nous avons dans ce cas un paradoxe : dans la vision de l'intensification des contraintes d'Inglis, la contrainte σ^* n'est jamais atteinte et donc la fracture ne peut jamais se propager !

Le paradoxe est levé si nous levons l'hypothèse de l'élasticité linéaire. Si nous supposons maintenant un durcissement du matériau avec la contrainte, comme la déformation est très importante, alors le module effectif de la zone émoussée est beaucoup plus important que le module à petite déformation. À suffisamment grande contrainte σ , le module effectif est suffisamment important pour que la fracture puisse se propager.

Hui *et al.* proposent alors un modèle très simplifié à deux modules où la «zone émoussée» (ou «zone durcie») peut alors être considérée comme une zone cohésive d'épaisseur δ_b de module effectif $E_{eff} \gg E^*$ dans laquelle toute l'énergie élastique dissipée lors de la propagation de la fracture est stockée (cf. figure 6.12).

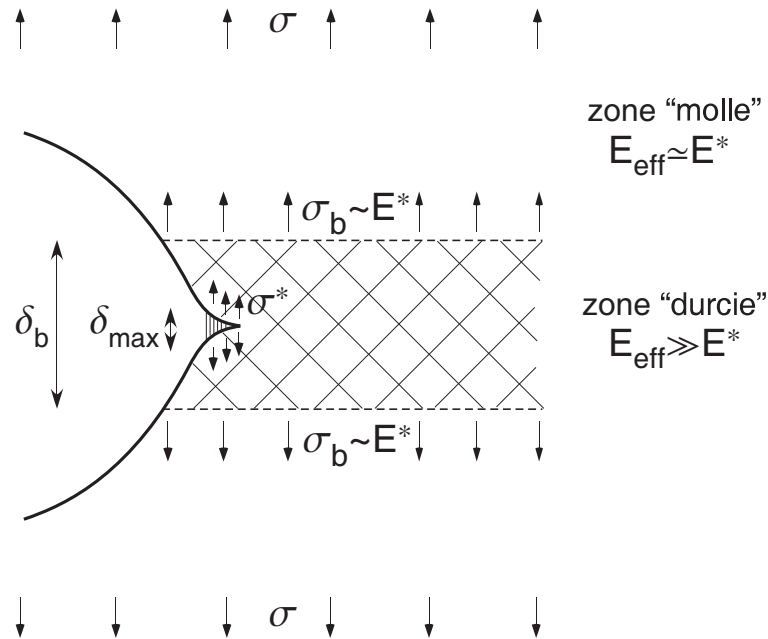


FIG. 6.12 – Vue représentative de la tête de fracture. La zone hachurée est la zone émoussée dans laquelle toute l'énergie élastique dissipée lors de la propagation de la fracture est stockée.

Dans cette vision, l'énergie au seuil de fracture, notée \mathcal{G}_0^{wet} dans notre cas, vaut alors :

$$\mathcal{G}_0^{wet} \approx \sigma_b \delta_b \approx E^* \delta_b$$

Dans le cas de nos gels à $c = 5 \%$, en prenant une énergie au seuil de l'ordre de $\mathcal{G}_0^{wet} \sim 3 \text{ J.m}^{-2}$ et un module élastique de l'ordre de $E^* \approx 4\mu \sim 15 \text{ kPa}$, nous obtenons pour la taille de la zone émoussée :

$$\delta_b \sim 200 \mu\text{m}$$

Il est intéressant de remarquer qu'il existe alors dans nos expériences 4 échelles caractéristiques de longueur :

- $\sim 10 \text{ nm}$: la distance entre zones de réticulation ;
- $\sim 100 \text{ nm}$: la taille de la zone active ;
- $\sim 200 \mu\text{m}$: la taille de la zone «durcie» ;
- $\sim \text{qq mm}$: l'ouverture de nos échantillons.

FACIÈS DE FRACTURE

L'observation à l'œil nu des deux nouvelles surfaces créées par le passage de la fracture montre que le profil des surfaces n'est pas «miroir» mais présente une certaine rugosité. Afin de pouvoir étudier ce faciès de fracture, nous en avons fait des répliques dont nous avons pu étudier la topographie au moyen d'un profilomètre mécanique (cf. 4.5 page 61).

Pour les gels à $c = 5 \%$, on observe que la surface de fracture présente deux régimes différents selon la vitesse de fracture. Soit V_c la vitesse critique correspondant à ce changement de régime :

- au-dessus de V_c , le faciès de fracture présente une rugosité dont la taille caractéristique est de l'ordre du μm . Nous qualifierons cette morphologie de micro-rugueuse ;
- en-dessous de V_c , en plus de la micro-rugosité, le faciès présente des défauts macroscopiques sous la forme de marches dont la hauteur caractéristique δ est de l'ordre de $200 \mu\text{m}$.

Nous avons observé que la micro-rugosité ainsi que les défauts en marches présentent tous les deux une anisotropie qualifiée par un même angle θ_m .

7.1 Résultats et observations

7.1.1 Micro-rugosité

Pour des vitesses supérieures à la vitesse critique V_c , les surfaces fracturées présentent une rugosité Δh micrométrique perpendiculairement au plan de fracture (dans la direction des y). Afin de la qualifier dans un premier temps, nous avons mesuré les profils dans la direction de propagation Ox et dans la direction orthogonale à la direction de propagation Oz . Nous avons représenté sur la figure 7.1 deux de ces mesures, ici pour un gel à $c = 5 \%$ et une vitesse de fracture de $V = 13.5 \text{ mm.s}^{-1}$.

Pour ne pas privilégier certaines directions dans le mesure de la rugosité, nous

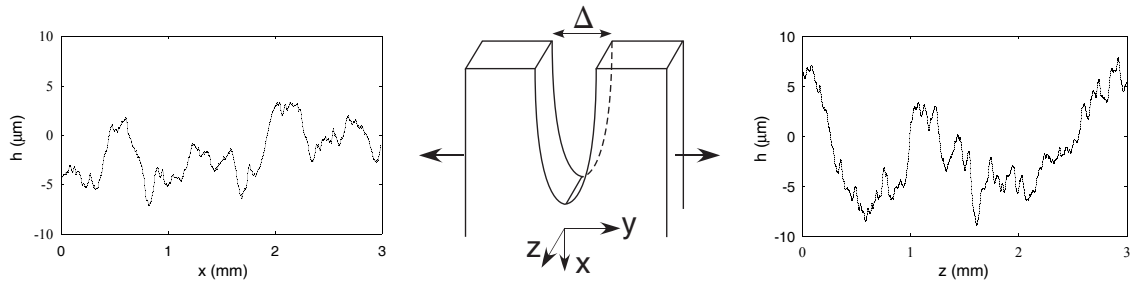


FIG. 7.1 – À gauche : profil $h(x, z = cte)$; au centre : représentation de la fracture en cours de propagation (vers le bas); à droite : profil $h(x = cte, z)$. Profils d'un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture de $V = 13.5 \text{ mm.s}^{-1}$.

avons établi des profils 2D des faciès de fracture. Nous avons représenté sur la figure 7.2 une telle topographie 2D pour le même gel de $c = 5\%$ à une vitesse de fracture de $V = 13.5 \text{ mm.s}^{-1}$.

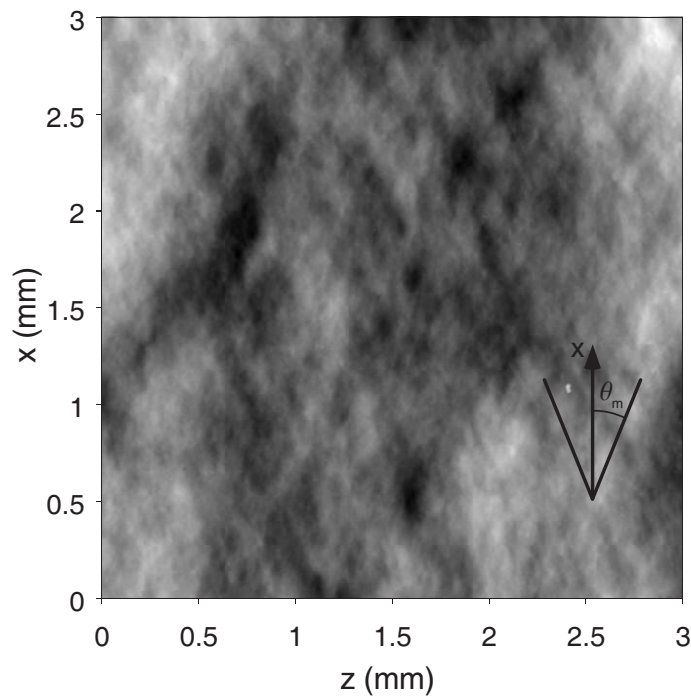


FIG. 7.2 – Profil 2D $h(x, z)$ d'une surface de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de la surface fracturée d'un gel à $c = 5\%$ avec une vitesse de fracture de $V = 13.5 \text{ mm.s}^{-1}$. La fracture s'est propagée du bas vers le haut. Le profil est constitué de 600 lignes dans la direction des x (soit une résolution de $5 \mu\text{m}$ en x) et chaque ligne est constituée de 1500 points de mesure (soit une résolution de $2 \mu\text{m}$ en z). L'échelle de gris code une dénivellation de $27 \mu\text{m}$. On remarque déjà à l'œil nu deux directions privilégiées, symétriques par rapport la direction de propagation de la fracture, en $\pm\theta_m$.

Il est à noter que nous avons mesuré ce même type de profil pour tous les gels, indépendamment de la concentration en gélatine ou de la concentration en glycérol dans le solvant. On remarque aisément sur un tel profil 2D une anisotropie dans la rugosité : il semble exister deux directions privilégiées, symétriques par rapport à la direction de propagation de la fracture (dans la direction des x , du bas vers le haut), selon $\pm\theta_m$.

Afin de quantifier de manière objective cette anisotropie, nous avons calculé la valeur quadratique de la rugosité $R^2(\theta)$ en fonction de l'angle θ formé avec la direction de propagation de la fracture. Nous trouvons alors que $R^2(\theta)$ présente deux maxima en $\theta = \pm\theta_m$ quel que soit le gel (*i.e.* quels que soient c et ϕ) et quelle que soit la vitesse de fracture. Nous avons représenté sur la figure 7.3 les résultats pour un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture de $V = 13.5 \text{ mm.s}^{-1}$. On voit que la rugosité présente deux directions privilégiées en $\theta = \pm 22^\circ$.

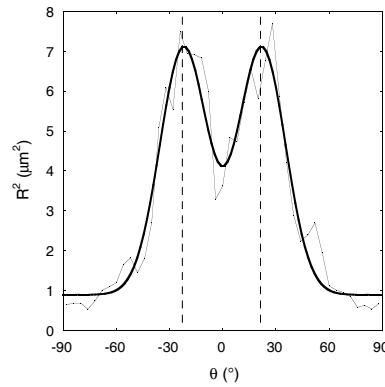


FIG. 7.3 – Valeur quadratique de la rugosité $R^2(\theta)$ en fonction de l'angle θ formé avec la direction de propagation de la fracture ($\theta = 0^\circ$) pour un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture de $V = 13.5 \text{ mm.s}^{-1}$. La courbe en trait gras est un ajustement gaussien avec un offset. Dans ce cas, on mesure pour θ_m une valeur de $\theta \pm 22^\circ$.

Nous avons effectué ces mesures pour différents gels ayant des concentrations c et ϕ différentes et pour des vitesses de fracture variant d'un facteur $V_{max}/V_{min} \sim 20$. Dans tous les cas, le faciès de fracture présente une anisotropie selon $\theta = \pm\theta_m$ avec $\theta_m = 20^\circ \pm 3^\circ$.

Enfin, nous avons mesuré la rugosité rms des profils de fracture en fonction de la vitesse de fracture pour des gels à $c = 5\%$. Les résultats sont reportés dans le tableau 7.1. Alors que la valeur de θ_m reste quasiment identique, on remarque que la rugosité rms augmente avec l'ouverture de la fracture Δ donc avec la vitesse de fracture.

Vitesse de fracture (mm.s^{-1})	1.16	5.9	13.5	23.5
Ouverture Δ (mm)	5	7	9	11
Rugosité rms (μm)	2.5	3.1	4.1	5.3
Angle θ_m ($^\circ$)	18	17	17	22

TAB. 7.1 – Différentes mesures expérimentales pour des gels à $c = 5\%$ et $\phi = 0\%$.

7.1.2 Défauts macroscopiques

7.1.2.1 Observations post-mortem

Pour les gels à $c = 5\%$ de gélatine (quelle que soit la concentration ϕ de glycérol), lorsque nous diminuons l'ouverture Δh de la fracture, à partir d'une certaine ouverture *i.e.* à partir d'une certaine vitesse critique V_c , la morphologie du profil de fracture passe d'un état micro-rugueux exclusivement à une morphologie sur laquelle apparaissent des marches de tailles macroscopiques de plusieurs centaines de micromètre formant des motifs en croix («Cross-Hatched»). Une telle surface est visible sur la figure 7.4. Avant tout, il est à noter que nous n'avons observé ce chan-

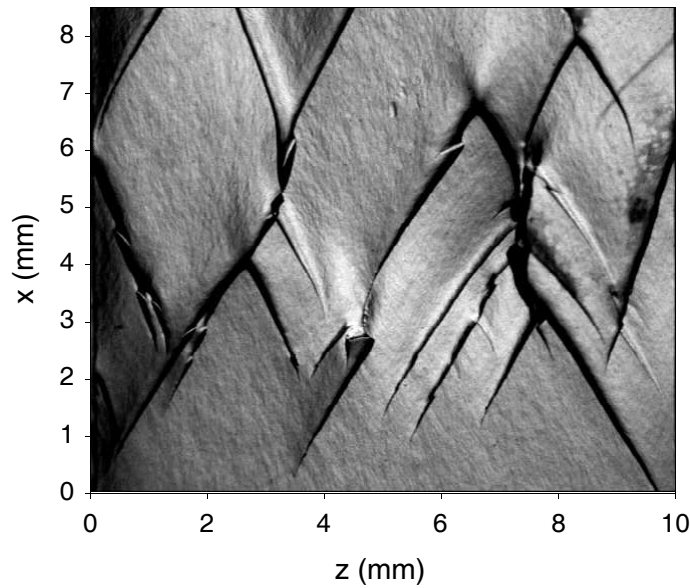


FIG. 7.4 – Photographie en lumière rasante d'une réplique typique d'une surface de fracture présentant une morphologie en CH pour un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture en-dessous de V_c . La fracture se propage du bas vers le haut. Les traces sombres sont les défauts en marches. On reconnaît par ailleurs la micro-rugosité.

gement de morphologie en diminuant la déformation que pour les gels ayant une concentration de gélatine de $c = 5\%$.

Une première remarque est que ces marches s'alignent essentiellement selon des angles correspondant aux θ_m mesurés dans le régime micro-rugueux. Nous avons observé ce comportement pour tous les gels présentant une telle morphologie. Entre les défauts, on peut observer que la surface de fracture présente de la micro-rugosité.

On note aussi qu'il semble exister autant de défauts se propageant selon θ_m que selon $-\theta_m$: ce comportement respecte bien la symétrie de nos systèmes.

Comme nous l'avons fait remarquer juste avant, les marches apparaissent en-dessous d'une certaine vitesse V_c . Nous avons mesuré les vitesses d'apparition des défauts en marche pour les gels à $c = 5\%$ et à des concentrations de glycérol variant de $\phi = 0\%$ à $\sim 60\%$. Nous avons reporté ces différentes vitesses dans la figure 7.5. On remarque que V_c dépend de concentration en glycérol ϕ et donc de la viscosité

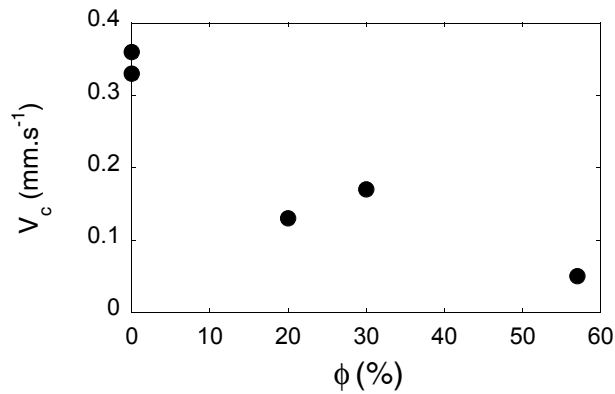


FIG. 7.5 – Vitesse V_c d'apparition de la CH morphologie en fonction de la concentration ϕ en glycérol pour des gels à $c = 5\%$. La viscosité du solvant varie d'un ordre de grandeur entre les deux valeurs extrémales de ϕ .

η_s du solvant.

Quel est le profil de ces défauts ? Nous avons représenté sur la figure 7.6 deux profils d'un même défaut après que la fracture ait parcouru ~ 0.4 mm après la naissance du défaut. Les deux profils correspondent à la trace laissée par une marche sur les deux surfaces fracturées. On remarque que les marches observées correspondent en fait soit à un excès de matière sur le faciès soit à un défaut de matière : le premier profil est le négatif du second ce qui semblerait signifier que la plasticité n'a que très peu d'effet ici. .

Nous avons représenté sur la figure 7.7 et sur la figure 7.8 le profil de la surface où est né un tel défaut. On note que ces marches semblent naître à partir de la micro-rugosité.

On voit que la hauteur de la marche croît au cours de la propagation de la fracture. Si on mesure la dénivellation δ d'une marche (ou d'un sillon) au cours de sa propagation, comme représentée sur la figure 7.9 on voit qu'après une propagation de l'ordre de 10 mm la hauteur du défaut sature vers $\sim 200 \mu\text{m}$.

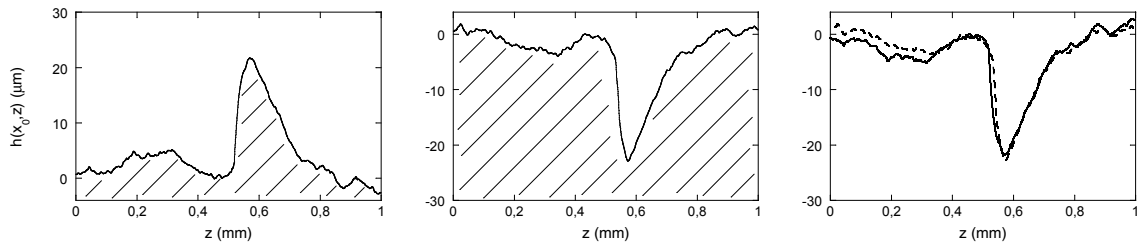


FIG. 7.6 – Les deux premières figures sont les profils d'un même défaut mesurés 0.4 mm après sa naissance pour un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture $V < V_c$; chacun des profils correspondant à une des deux surfaces créées par la fracture. Les surfaces hachurées représentent le gel. La figure de droite montre la superposition des deux profils.

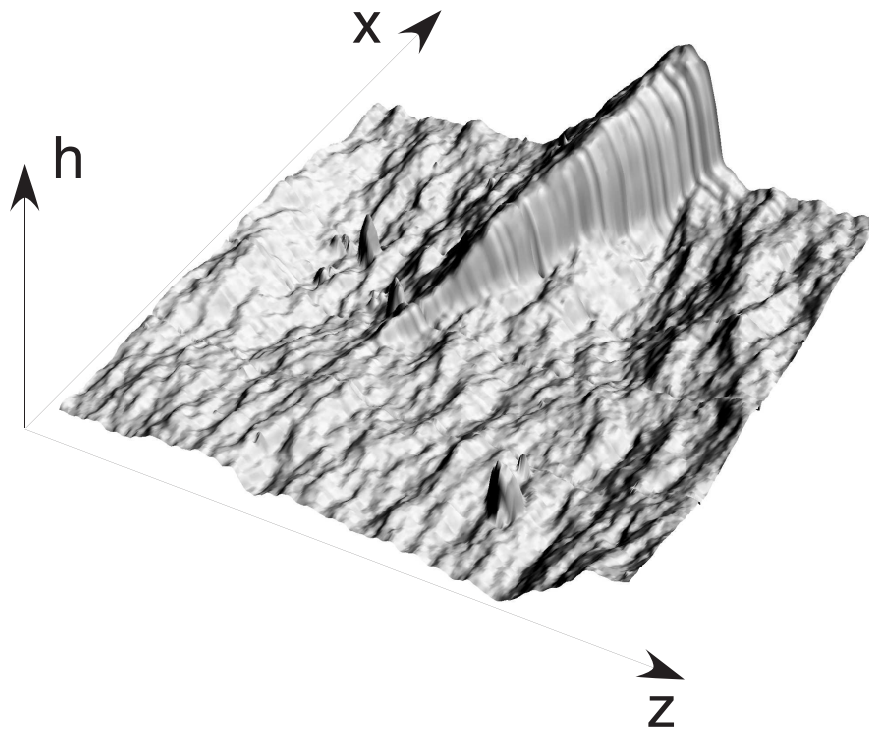


FIG. 7.7 – Profil de $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$ d'un faciès de fracture où naît un défaut en marche. La hauteur h varie sur $\sim 40 \mu\text{m}$.

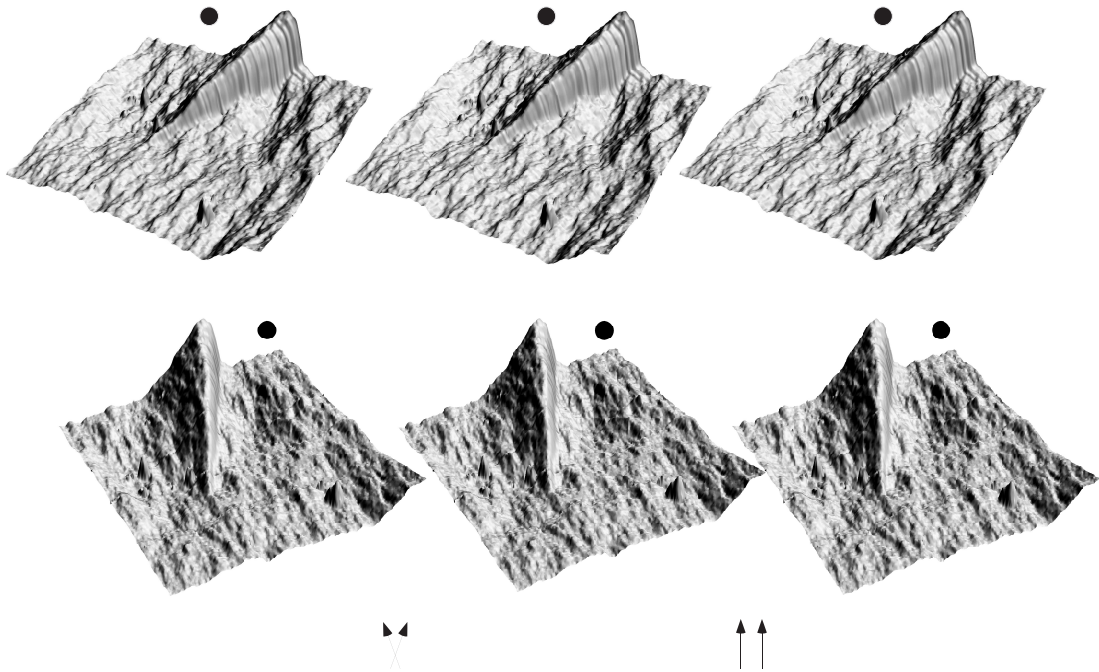


FIG. 7.8 – Vue stéréoscopique d'un profil de $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$ d'un faciès de fracture où naît un défaut en marche. La hauteur h varie sur $\sim 40 \mu\text{m}$. En haut, le défaut est vu de la droite. En bas le défaut est vu de la gauche.

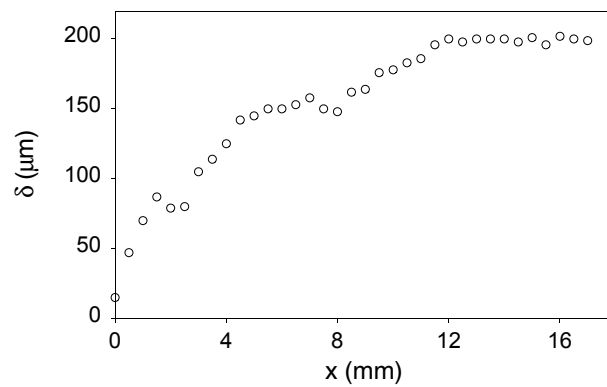


FIG. 7.9 – Hauteur δ de la marche en fonction de la longueur de propagation x de la fracture. On remarque que la hauteur sature vers $\sim 200 \mu\text{m}$.

7.1.2.2 Observations en tête de fracture

Nous avons discuté pour le moment la trace laissée *post-mortem* par ces objets macroscopiques qui apparaissent sur le profil en-dessous de V_c pour les gels à $c = 5\%$. Mais à quoi ressemble cet objet en tête de fracture lors de la propagation de la fracture ?

Afin de visualiser la naissance d'une de ces marches, nous avons placé une caméra dans le plan xOz , filmant le front fracture et formant un angle de 60° par rapport à la direction Ox de propagation de la fracture (cf. figure 7.10).

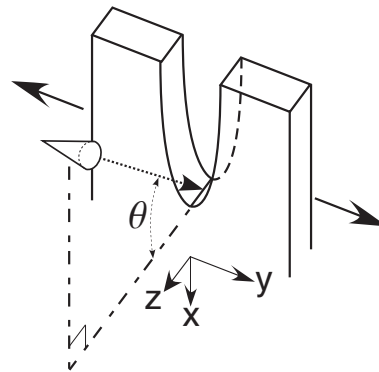


FIG. 7.10 – Représentation du système expérimental que nous avons utilisé pour visualiser les défauts en marches. La caméra (le cône blanc), dans le plan de fracture, forme un angle $\theta = 60^\circ$ avec la ligne de fracture.

Nous avons représenté quatre images au niveau de la tête de fracture prises à 0.4 s l'une de l'autre (chronologiquement de gauche à droite) dans la figure 7.11. Le

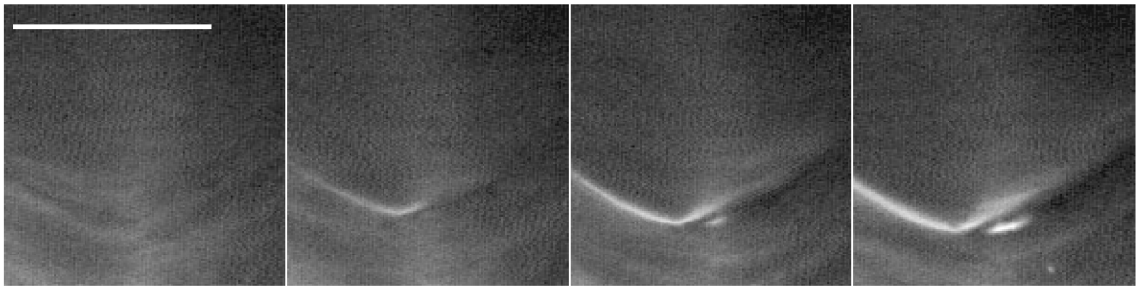


FIG. 7.11 – Quatre images au niveau de la tête de fracture prises à 0.4 s l'une de l'autre (chronologiquement de gauche à droite). La caméra forme un angle de 60° avec l'axe Ox et se déplace dans la direction de fracture Ox (du haut vers le bas) à la vitesse de fracture. Le petit V blanc est le défaut qui apparaît visiblement sur la deuxième image. La barre blanche correspond à une longueur de $200\ \mu\text{m}$.

défaut est repérable par le contraste blanc dû au fait que le défaut diffuse la lumière dans la direction de la caméra. On remarque que la vitesse de translation du défaut V_d selon la direction Oz est constante. Ce résultat est cohérent avec le fait que ces défauts laissent sur le faciès une marche rectiligne formant un angle constant θ_m avec la direction de propagation de fracture. En notant V la vitesse de fracture selon Ox , V_d la vitesse du défaut selon Oz alors nous avons la relation :

$$\tan \theta_m = \frac{V_d}{V}$$

Nous avons représenté sur la figure 7.13 une image et une vue schématique d'un défaut. La fracture se propage vers le bas dans la direction des x positifs et le défaut dérive vers nous dans le sens des z positifs. Cette analogie est fortement inspirée de la description des défauts de même topologie apparaissant dans les élastomères [43] et dans des gels de polyacrylamide [38] [40] telle que proposée par Ken Sekimoto [47] qui a réussi à réduire en éléments topologiques de base ces objets. Comme Gent *et al.* l'avait perçu auparavant, Ken Sekimoto a mis en évidence que ces défauts sont composés de deux demi front de fracture (cf. figure 7.12).

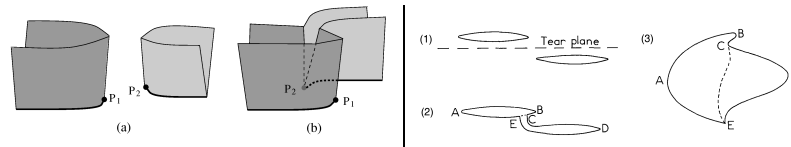


FIG. 7.12 – Représentation des défauts selon Sekimoto *et al.* (à gauche) et Gent *et al.* (à droite).

De plus, du fait des ouvertures importantes, ces défauts sont très déformés. La description même des défauts en tête de fracture, comme a essayé de faire Gent *et al.*, nous a demandé beaucoup d'effort. Nous y avons été aidés de façon décisive par Ken Sekimoto. Cela nous a donné l'idée d'essayer de construire un modèle en 3D. Des photographies de cette vue d'artiste sont visibles sur la figure 7.14.

Grâce à l'aide de Ken Sekimoto et de cette sculpture, nous proposons la description des défauts suivante (cf. figure 7.13) :

- Si le défaut n'existait pas en tête de fracture, le front de fracture serait continu entre les points A_0 et B_0 . La présence du défaut rend le front de fracture discontinu : il y a maintenant deux demi fronts de fracture séparés. Nous avons appelé le premier A_0A et le second B_0B .
- Comme la fracture se propage vers le bas et comme A est en-dessous de B_0B , on peut conclure que le demi front de fracture B_0B est en retard sur le demi front de fracture A_0A . On peut donc estimer que le demi front A_0A , en avance sur B_0B , coupe le gel et crée deux «lèvres» notées α_I et α_{II} . Étant en retard, le point B terminant le front B_0B se situe sur la lèvre α_{II} : le demi front B_0B fracture le gel dans la lèvre α_{II} créée par le demi front A_0A .
- Le point B est plus près de nous que le point A (cas d'un défaut se propageant vers nous) : une telle topologie implique donc l'existence d'un surplomb noté $ABC_I D_I$.

Quand la fracture est suffisamment loin, le surplomb se referme : C_I vient au contact avec $A_I D_I$. Les profils (cf. figure 7.6) mesurés auparavant correspondent alors au profil selon Oz des surfaces hachurées : l'un des profils présente un «sillon» et l'autre une «marche», comme nous l'avons déjà vu.

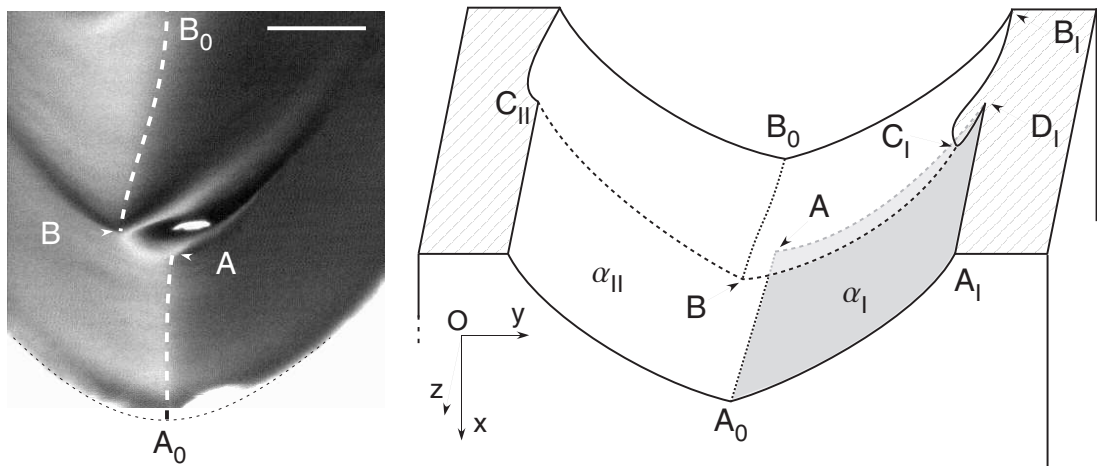


FIG. 7.13 – À gauche : photographie d'un défaut dérivant vers nous en tête de fracture ; la barre blanche représente une longueur de $200 \mu\text{m}$. Le front de fracture est scindé en deux : en A_0A et en B_0B . Sans défaut, le front serait continu entre A_0 et B_0 . La fracture se déplace vers le bas. À droite : vue schématique d'un défaut en tête de fracture.

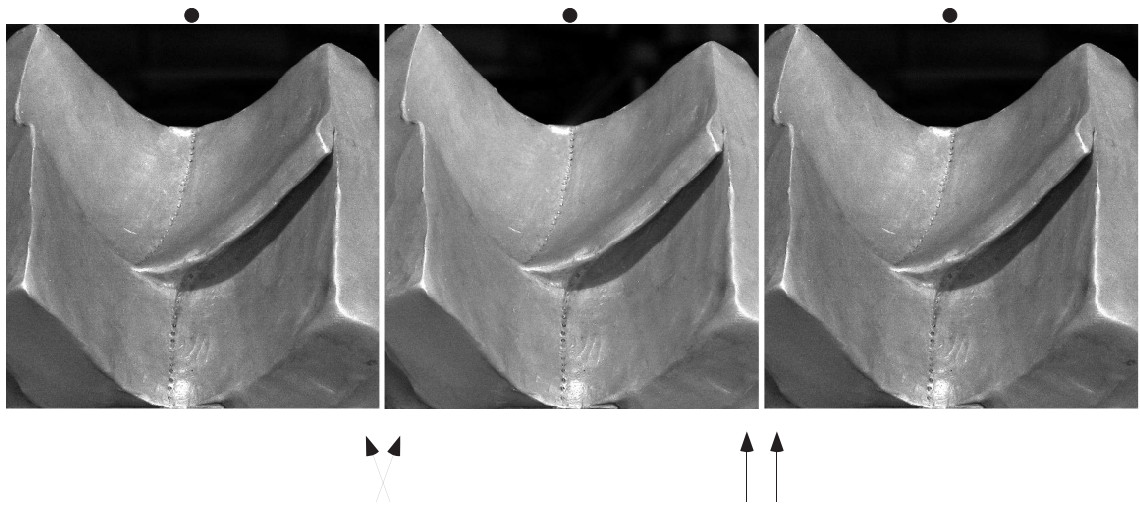


FIG. 7.14 – Photographies stéréoscopiques de la sculpture d'un défaut en tête de fracture. Les petits points symbolisent le double front de fracture. L'appareil photographique est incliné de 60° par rapport à Ox comme dans la vignette de gauche de la figure 7.13. L'éclairage est symétrique à la caméra par rapport à Ox : on voit l'ombre portée sous le surplomb ABC_1D_1 . Les deux vignettes de gauche permettent de rendre le relief en vision croisée et les deux vignettes de droite en parallèle.

7.2 Discussion

7.2.1 Micro-rugosité du faciès de fracture

La micro-rugosité du faciès a été très étudiée dans des matériaux fragiles ou ductiles comme les alliages, les verres, le ciment, le bois ou bien le grès (cf. Ponson *et al.* [44]). Les recherches se sont attachées à rendre compte des propriétés statistiques de la micro-rugosité. À partir des fonctions de corrélation $\Delta h(\Delta r) = \langle [h(r + \Delta r) - h(r)]^2 \rangle_r^{1/2}$, les études ont privilégié la recherche de loi d'échelle du type $\Delta h \sim (\Delta r)^H$ avec H l'exposant de Hurst.

Suivant Ponson *et al.* [45], nous avons calculé les fonctions de corrélation selon deux directions : dans la direction de propagation Ox et perpendiculairement selon Oz . Nous avons porté les résultats pour un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture de 13.5 mm.s^{-1} dans la figure 7.15. On voit que dans notre cas l'ajustement par une

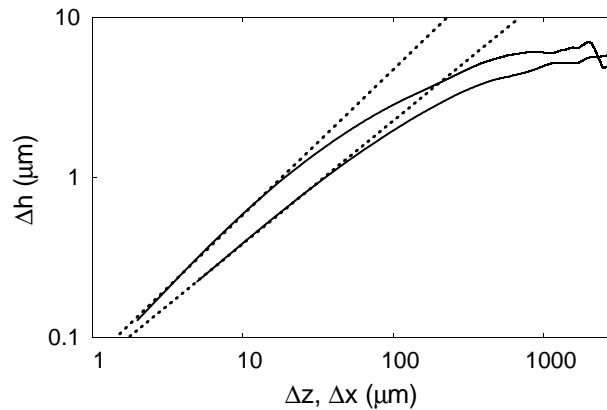


FIG. 7.15 – Fonctions de corrélations $\Delta h(\Delta r) = \langle [h(r + \Delta r) - h(r)]^2 \rangle_r^{1/2}$ dans la direction Ox et Oz pour un gel à $c = 5\%$ et une vitesse de fracture de 13.5 mm.s^{-1} .

unique loi de puissance n'est pas convaincante : la rugosité ne présente pas de loi d'échelle. On peut noter que par la suite Bouchbinder *et al.* [46] ont montré qu'il est nécessaire d'analyser les faciès de fracture en 2 dimensions.

Nous avons alors privilégié l'étude de l'anisotropie présente dans nos faciès de fracture dont nous sommes les premiers à en avoir fait mention pour des régimes de fracture quasi-statique *i.e.* pour lesquelles la propagation d'onde élastique n'est pas pertinente.

En plus de la micro-rugosité, nos fractures présentent des défauts en marche. Ce type de défaut a été reporté pour la première fois dans les élastomères (gonflé ou non) par Gent *et al.* [43] puis, par la suite, par Sekimoto *et al.* [40]. Nous avons reporté dans la figure 7.16 des photographies de leurs travaux. Il est à remarquer que Sekimoto *et al.* a été le premier à réussir à décrire exhaustivement ces défauts

en marche, ce qui nous a permis par la suite, en nous reposant entièrement sur leurs travaux, d'essayer de rendre compte de leurs nucléations.

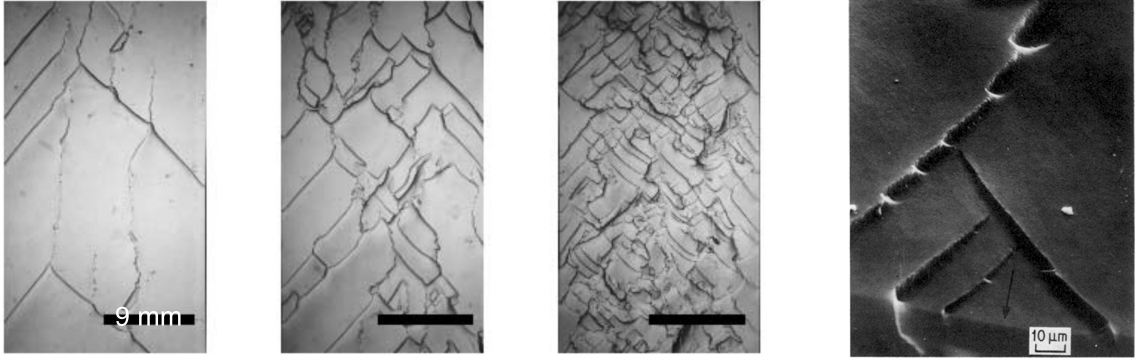


FIG. 7.16 – Trois premières vignettes : défauts en marche sur des surfaces de fracture dans des gels d'acrylamide pour des vitesses de fracture de 4 mm.s^{-1} (à gauche) à 0.1 mm.s^{-1} (à droite). Vignette de droite : CH morphologie observée dans un caoutchouc de polybutadiène. La fracture se propage du haut vers le bas dans tous les cas.

Comme dans notre cas, Sekimoto *et al.* ont montré que l'angle de dérive θ_m est constant sur une gamme de vitesse variant d'un facteur ~ 40 . Cependant dans ces gels de polyacrylamide l'angle est de $\sim 43^\circ$.

7.2.2 Interprétations

Comme nous l'avons vu, la vitesse pour laquelle apparaissent ces marches sur le faciès de fracture dépend de la viscosité du solvant. Nous pourrions penser alors que le processus à l'origine de la création de tels défauts est dépendant du caractère poroélastique des gels de gélatine. Cependant, Gent *et al.* ont observé ces mêmes défauts aussi bien dans des élastomères gonflés par un solvant que dans des élastomères non gonflés par un solvant *i.e.* ne présentant pas de structure poroélastique.

Afin de mieux comprendre la physique à l'œuvre dans cette transition à V_c , regardons sa nature : est-ce que cette transition est continue ou bien discontinue ? Deux observations plaident en faveur du caractère discontinu de cette transition, caractère impliquant la nécessité de nucléer ces défauts lorsque $V \rightarrow V_c$:

- lorsque la vitesse tend vers V_c , la micro-rugosité ne montre aucune divergence ;
- après qu'un défaut a atteint sa hauteur δ maximum, si on augmente la vitesse de fracture jusqu'à la faire tendre vers V_c^- , le défaut ne disparaît pas.

Nous avons pu observer que, pour des vitesses beaucoup plus grande que V_c , les défauts disparaissent. Cependant, nous ne pouvons pas conclure quant à l'existence

ou non d'hystérésis : de part la faible épaisseur de nos échantillons, très rapidement les défauts atteignent l'une des parois et disparaissent ne nous permettant pas de conclure si ces défauts mourrait tout seul ou non s'ils en avaient le temps.

Le fait que nous observons autant de défauts se propageant selon $\theta = +\theta_m$ que selon $\theta = -\theta_m$ est lié au fait que notre système est globalement symétrique. Cependant, de part leur topologie, ces défauts brisent cette symétrie. Or le seul mode de déformation brisant la symétrie est le mode III. Ainsi, en rajoutant du mode III (et II) en tête de fracture (la méthode expérimentale consistant à pincer l'échantillon dans l'épaisseur devant la tête de fracture), nous avons réussi à amorcer des marches pour des vitesses de fracture plus élevées que V_c .

Nous pouvons alors avancer une interprétation du processus de nucléation des défauts : le mode III est créé par des inhomogénéités du réseau qui occasionnent des fluctuations de raideur dans le gel. Ces fluctuations (gelées) permettent au front de fracture de faire des excursions «dans» le plan de fracture (selon xOz) et «hors» du plan de fracture (xOy) : le front de fracture n'est pas une ligne droite. Ces excursions seraient responsables de la micro-rugosité.

Pour qu'une fluctuation de raideur ait un effet sur la dynamique du front de fracture, il faut que la taille de la fluctuation soit suffisamment importante : la longueur qui s'impose alors est la taille $d_{act} \sim 100$ nm de la zone active de fracture. Or, dans le cas de nos gels de gélatine, plus le gel est rigide plus il est difficile à casser : alors, si la fracture rencontre une zone plus raide que le reste du gel et de taille supérieure à d_{act} alors localement le front de fracture ralentit.

Nous allons supposer que pour pouvoir créer une marche, il faut que la perturbation soit suffisante pour piéger le front de fracture *i.e.* que le front de fracture expérimente localement une chute de vitesse $\delta V = -V_c$. Dans nos expérience, l'énergie de fracture est relié à la vitesse par la relation :

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \Gamma\eta_s V$$

Nous avons vu que \mathcal{G}_0 et Γ sont tous les deux proportionnels à ξ^{-2} . On peut donc écrire avec $\mathcal{G}_0 = cte/\xi^2$:

$$\mathcal{G}\xi^2 = cte + \alpha\ell^2\eta_s V$$

Comme dans nos expériences l'énergie de fracture \mathcal{G} est déterminée par l'ouverture Δh , au cours de la nucléation de la marche \mathcal{G} reste constante. En différenciant la relation précédente par rapport à ξ et V , on obtient :

$$\mathcal{G}\delta\xi^2 = \alpha\ell^2\eta_s\delta V$$

soit encore :

$$\mathcal{G}\frac{\delta\xi^2}{\xi^2} = \Gamma\eta_s\delta V$$

Nous pouvons alors estimer la variation relative minimale $\epsilon_m = |\delta\xi/\xi|$ pour que l'inhomogénéité du réseau arrête la fracture. On suppose pour l'instant que la fluctuation est suffisamment petite pour que l'on puisse considérer que $\mathcal{G} \sim \mathcal{G}_0$. On obtient :

$$\epsilon_m \approx \frac{\Gamma\eta_s V_c}{2\mathcal{G}_0} \approx 6\%$$

en prenant $\Gamma \sim 10^6$, $\mathcal{G}_0 \sim 3 \text{ J.m}^2$, $\eta_s \sim 10^{-3} \text{ Pa.s}$ et $V_c \sim 350 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. On note que ϵ_m est suffisamment faible pour que l'approximation de \mathcal{G} avec \mathcal{G}_0 soit satisfaisante. Un tel ordre de grandeur pour les fluctuations ne semble pas incohérent avec le caractère statistique de formation des gels de gélatine et est en accord avec la diffusion dans le bleu observée lorsque nous éclairons nos gels¹.

On remarque aussi que la relation précédente prédit que le produit $\eta_s V_c$ doit être quasi-constant. D'après nos mesures expérimentales, si on porte V_c en fonction de $1/\eta_s$, nous obtenons la figure 7.17. Nous observons bien une quasi-constance du

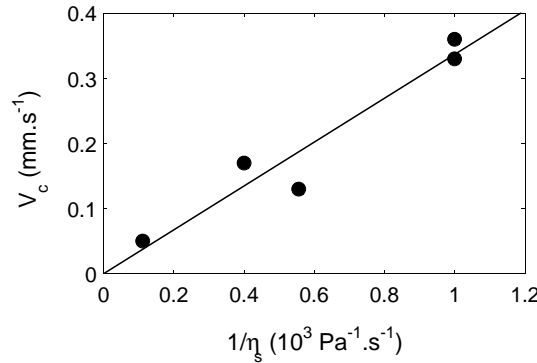


FIG. 7.17 – Vitesse critique V_c d'apparition de la CH morphologie en fonction de l'inverse de la viscosité η_s du solvant pour des gels à $c = 5 \%$.

produit $\eta_s V_c$, résultat en faveur de notre interprétation.

Notons que nous n'avons jamais observé de défauts en marches dans les gels ayant une concentration de gélatine supérieure à $c = 5 \%$. Cependant, pour un gel à $c = 10 \%$, le seuil de fracture a une énergie environ deux fois supérieure à l'énergie de seuil dans les gels à $c = 5 \%$ et la pente Γy est environ 5 fois plus importante. On peut alors calculer pour ces gels une vitesse critique V_c environ 3 fois plus petite *i.e.* de l'ordre de $\sim 100 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. Le fait que nous n'observons pas de tels défauts dans ces gels reste à expliquer.

Dans cette vision du processus de nucléation des marches, lorsque le front de fracture continu $A_0 B_0$ est stoppé localement, deux points d'arrêt A et B apparaissent créant les deux demi fronts distincts de fracture $A_0 A$ et $B_0 B$. À ce moment, un demi

¹Photographies visibles sur le site de la photothèque du CNRS, en tapant le «Mot clé» GELATINE dans la «Recherche avancée».

front de fracture (dans notre schéma B_0B) contourne la zone raide tandis que l'autre demi front (A_0A) continue verticalement dans la direction des x : B est maintenant en retard sur A , créant ainsi le surplomb. Ensuite, le point B est graduellement emporté loin de A sur la lèvre α_{II}

Peut-on prédire la hauteur δ des marches ou autrement dit jusqu'où est emporté le point B ?

Nos gels de gélatine partagent avec les deux autres matériaux mous connus qui présentent des défauts en marche les faits que :

1. le seuil de contrainte σ^* est beaucoup plus important que le module élastique $E = 3\mu$ *i.e.* que les déformations en tête de fracture sont très importantes ;
2. la réponse élastique présente un durcissement : aux grandes déformations, les chaînes sont quasi-tendues et la contrainte appliquée dépasse la réponse hookéenne d'un gel de même module.

Pour un matériaux avec de telles caractéristiques, Hui *et al.* ont montré (cf. 6.4 page 91) que l'énergie élastique dissipée par la fracture est essentiellement stockée dans la zone «émoussée» d'épaisseur de l'ordre de $\delta_b \sim \frac{\mathcal{G}}{E^*}$. On peut s'attendre alors à ce que le point B soit emporté en dehors de cette zone émoussée *i.e.* dans une zone où il y a des contraintes à relaxer.

Comme les vitesses V_c sont faibles, on peut faire l'approximation que $\mathcal{G} \approx \mathcal{G}_0 \approx 3 \text{ J.m}^{-2}$. Avec $E^* = 4\mu \approx 15 \text{ kPa}$ pour des gels à $c = 5 \%$, on obtient :

$$\delta_b \sim \frac{\mathcal{G}_0}{E^*} \sim 200 \mu\text{m}$$

La valeur de λ est cohérente avec les mesures de δ mesurées expérimentalement.

De la même façon, si on calcule la valeur de λ pour les élastomères, avec $\mathcal{G}_0 \sim 10 \text{ J.m}^{-2}$ et $E \sim \text{qq MPa}$, on obtient $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$, valeur cohérente avec la hauteur δ des marches mesurables sur la figure 7.16.

Enfin, nous pouvons nous interroger sur l'origine de la dérive des marches. On remarque que de part son positionnement sous le surplomb, le demi front A_0A évolue dans une zone où les contraintes sont très fortement relaxées par le demi front B_0B . Tandis que B progresse sur la lèvre α_{II} vers les z positifs *i.e.* vers une zone de plus forte contrainte, A recule et s'éloigne de la zone relaxée par B_0B . Cependant la valeur de l'angle «magique» et sa constance restent à comprendre.

CONCLUSION

Dans ce travail de thèse nous avons voulu comprendre les mécanismes dissipatifs à l'œuvre dans le processus de fracture d'un hydrogel. Pour ce faire, nous avons étudié la dynamique de fracture amorcée par nos soins ce qui nous a permis de mesurer la relation entre la vitesse et l'énergie de fracture dissipée par unité de surface créée.

Nous avons choisi de travailler avec des gels de gélatine pour leur simplicité de mise en œuvre. Leur particularité est d'être thermoréversibles avec une température de gélation à peine plus importante que la température ambiante, cette propriété étant due au fait que les chaînes de polymère formant le réseau sont accrochées les unes aux autres dans des zones de réticulations (triples hélices) d'énergie de l'ordre de quelques $k_B T$.

Nous avons pu montrer que, dans ces gels de gélatine, la fracture se propage sans impliquer de scission de chaîne de polymère : au contraire, les chaînes sont extraites entièrement à travers le réseau. La dissipation en tête de fracture est simplement due au frottement des chaînes dans le solvant.

Nous avons proposé un modèle simple qui nous a permis de rendre compte des ordres de grandeur mesurés expérimentalement. Nous avons pu aussi vérifier que les lois d'échelle prédites par notre modèle sont vérifiées expérimentalement. Entre autre, ce modèle nous a permis de prédire que pour un même gel l'énergie de fracture doit varier comme le module du gel à la puissance $2/3$. En jouant sur le fait que les gels de gélatine sont très sensibles à l'histoire thermique, nous avons vérifié que ce scaling est vérifié pour des gels à composition donnée. Cependant, à deux compositions différentes, les résultats ne coïncident pas sur une même courbe maîtresse : le module élastique ne suffit pas pour décrire entièrement la structure de nos gels. Un commencement de réponse est apporté par les travaux de Djabourov *et al.* qui ont montré que la réponse élastique des gels de gélatine est très bien décrite par l'unique paramètre qu'est la concentration de triple hélice. Mais, là encore, ce paramètre n'est pas suffisant pour décrire la réponse d'origine visqueuse de ces gels. La question reste ouverte.

Une autre partie de notre étude de la fracture dans les gels de gélatine a consisté à caractériser le faciès des surfaces créées par le passage de la fracture. Nous avons mis en évidence que ces surfaces présentent une micro-rugosité qui ne présente pas de loi d'échelle comme celle observée dans d'autres matériaux mais qui présente une augmentation de son amplitude avec la vitesse de fracture, fait jamais rapporté auparavant. De plus, nous avons observé que, comme dans deux autres matériaux mous que sont les élastomères et les gels de polyacrylamide, il existe une vitesse critique en-dessous de laquelle des défauts macroscopiques apparaissent en tête de fracture, scindant le front de fracture continu en deux demi-fractures. Nous avons pu alors montrer avec l'aide de Ken Sekimoto, que ces défauts ont la même topologie que ceux observés par ce dernier dans les gels de polyacrylamide. Nous avons pu alors expliquer la hauteur caractéristique de ces défauts par le fait que la fracture dans ces matériaux très déformables est soumise au phénomène d'émoussage. Un point reste cependant à élucider : que ce soit la micro-rugosité ou ces défauts macroscopiques, tous les deux présentent une même anisotropie selon un même angle «magique» dont nous n'avons pas réussi à rendre compte de la valeur.

La vérification de notre modèle nécessiterait de réaliser nos expériences avec d'autres gels pour lesquels l'énergie de liaison dans les zones de réticulation est suffisamment faible pour que la fracture se propage sans scission de chaînes. À cette occasion, nous avons réalisé une collaboration avec Michelle E. Seitz et Kenneth R. Shull [48]. Durant un mois, nous avons fait l'étude de la dynamique de fracture dans des gels triblock. Dans ces gels, les chaînes de polymère forment un réseau en s'accrochant les unes avec les autres en formant des micelles : chacune des micelles rassemble les bouts d'environ une centaine de chaîne. Dans ce cas cependant l'énergie de liaison des chaînes est beaucoup plus importante que dans le cas des gels de gélatine. Nous avons ainsi observé une physique différente de celle que notre modèle peut prédire. On peut noter que nous avons pu alors prouver que notre méthode expérimentale et notre savoir-faire sont utilisables pour de nombreux systèmes très déformables.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. van VLIET, P. WALSTRA. *Large Deformation and Fracture Behaviour of gels*. Faraday Discuss., 1995, **101**, 359-370.
- [2] K. Y. LEE, D. J. MOONEY. *Hydrogels for Tissue Engineering*. Chem. Rev., 2001, **101**, 1869.
- [3] Klaas te NIJENHUIS. *Thermoreversible Networks*. Springer, 1997.
- [4] Christine JOLY-DUHAMEL, Dominique HELLIO, Madeleine DJABOUROV. *All gelatin Networks : 1. Biodiversity and Physical Chemistry*. Langmuir, 2002, **18**, 7208-7217.
- [5] Christine JOLY-DUHAMEL, Dominique HELLIO, Armand AJDARI, Madeleine DJABOUROV. *All gelatin Networks : 2. The Master Curve for Elasticity*. Langmuir, 2002, **18**, 7158-7166.
- [6] Jan POPPE. *Gelatin*. In Alan IMESON, Editor, «*Thickening and Gelling Agents for Food*». 1997, 145-168.
- [7] Arjen BOT, Ivo A. von AMERONGEN, Robert D. GROOT, Niko L. HOEKSTRA, Wim G. M. AGTEROF. *Large Deformation Rheology of Gelatin Gels*. Polymer Gels and Networks, 1996, **4**, 189-227.
- [8] Sébastien COURTY, Joanne L. GORNALL, Eugene M. TERENTJEV. *Mechanically Induced Helix-Coil Transition in Biopolymer Networks*. Biophysical Journal, 2006, **90**, 1019-1027.
- [9] Michael RUBINSTEIN, Ralph H. COLBY. *Polymers Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [10] G. J. LAKE, A. G. THOMAS. *The strength of Highly Elastic Materials*. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 1967, **300**(1460), 108-119.
- [11] L. R. G. TRELOAR. *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press, Oxford, 1949.

- [12] David Linton JOHNSON. *Elastodynamics of gels*. Journal of Chemical Physics, 1982, **77**(3), 1531-1539.
- [13] Toyochi TANAKA, Lon O. HOCKER, George B. BENEDEK. *Spectrum of Light Scattered from a Viscoelastic Gel*. The journal of Chemical physics, 1973, **59**(9), 5151-5159.
- [14] Jean-Louis LAURENT, Paul A. JANMEY, John D. FERRY. *Dynamic Viscoelastic Properties of Gelatin Gels in Glycerol-Water Mixtures*. Journal of Rheology, 1980, **24**(1), 87-97.
- [15] A. N. GENT. *Extensibility of Rubber under Different Types of Deformation*. Journal of Rheology, 2005, **49**(1), 271-275.
- [16] Tristan BAUMBERGER, Christiane CAROLI, Olivier RONSIN. *Self-healing Slip Pulses and the Friction of Gelatin Gels*. The European Physical Journal E, 2003, **11**, 85-93.
- [17] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ. *Theory of Elasticity*.
- [18] A. A. GRIFFITH. *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 1920, A221, 163.
- [19] Brian LAWN. *Fracture of Brittle Solids-Second Edition*. Cambridge Solid State Science Series.
- [20] H. W. GREENSMITH, A. G. THOMAS. *Rupture of Rubber. III. Determination of tear Properties*. Journal of Polymer Science 1955, **13**, 189-200.
- [21] D. BONN, H. KELLAY, M. PROCHNOW, K. BEN-DJEMIAA, J. MEUNIER. *Delayed Fracture of an Inhomogeneous Soft Solid*. Science, 1998, **280**, 265.
- [22] H. MC EVOY, S. B. ROSS-MURPHY, A. H. CLARK. *Large Deformation and Ultimate Properties of biopolymer Gels : 1. Single Biopolymer Component Systems*. Polymer, 1985, **26**, 1483.
- [23] Joanne L. GORNALL, Eugene M. TARENTJEV. *Helix-coil Transition of Gelatin : Helical Morphology and Stability*. Soft Matter, 2008, **4**, 544-549.
- [24] H. K. MUELLER, W. G. KNAUSS. *The Fracture Energy and Some Mechanical Properties of a Polyurethane Elastomer*. Trans. Soc. Rheol., 1971, **15**, 217.
- [25] A. N. GENT, J. SCHULTZ. *Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials*. J. Adhes., 1972, **3**, 281.
- [26] A. N. GENT. *Adhesion and Strength of Viscoelastic Solids. Is there a Relationship between Adhesion and Bulk Properties ?* Langmuir, 1996, **12**, 4492.
- [27] C.-Y. HUI, D. B. XU, E. J. KRAMER. *A Fracture Model for a Weak Interface in a Viscoelastic Material (Small Scale Yielding Analysis)*. J. Appl. Phys., 1992, **72**, 3294.

- [28] B. N. J. PERSSON, O. ALBOHR, G. HEINRICH, H. UEBA. *Crack Propagation in Rubber-like Materials*. J. Phys. : Condens. Matter, 2005, **17**, R1071.
- [29] B. N. J. PERSSON, E. A. BRENNER. *Crack Propagation in Viscoelastic Solids*. Phys. Rev. E, 2005, **71**, 036123.
- [30] P. G. HIGGS, R. C. BALL. *Some Ideas Concerning the Elasticity of Biopolymer Networks*. Macromolecules, 1989, **22**, 2432.
- [31] K. NISHINARI, S. KOIDE, K. OGINO. *On the Temperature Dependence of Elasticity of Thermo-reversible Gels*. J. Physique, 1985, **46**, 793.
- [32] T. N. KRUPENKIN, P. L. TAYLOR. *Microscopic Theory of Chain Pullout in Amorphous Polymers*. Macromolecules, 1995, **28**, 5819.
- [33] C.-Y. HUI, A. JAGOTA, S. J. BENNISON, J. D. LONDONO. *Crack Blunting and the Strength of Soft Elastic Solids*. Proc. R. Soc. Lond. A, 2003, **459**, 1489.
- [34] V. I. SMIRNOV, V. G. BADELIN. *The Enthalpies of Solution and Solvation of Glycine in Mixed Water-Formamide Solvents at 298.15 K*. Russian J. Phys. Chem., 2006, **80**, 3, 436.
- [35] E. J. KRAMER, L. L. BERGER. *Fundamental Processes of Craze Growth and Fracture*. Adv. Polym. Sci., 1990, **91/92**, 1.
- [36] J. ROTTLE, S. BARSKY, M. O. ROBBINS *Cracks and Crazes : On Calculating the Macroscopic Fracture Energy of Glassy Polymers from Molecular Simulations*. Phys. Rev. Lett., 2002, **89**, 148304.
- [37] H. R. BROWN. *A molecular Interpretation of the Toughness of Glassy Polymers*. Macromolecules, 1991, **24**, 2752.
- [38] Y. TANAKA, K. FUKAO, Y. MIYAMOTO. *Fracture Energy of Gels*. Eur. J. Phys. E, 2000, **3**, 395.
- [39] P. G. HIGGS, S. B. ROSS-MURPHY. *Creep Measurements on Gelatin Gels*. Int. J. Biol. Macromol., 1990, **12**, 233.
- [40] Y. TANAKA, K. FUKAO, Y. MIYAMOTO, H. NAKAZAWA, K. SEKIMOTO. *Regular Patterns on Fracture Surfaces of Polymer Gels*. J. Phys. Soc. Japan, 1996, **65**, 8, 2349.
- [41] R. PARTHASARATHI, B. MADHAN, V. SUBRAMANIAN, T. RAMASAMI. *Ab Initio and Density Functional Theory Based Studies on Collagen Triplets*. Theor. Chem. Acc., 2003, **110**, 19.
- [42] A. N. GENT, R. H. TOBIAS. *Threshold Tear Strength of Elastomers*. J. Polym. Sci., 1982, **20**, 2051.
- [43] A. N. GENT, C. T. R. PULFORD. *Micromechanics of Fracture in Elastomers*. J. Materials Science, 1984, **19**, 3612.
- [44] L. PONSON. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2006 (non publié).

- [45] L. PONSON, D. BONAMY, E. BOUCHAUD. *Two-Dimensional Scaling Properties of Experimental Fracture Surfaces*. P. R. L., 2006, **96**, 035506.
- [46] E. BOUCHBINDER, I. PROCACCIA, S. SELA. J. Stat. Phys., 2006, **125**, 1025. P. R. L., 2005, **95**, 255503.
- [47] Y. TANAKA, K.FUKAO, Y. MIYAMOTO, K. SEKIMOTO. *Discontinuous Crack Fronts of Three-Dimensional Fractures*. Europhys. Lett., 1998, **43**, 664.
- [48] M. E. SEITZ, D. MARTINA, T. BAUMBERGER, V. R. KRISHNAN, C.-Y. HUI, K. R. SHULL. *Fracture and Large Strain Behavior of Self-Assembled Triblock Copolymer Gels*. Submitted to Soft Matter, 06/2008.