

Chapitre 7

Gel olympique

Résumé

Les enchevêtrements entre polymères en anneau sont permanents. Ils permettent donc de constituer des amas d'anneaux liés entre eux. Si un tel amas s'étend à tout l'échantillon considéré, il s'agit d'un gel: on peut le déformer de manière réversible jusqu'à un taux de déformation fini, en appliquant une contrainte donnée.

On montre qu'un tel gel, appelé *gel olympique*, doit être élaboré en deux étapes: on prépare d'abord un fondu d'anneaux de taille N , non-enchevêtrés entre eux. On introduit ensuite dans le fondu des chaînes P que l'on fait réagir de manière à en faire des anneaux. En se refermant, ils piègent des anneaux N et contribuent ainsi à la formation d'amas.

Nous évaluons [9] les conditions dans lesquelles un amas infini (c'est-à-dire un gel) se forme. Nous obtenons ainsi une condition sur la concentration de chaînes P qui doivent être introduites, en fonction de la taille des anneaux initiaux et de celle des chaînes P (équation 7.37). La discussion quantitative de cette condition est cependant limitée au cas d'anneaux de masse inférieure à quelques fois la masse d'enchevêtrement.

Abridged English version

Two types of entanglements were described in paragraph 3.4.1:

- Local entanglements account for transient topological interactions between chains that are in contact. They are present in all entangled liquid polymeric media.
- Distant entanglements account for permanent topological configurations of chain strands. They are present in gels and in some configurations of ring polymers (figure 7.1).

In the present chapter, we mainly consider distant entanglements. Since any two chain strands cannot cross, the system as a whole is permanently confined in a subset of all possible configurations: all accessible configurations are topologically equivalent to the initial configuration obtained when the system was prepared. This allows us to draw an analogy between two situations:

- In the gel resulting from cross-linked polymer chains, topology is fixed by the sample history up to the cross-linking process.
- Entangled ring polymers also exhibit fixed topology: distant entanglements appeared as the rings were formed.

7.1 Olympic Gel

Following this analogy, one can think of building an "olympic gel", using many rings, linked by distant entanglements (figure 7.2). The principle of such an olympic gel was presented by de Gennes in 1979 [11]. In the present chapter, we study its feasibility [9].

7.1.1 Ring polymer synthesis

Cyclic polymers are produced using precursor chains: these are linear polymer chains whose ends wear functional groups that can be made to react specifically (figure 7.3). This cyclization reaction transforms the precursors into ring polymers.

7.1.2 Impossible direct gel synthesis

Let us start from a solution of precursors (figure 7.3). If the reaction between chain ends is performed at too high a concentration, chains overlap and interchain reactions take place: undesired objects are produced (figure 7.4a). Thus, a proper olympic gel cannot be obtained in this way.

Instead, at concentrations lower than the overlap concentration (figure 7.4b), almost only rings are produced (by interchain reactions). Even if ring concentration is subsequently increased by removing the solvent, the rings will remain in an unentangled state: the sample will be a melt of rings instead of a gel.

7.1.3 Principle of the gel construction

The above considerations indicate that a two-stage process is necessary to construct an olympic gel. First, a melt of rings is prepared (N monomers each). Then, precursors (P monomers) are introduced in the melt. Their subsequent cyclization traps some N rings that are present and leads to the formation of ring clusters. Under suitable conditions (discussed in this chapter), large clusters emerge and a gel can form.

7.2 Gelation threshold

7.2.1 Conditions upon concentration and size

If P precursors are not concentrated enough, no macroscopic cluster will form; instead, small clusters of N rings trapped by a P ring will appear, in the middle of many free N rings (figure 7.5b). This leads to condition 7.1 if P chains are smaller than N rings. If, on the opposite, P chains are larger than N rings, gelation implies that some N rings must be trapped simultaneously by two P chains (figure 7.5c); this leads to condition 7.2.

The condition that precursor concentration should not exceed the overlap concentration (figure 7.5a) still applies (equation 7.3). Hence, the situation depicted on figure 7.5c cannot be obtained in reality.

The P chains must thus be chosen smaller than the melt rings. The resulting gel will thus eventually look like that of figure 7.5d. Under these conditions, once cyclization reactions of the P precursors has been carried out, each N -ring is linked only to P rings, and each P -ring is linked to N -rings only. Gelation occurs if an infinite cluster forms. Let us consider one, given ring. It belongs to an infinite cluster if its neighbours (those rings that are directly linked to it) and the neighbours of its neighbours, and so on at each generation, are globally in infinite number. Neighbours of a given ring, at various generations, can be represented on a tree-like diagramme such as that of figure 7.6 (successive generations consist of N -rings and P -rings alternatively).

To evaluate the gelation point, we thus first work out the conditions for an infinite path on such a tree to appear (paragraph 7.2.2). We then estimate the probabilities of distant entanglements between rings which are required to express quantitatively the gelation criterium (paragraph 7.2.3).

7.2.2 Infinite tree cluster

Let $W_{N,p}$ be the probability that a given N -ring be linked to p rings of P monomers. The average number of first neighbours (P type) of an N -ring is then given by $\nu_{N,P}$ (equation 7.4). We define similarly the quantities $W_{P,n}$ and $\nu_{P,N}$ (equation 7.5).

Simple criteria for an infinite cluster to appear are given by equations 7.6 and 7.7. But they are not precise enough. Indeed, the average values $\nu_{N,P}$ and $\nu_{P,N}$ are sensitive to the number of free rings ($p = 0$ or $n = 0$), although by definition, they do not belong to the cluster of the ring under consideration. This might constitute a severe argument against these criteria, since at the threshold, at least one of the quantities $\nu_{N,P}$ and $\nu_{P,N}$ is of order unity, according to equations 7.6 and 7.7; free rings must then be quite numerous (i.e., $W_{N,0}$ and $W_{P,0}$ not negligible).

Conditional probabilities

Instead of $W_{N,p}$, $\nu_{N,P}$, $W_{P,n}$ and $\nu_{P,N}$, conditional quantities must be introduced. We thus define $\tilde{W}_{N,p}$ as the probability that a given N -ring, *already* linked to a P -ring, be linked to p *other* P -rings. The corresponding average number of *other* P -rings is denoted by $\tilde{\nu}_{N,P}$ (equation 7.9). Similarly, we define $\tilde{W}_{P,n}$ and $\tilde{\nu}_{P,N}$ (equation 7.8).

Using these conditional probabilities, criterium 7.10 can be formed, using the average quantities $\tilde{\nu}_{N,P}$ and $\tilde{\nu}_{P,N}$, similarly to the simple criteria 7.6 and 7.7. This criterium is correct, although it was obtained from averaged quantities. A precise justification of it is provided by tree statistics.

Tree statistics

A more general method, due to Gordon [124]¹, takes into account all possible tree conformations.

We define $\tilde{\omega}_{N,l}$ as the probability that a given N -ring, already linked to a P -ring, belong to a cluster containing l rings of both species, including the original N -ring, but without the first P -ring or all possible rings belonging to branches born by that P -ring (see diagramme F_1 of figure 7.6). We symmetrically define $\tilde{\omega}_{P,m}$ for a P -ring. $\omega_{N,l}$ is the corresponding non-conditional probability for an N -ring.

Generating functions of the formal parameter θ are defined by equations 7.11 to 7.13 from the probabilities $\tilde{\omega}_{N,l}$ and $\tilde{\omega}_{P,m}$. The diagrammes of figure 7.6 indicate that these functions are linked through equations 7.14 to 7.16.

Gelation point

The quantity $F_0(1) = \sum_{l < +\infty} \omega_{N,l}$ is the fraction of N -rings that belong to clusters of finite sizes. Thus, $S_\infty = 1 - F_0(1)$ is the fraction of N -rings that belong to an infinite cluster. This quantity is non-zero when a gel has formed.

For $\theta = 1$, equations 7.14 to 7.16 always have the trivial solution $F_0(1) = F_1(1) = H_1(1)$. But there exists another solution, with $F_0(1)$, $F_1(1)$ et $H_1(1) < 1$, for some values of the \tilde{W} coefficients. The onset of this other solution thus corresponds to the gelation point.

Developping $F_1 \equiv 1 - \alpha$ and $H_1 \equiv 1 - \beta$, we find the gelation point (equation 7.17, which is equivalent to equation 7.10) and the expression of the fraction S_∞ of N -rings that belong to the gel (equation 7.20).

7.2.3 Statistics of ring entanglements

We now determine explicitly the probabilities W et \tilde{W} in a simple case.

Precursors can be assumed to have Gaussian statistics (equation 7.21). But N -rings in a melt might behave in a totally different way if they are long enough. This point is discussed in paragraph 7.2.4; for simplicity, we here only consider small N -rings, whose statistics can be considered as Gaussian (equation 7.22).

¹See also chapter 5 of reference [11].

Consider an N -ring. The only P -rings that can be linked to it are those that overlap the N -ring. Thus, they are located in a tube-like volume Ω (equation 7.23) around the N -ring (figure 7.7). The number of such P -rings is given by p_{\max} (equation 7.24). If we assume that the probabilities for these p_{\max} P -rings to be linked with the N -ring are independent, then the probabilities $W_{N,p}$ and $\tilde{W}_{N,p}$ are given by equations 7.25 and 7.26.

Similarly, N -rings that are linked to a given P -ring have to go through its pervaded volume $\omega \cong R_p^3$ (figure 7.7). The number of such N -rings is n_{\max} (equation 7.27). The conformations of these molecules in this small region of space may well be correlated. We also assume, however, that the probabilities that each of them is linked to the P -ring are independent (and equal to the very same value f). The probabilities $W_{P,n}$ and $\tilde{W}_{P,n}$ are then given by equations 7.28 and 7.29.

The probability f that a N -ring and a P -chain (that pervade the same volume ω) become linked when cyclization occurs, can be evaluated as follows. From paragraph 3.4.1, we know that two Gaussian strands have a probability of order unity of being entangled with one another (distant entanglement), if they have no thickness. In the present case, the P -ring must go *around* the N -strand before cyclization occurs, in order to trap the N -ring. If we picture the N -strand as a cylinder, the entropic penalty for the P -precursor is of order $\Delta F \cong kT \cdot \frac{(2\pi r)^2}{Pa^2}$, where r is the cylinder radius, probably equal to a few monomer sizes. Thus, the probability f has the form of equation 7.30, where N_0 is the value of P for which f goes from nearly zero to nearly unity (figure 7.8).

7.2.4 Statics of rings in a melt

The statics of a polymer ring inside a permanent network are known: randomly branched configuration [125] if excluded volume is absent (equation 7.31 and figure 7.9), and Gaussian overall radius of gyration [126, 127] if excluded volume [128] is taken into account (equation 7.32).

The statics of a ring in a melt of identical rings, however, is still a matter of debate. Some authors [125] argue that the radius of gyration of such a ring is of order $R \cong aN^{1/3}$. Surrounding rings do exert topological constraints upon the ring under consideration, and it certainly is less extended than a linear chain of the same mass would be ($R \cong aN^{1/2}$). But the movement of other rings implies that the tree-like conformation is not stable (figure 7.10). Hence, the real radius of gyration is probably intermediate between that of the tree (equation 7.31) and that of a Gaussian chain. Cates et Deutsch [129] have suggested that it might be given by equation 7.34, which is intermediate between the Gaussian case and the dense case.

7.2.5 Gelation point

We now evaluate explicitly the gelation point. To avoid the complications indicated above, we take all rings small enough for networks effects to be absent: they are all assumed to be Gaussian. The gelation criterium is given by equation 7.35, where c_P is the P -precursor concentration. Taking into account equation 7.3 and restricting the discussion to $P > N_0$, we arrive at criterium 7.37, where $\phi = Pa^3c_P$ is the volume fraction of the P -precursors added to the melt.

7.3 Final remarks

7.3.1 Remarks concerning the tree method

1. In the present approach based on independent entanglement probabilities, gelation is equivalent to percolation on a Cayleigh tree with two types of branching points (figure 7.11).

2. The tree approach does not take into account the actual location of rings in space. Hence, some real cluster configurations with loops are wrongly treated as infinite clusters (figure 7.12). Consequently, the gelation threshold is slightly underestimated.

7.3.2 The case of long P chains

Going beyond the framework of the calculations carried out here, it is possible to use large N -rings. Longer P -precursors can then be used (for example with $P > N_e$). Their movements (mainly reptation) are then much slowed. As a consequence, the closing reactions of the precursors may not happen simultaneously; furthermore, reptation may favour inter-precursor reactions.

The detailed study of these effects cannot be carried out at present, since the statics of N -rings are still under debate (paragraph 7.2.4). It is possible, however, to use long N -rings and moderately long P -precursors (not greatly longer than the entanglement strand).

7.3.3 Specific elastic properties?

If an olympic gel is synthesized in the vicinity of the gelation point, we expect it to have a strongly non-linear behaviour (figure 7.13). Indeed, due to the removal (after gelation) of many rings that do not participate to the gel, the gel rings are not greatly constrained at small deformations. At higher deformations, however, strands of entangled ring pairs get into contact, and the olympic gel should behave as an ordinary, cross-linked gel.

These considerations are very speculative at the present stage; they could be a starting point for more thorough theoretical and (above all) experimental work.



Figure 7.1: Enchevêtrements distants: la topologie est fixée. Analogie entre deux situations. (a) Dans un gel, les brins 1 et 2 ne peuvent se traverser et leurs extrémités sont fixées à d'autres chaînes (points de réticulation). (b) Dans le cas de deux polymères en anneau, les brins 1 et 2 ne peuvent se traverser et ils sont connectés sur eux-mêmes (anneaux).

Figure 7.1: Distant entanglements: topology is fixed. Two similar situations. (a) In a gel, strands 1 and 2 cannot cross, and their ends are connected to other chains (crosslinks). (b) In the case of ring polymers, strands 1 and 2 cannot cross, and they are connected to themselves (rings).

Introduction

Dans le chapitre 3 consacré à divers aspects théoriques des polymères fondus, nous avons décrit, au paragraphe 3.4.1, deux sortes d'enchevêtrements:

- Les enchevêtrements locaux, qui traduisent une interaction topologique transitoire entre des chaînes en contact. Ils sont présents dans tous les milieux de polymère liquide enchevêtré.
- Les enchevêtrements distants, qui traduisent une configuration topologique permanente entre des chaînes. Ils sont présents dans les gels et dans certaines configurations de polymères en anneaux (figure 7.1).

Dans ce chapitre, nous considérons principalement les enchevêtrements distants. Les enchevêtrements distants traduisent le fait que deux chaînes ne peuvent se croiser et confinent le système dans un sous-ensemble des configurations envisageables, et ceci de manière permanente. Cela revient à dire que les configurations accessibles sont toutes topologiquement équivalentes à la configuration initiale obtenue lors de la synthèse du système. Il apparaît donc une analogie possible entre:

- Des chaînes linéaires, liées les unes aux autres par réticulation. Dans le gel résultant, la topologie est fixée par l'histoire de l'échantillon jusqu'à la réticulation.
- Des polymères en anneaux, liés les uns aux autres par des enchevêtrements distants. La topologie est, là aussi, fixée par les enchevêtrements distants entre anneaux, apparus lors de la synthèse des anneaux.

Cette analogie permet d'envisager la construction, avec un grand nombre d'anneaux liés par des enchevêtrements distants, d'un "gel olympique" (figure 7.2). Le principe en a été posé par de Gennes en 1979 [11]. Nous en étudions dans ce chapitre la faisabilité [9].

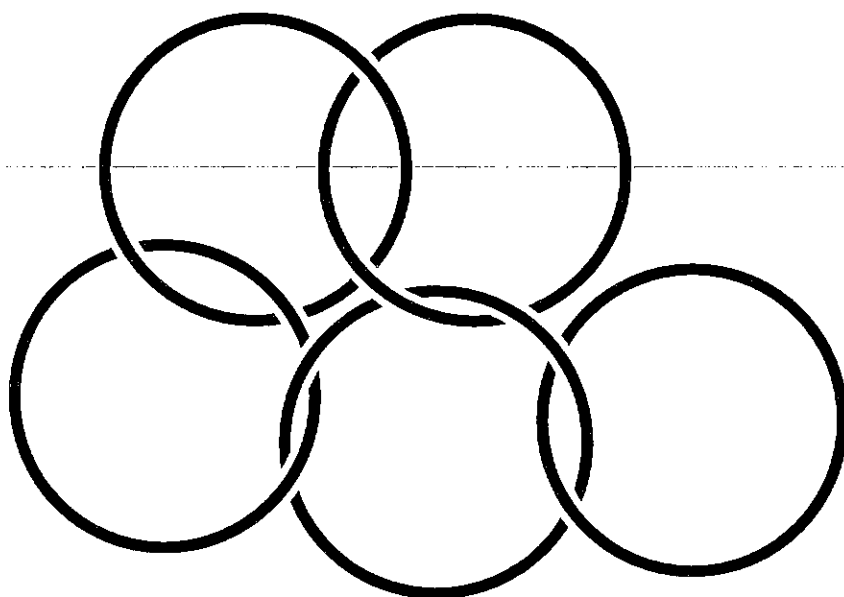


Figure 7.2: Gel olympique.

Figure 7.2: Olympic gel.

7.1 Gel Olympique

Un gel olympique est un amas d'anneaux enchevêtrés entre eux (figure 7.2) et qui s'étend à tout l'échantillon, de sorte que celui-ci résiste à la déformation: il possède un module élastique (à basse fréquence) non nul.

Nous verrons tout d'abord (paragraphe 7.1.1) que la synthèse des polymères cycliques met en oeuvre une réaction chimique entre les extrémités fonctionnalisées d'un polymère linéaire précurseur. Une synthèse d'un gel olympique en une seule étape est impossible (paragraphe 7.1.2): à faible concentration de précurseurs, les anneaux formés sont non liés; à forte concentration de précurseurs, des réactions inter-chaînes ont lieu et l'on obtient très peu d'anneaux. Le principe consiste donc (paragraphe 7.1.3) à former d'abord des anneaux non liés, puis à introduire d'autres précurseurs, qui piègent les premiers anneaux lorsqu'ils réagissent pour former des anneaux. L'étude est menée de manière qualitative dans cette section 7.1.

7.1.1 Synthèse des polymères cycliques

Les polymères cycliques sont un produit marginal des réactions usuelles de synthèse des polymères linéaires (au cours d'une synthèse radicalaire une réaction de terminaison peut avoir lieu par hasard entre les deux extrémités d'une même chaîne). Mais leur synthèse spécifique suppose un processus plus élaboré². Des chaînes linéaires sont fonctionnalisées de manière à ce que deux extrémités de chaîne puissent réagir de manière spécifique (figure 7.3).

²Voir [130, 131] et les références citées.

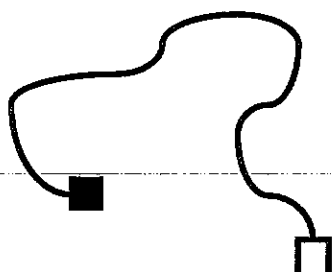


Figure 7.3: Les chaînes P sont traitées de manière à permettre une réaction spécifique entre leurs extrémités.

Figure 7.3: Chains P are prepared in such a way as to allow for a specific reaction between their ends.

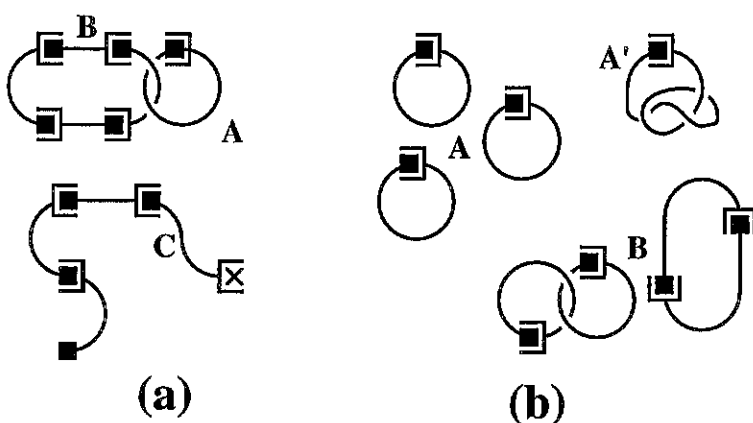


Figure 7.4: (a) Si la concentration le permet, des réactions inter-chaînes ont lieu et des produits autres que les anneaux désirés apparaissent. (b) Si l'on est en-deçà de la concentration de recouvrement, l'essentiel des réactions produit les anneaux monodisperses souhaités (A); seuls quelques produits indésirables sont présents (A' , B).

Figure 7.4: (a) At high concentrations, interchain reactions take place and products appear that differ from the expected rings. (b) Below the overlap concentration, reactions mainly produce the expected, monodisperse rings (A). Only a few undesired products are present (A' , B).

7.1.2 Impossible synthèse directe du gel

Supposons que nous disposions d'un ensemble de chaînes portant des extrémités réactives (figure 7.3).

Une synthèse sans précautions spéciales, à forte concentration, permettrait à des réactions inter-chaînes de se produire (figure 7.4a). Elle donnerait lieu, outre les anneaux A escomptés, à la formation de nombreux produits parasites: anneaux B de dimensions très diverses et longues chaînes linéaires C (empoisonnement de la réaction, figuré par une croix).

Au contraire, une synthèse à faible concentration (en-deçà de la concentration de recouvrement des chaînes réactives), fournit une solution diluée de polymères cycliques de même taille (figure 7.4b). Ceux-ci sont éventuellement enchevêtrés sur eux-mêmes

(A'), mais sont en tout cas non liés mutuellement par un enchevêtrement distant, en général. Les exceptions B (deux anneaux liés, un anneau de longueur double, ...) sont en proportion d'autant plus faible que la concentration en chaînes est faible. On a donc une solution diluée très bien caractérisée. On peut obtenir une solution plus concentrée, voire un fondu, par élimination ultérieure du solvant. Les anneaux constituant la solution sont non-liés en général (figure 7.4b), et le demeurent après séchage (il y a donc très peu d'enchevêtrements distants).

Ainsi, une réaction à forte concentration donne naissance à tout un ensemble de produits au lieu du gel olympique attendu (figure 7.2), même s'il est bien possible que l'ensemble des produits de la réaction ait un module élastique. Et à l'inverse, une réaction à faible concentration donne un ensemble d'anneaux bien monodisperse, mais qui sont non liés, même après reconcentration: il s'agit d'un fondu et non d'un gel. Il apparaît donc qu'une synthèse directe du gel de la figure 7.2 est impossible.

7.1.3 Principe de la construction du gel

Une forte concentration des anneaux est bien nécessaire *in fine* pour qu'ils puissent être liés et donner lieu à un module élastique: ils doivent à tout le moins se recouvrir. Or, la synthèse des anneaux à forte concentration est impossible et à l'inverse, si tous les anneaux sont synthétisés à très faible concentration, ils ne sont jamais liés (paragraphe précédent). Une synthèse en deux étapes doit donc être mise en œuvre.

Il faut donc d'abord constituer un fondu d'anneaux N non-liés (par réaction à faible concentration puis par séchage, ainsi qu'il est décrit dans le paragraphe précédent). Si l'on introduit, dans le fondu d'anneaux N non-liés, des proto-anneaux P (chaînes linéaires avec extrémités réactives), la réaction de fermeture des anneaux P peut créer des enchevêtrements distants avec les anneaux N (figure 7.5a). C'est sur ce principe qu'il devrait être possible de préparer un "gel olympique".

7.2 Seuil de gélification

Même si le principe de la préparation en deux étapes (paragraphe 7.1.3) paraît simple, la seconde étape (introduction et fermeture des chaînes P) nécessite des ajustements dont nous donnons les raisons et que nous nous proposons d'évaluer dans cette section.

Ainsi, certaines conditions de concentration et de rayons de giration peuvent être énoncées a priori (paragraphe 7.2.1). Une fois la réaction de cyclisation des précurseurs supplémentaires menée à son terme, chacun des anneaux existants est lié à un certain nombre d'autres. Par une étude statistique sur des arbres, nous analysons quelles conditions sur ce nombre de liaisons par anneau sont requises pour la gélification (paragraphe 7.2.2). Une estimation explicite de la statistique de liaison entre les anneaux est possible pour des anneaux pas trop grands (paragraphe 7.2.3)³. En revanche, pour des anneaux plus grands,

³L'évaluation du point de gel que nous présentons ici utilise donc deux ingrédients:

- le calcul du seuil d'apparition d'un chemin infini sur un arbre (paragraphe 7.2.2), étant donnée la statistique sous-jacente des enchevêtrements entre anneaux;
- la statistique des enchevêtrements distants entre anneaux N et P (paragraphe 7.2.3).

pareille estimation n'est pas possible pour l'instant car les conformations qu'adoptent de tels anneaux en régime concentré sont mal connues (paragraphe 7.2.4). Nous estimons enfin le point de gel à partir de ces éléments (paragraphe 7.2.5).

7.2.1 Conditions de concentration et de taille

Pour parvenir à la gélification, il est nécessaire d'ajuster correctement la taille et la concentration des anneaux N et P . Tout d'abord, s'il y a trop peu de nouveaux anneaux P , on n'obtiendra pas d'amas macroscopique, mais seulement de petits amas d'anneaux N piégés par un nouvel anneau P , au milieu de nombreux anneaux N toujours libres (figure 7.5b). Il est clair, au vu de cet argument, que si les chaînes P sont plus petites que les anneaux N , la distance moyenne entre chaînes P ne doit pas dépasser le rayon de giration R_N des anneaux N en fondu pour que les amas puissent être liés les uns aux autres, c'est-à-dire pour que des anneaux N puissent être piégés simultanément par deux chaînes P . La condition correspondante sur la concentration c_P en chaînes P s'écrit:

$$c_P \geq R_N^{-3} \quad (P < N) \quad (7.1)$$

Si au contraire les chaînes P sont choisies plus grandes que les anneaux N , la condition que certains anneaux N puissent être piégés simultanément par deux chaînes P (figure 7.5c) impose là aussi une concentration suffisante en anneaux P :

$$c_P \geq R_P^{-3} \quad (P > N) \quad (7.2)$$

En fait, les précurseurs P ne doivent pas être trop nombreux, si l'on veut obtenir des anneaux P monodisperses et éviter tous les produits indésirables évoqués au paragraphe 7.1.2 (figure 7.4a). Autrement dit, la concentration des chaînes P doit être nettement inférieure à la concentration de recouvrement. Ainsi:

$$c_P \ll R_P^{-3}, \quad (7.3)$$

où R_P désigne le rayon de giration de la chaîne P linéaire (avant réaction de fermeture). La situation de la figure 7.5c ($P > N$) n'existe donc pas dans la réalité, puisque des réactions entre les précurseurs P se produiraient (voir la figure 7.4a). Les équations 7.1, 7.2 et 7.3 suggèrent au contraire que l'on devra choisir des chaînes P plus petites que les anneaux du fondu. Le gel olympique ressemblera donc finalement plutôt à la figure 7.5d.

Si l'on se place dans les conditions 7.1 et 7.3 ci-dessus, une fois la dernière réaction menée à son terme, chaque grand anneau N n'est lié qu'à des anneaux P (puisque le fondu issu de la première étape est formé d'anneaux N non liés entre eux); réciproquement, chaque anneau P n'est lié qu'à des anneaux N (puisque d'après l'équation 7.3, les chaînes P sont en concentration trop faible pour pouvoir se lier entre elles).

La gélification a lieu s'il apparaît macroscopiquement un module élastique, c'est-à-dire si un amas infini d'anneaux se forme. Considérons un anneau donné. Il appartient à un amas infini si ses voisins (les anneaux avec lesquels il est directement lié), les voisins

Nous menons d'abord le calcul purement statistique du paragraphe 7.2.2 (au risque de le faire apparaître un peu abstrait), afin de déterminer quelles sont les lois de probabilité qui sont requises, et que nous pouvons ensuite évaluer au paragraphe 7.2.3.

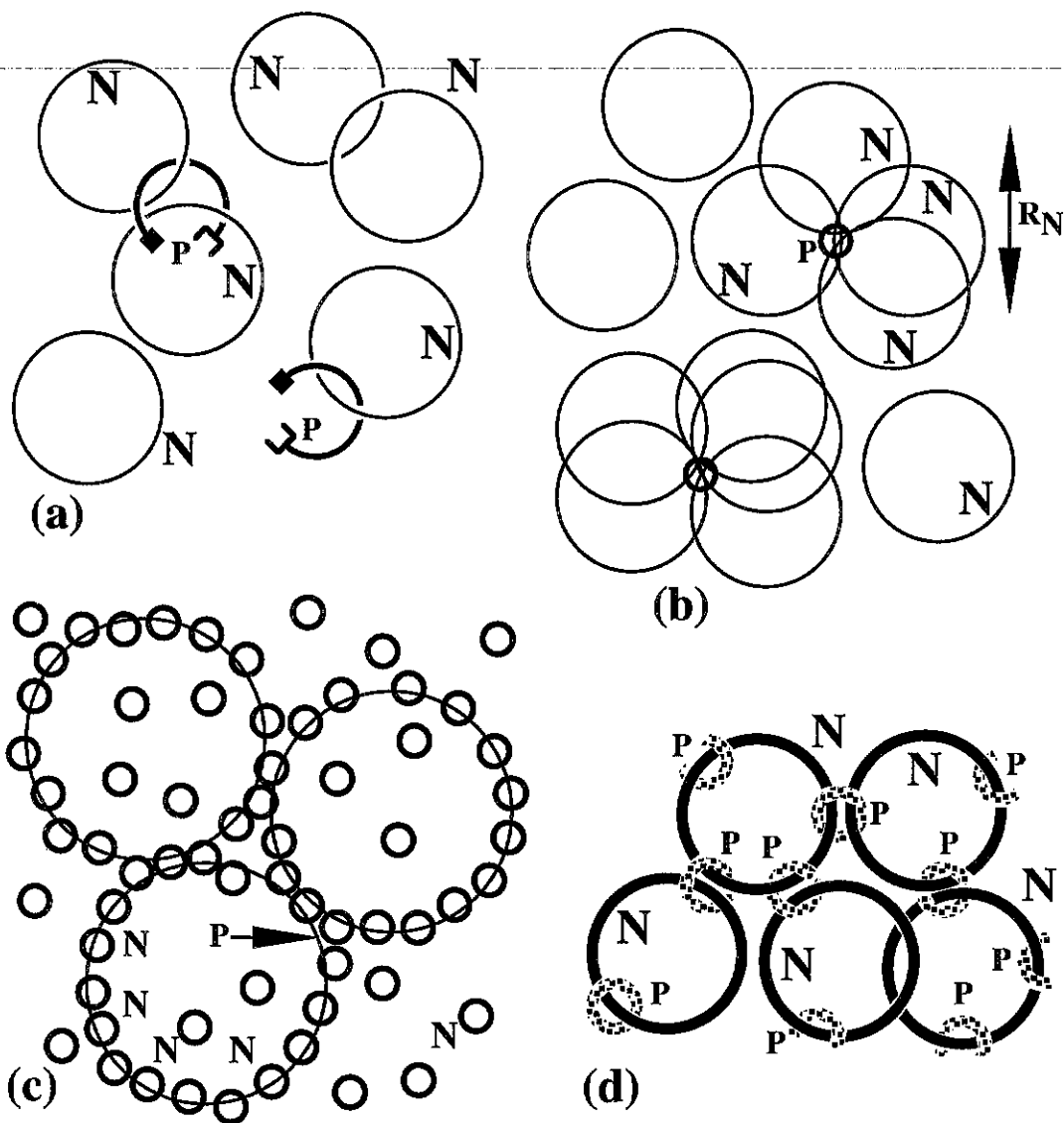


Figure 7.5: Les chaînes P relient des anneaux N lors de leur réaction de fermeture (a). S'il y en a trop peu, des amas disjoints d'anneaux vont se former (b). Les chaînes P ne peuvent pas être trop grandes: au lieu de favoriser la situation escomptée (c), elles auraient des réactions parasites (voir le texte). Finalement, on doit choisir des chaînes P plus petites: le gel olympique ressemble à la situation (d).

Figure 7.5: P chains link different N rings as they close up (a). If there are too few P chains, unconnected ring clusters form (b). P chains cannot be too large, otherwise they would lead to undesired products (see text) instead of the expected situation (c). Finally, P chains have to be small: the olympic gel looks like the situation depicted in (d).

de ses voisins, et ainsi de suite à chaque génération, sont au total en nombre infini. On représente aisément les "voisins" d'un anneau donné, à diverses générations, sur des diagrammes en arbre tels que ceux de la figure 7.6. En l'occurrence, les générations successives sont constituées alternativement d'anneaux N et d'anneaux P , ainsi qu'il résulte de la remarque ci-dessus.

7.2.2 Amas infini sur l'arbre

Dans ce paragraphe, nous supposons connue toute la statistique des enchevêtrements distants entre anneaux N et anneaux P (elle est évaluée dans un cas simple au paragraphe 7.2.3) et nous nous proposons d'estimer à quelle condition un amas infini d'anneaux se forme; celui-ci donne alors lieu à un module élastique non nul de l'échantillon: c'est la gélification. Nous présentons d'abord deux critères simples, en réalité inexacts, même s'ils fournissent le bon ordre de grandeur pour le seuil de gélification. Nous introduisons ensuite des probabilités conditionnelles nécessaires à une description précise du problème. Nous formalisons enfin les calculs sur la statistique des arbres.

Critères simples

Appelons $W_{N,p}$ la probabilité qu'un anneau N donné soit lié à p anneaux P (premiers voisins). Le nombre moyen de premiers voisins P d'un anneau N donné est alors:

$$\nu_{N,P} \equiv \sum_p p \cdot W_{N,p} \quad (7.4)$$

Réciproquement, soit $W_{P,n}$ la probabilité qu'un anneau P donné soit lié à n premiers voisins N . Le nombre moyen de premiers voisins N d'un anneau P donné est alors:

$$\nu_{P,N} \equiv \sum_n n \cdot W_{P,n} \quad (7.5)$$

Un critère simple pour qu'il y ait un amas infini est que chaque anneau ait en moyenne au moins deux voisins:

$$\begin{aligned} \nu_{N,P} &\geq 2 \\ \nu_{P,N} &\geq 2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

En effet, il existe alors des chaînes ininterrompues d'anneaux, ce qui est l'effet recherché.

En fait, ce critère n'est pas valable en général⁴. Plus exactement, la condition 7.6 est suffisante pour qu'on ait gélification, mais non nécessaire. On peut en effet fort bien avoir un amas infini si les anneaux P sont liés en moyenne à un peu plus d'un anneau N ($\nu_{P,N} = 1 + \epsilon$), ceci étant compensé par le grand nombre $\nu_{N,P} \cong +\infty$ d'anneaux P liés à chaque anneau N , de sorte que le critère devient:

$$\nu_{N,P} \cdot \nu_{P,N} \geq 2 \quad (7.7)$$

Mais le critère ci-dessus est encore imparfait. En effet les moyennes $\nu_{N,P}$ et $\nu_{P,N}$ prennent en compte le nombre des anneaux libres ($p = 0$ ou $n = 0$ dans les formules 7.4

⁴Pourtant, ce critère s'avérera exact *en ordre de grandeur* dans le cas envisagé (paragraphe 7.2.5).

et 7.5), qui sont sans intérêt pour le critère puisqu'ils ne constituent pas un maillon d'une chaîne d'anneaux, ni n'en terminent une. Or, au point de gel, l'une au moins des moyennes $\nu_{N,P}$ et $\nu_{P,N}$ est de l'ordre de l'unité (critères 7.6 et 7.7); il est donc plausible que les anneaux libres soient assez nombreux ($W_{N,0}$ et $W_{P,0}$ non négligeables).

Probabilités conditionnelles

Les probabilités et les moyennes à considérer sont donc plutôt les grandeurs *conditionnelles* que nous introduisons à présent. Prenons l'exemple d'un anneau N donné. Il a en moyenne $\nu_{N,P}$ voisins. Sur l'état de liaison de chacun de ses voisins, qui sont des anneaux P , nous savons déjà qu'ils sont liés à ce premier anneau N . Les quantités pertinentes sont donc les probabilités $\tilde{W}_{P,n}$ que chacun de ces anneaux P soit lié à n autres anneaux N , sachant qu'il est déjà lié à celui-ci. Et l'on définit de même le nombre moyen d'autres anneaux N premiers voisins d'un anneau P , sachant qu'il est lié à un anneau N donné:

$$\tilde{\nu}_{P,N} \equiv \sum_n n \cdot \tilde{W}_{P,n} \quad (7.8)$$

On définit symétriquement (dans notre exemple, pour la génération suivante puis pour une génération sur deux) les probabilités $\tilde{W}_{N,p}$ qu'un anneau N , déjà lié à un anneau P donné, soit lié à p autres anneaux P , ainsi que la moyenne:

$$\tilde{\nu}_{N,P} \equiv \sum_p p \cdot \tilde{W}_{N,p} \quad (7.9)$$

Ayant introduit ces moyennes, nous pouvons donner un autre critère simple, très semblable au précédent (équation 7.7), par un raisonnement analogue:

$$\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} \geq 1 \quad (7.10)$$

Ce critère s'avérera exact, même si le raisonnement qui y conduit ne prend en compte que des moyennes. Il est en fait justifié (équation 7.17) par un calcul sur la statistique des arbres, que nous abordons maintenant.

Statistique des arbres

Une méthode plus élaborée permet de prendre en compte toutes les conformations d'arbre (dont quelques-unes sont représentées sur la figure 7.6). Elle est due en particulier à Gordon[124].⁵

Nous définissons maintenant les probabilités suivantes:

- $\omega_{N,l}$ est la probabilité qu'un anneau N donné appartienne à un amas contenant l anneaux des deux espèces, y compris l'anneau N d'origine (voir figure 7.6, diagramme F_0);
- $\tilde{\omega}_{N,l}$ est la probabilité qu'un anneau N , déjà lié à un anneau P donné, appartienne à un amas contenant l anneaux des deux espèces, y compris l'anneau N d'origine, mais sans compter ni le premier anneau P (celui qui serait à gauche sur le diagramme F_1 de la figure 7.6), ni les anneaux des branches issues de cet anneau P ;

⁵Pour cette méthode, voir aussi la référence [11], chapitre 5.

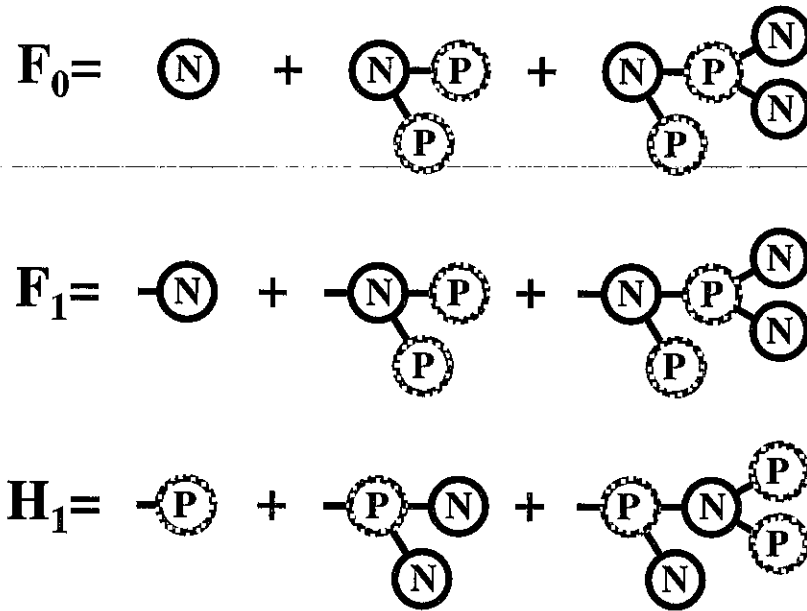


Figure 7.6: Diagrammes en arbre des voisins successifs d'un anneau donné, représentant les fonctions génératrices définies par les relations 7.11 à 7.13.

Figure 7.6: Tree diagrammes of the successive neighbour generations of a given ring. They represent the generating functions defined by relations 7.11 to 7.13.

- $\tilde{\omega}_{P,m}$ est la probabilité correspondante pour un anneau P (voir figure 7.6, diagramme H_1);

Introduisons les fonctions génératrices suivantes pour les probabilités définies ci-dessus, où θ est un paramètre formel:

$$F_0(\theta) \equiv \sum_l \omega_{N,l} \cdot \theta^l \quad (7.11)$$

$$F_1(\theta) \equiv \sum_l \tilde{\omega}_{N,l} \cdot \theta^l \quad (7.12)$$

$$H_1(\theta) \equiv \sum_m \tilde{\omega}_{P,m} \cdot \theta^m \quad (7.13)$$

A partir des diagrammes de la figure 7.6, on se convainc aisément des égalités suivantes, obtenues par identification des monômes en θ dans le développement des expressions considérées. Elles traduisent la décomposition de l'arbre issu d'un anneau donné, en branches issues de ses premiers voisins.

$$F_0(\theta) = \theta \cdot \sum_p W_{N,p} \cdot [H_1(\theta)]^p \quad (7.14)$$

$$F_1(\theta) = \theta \cdot \sum_p \tilde{W}_{N,p} \cdot [H_1(\theta)]^p \quad (7.15)$$

$$H_1(\theta) = \theta \cdot \sum_n \tilde{W}_{P,n} \cdot [F_1(\theta)]^n \quad (7.16)$$

Le premier facteur, θ , correspond à l'anneau considéré; le facteur entre crochets correspond à chacune des p (ou n , selon le cas) branches issues des premiers voisins.

Point de gel

La détermination du point de gel est directement liée à l'étude de ces fonctions $F_0(\theta)$, $F_1(\theta)$ et $H_1(\theta)$. En effet, $F_0(1) = \sum_{l < +\infty} \omega_{N,l}$ est la fraction des anneaux N qui appartiennent à des amas de taille finie. $S_\infty = 1 - F_0(1)$ est donc la fraction des anneaux N appartenant à un amas infini. Cette quantité est non nulle lorsqu'un gel s'est formé. Or, pour $\theta = 1$, les équations 7.14 à 7.16 admettent toujours la solution triviale $F_0(1) = F_1(1) = H_1(1)$. Mais il existe une autre solution, avec $F_0(1)$, $F_1(1)$ et $H_1(1) < 1$, pour certaines valeurs des coefficients \tilde{W} . Etant donnée l'interprétation de la quantité $S_\infty = 1 - F_0(1)$, l'apparition de cette autre solution correspond au point de gel.

Posons $F_1 = 1 - \alpha$ et $H_1 = 1 - \beta$. En remplaçant F_1 et H_1 par ces valeurs dans les équations couplées 7.15 et 7.16, et en conservant les deux premiers ordres en α et en β , nous trouvons les résultats suivants. L'ordre zéro correspond à la solution triviale $F_1 = H_1 = 1$. Le premier ordre (obtenu en faisant tendre α et β vers zéro) fournit le point de gel:

$$\sum_p (p \cdot \tilde{W}_{N,p}) \cdot \sum_n (n \cdot \tilde{W}_{P,n}) = 1 \quad (7.17)$$

Celui-ci est donc bien donné par le critère 7.10 énoncé plus haut. Le deuxième ordre en α et β permet d'obtenir le premier ordre de l'écart au point de gel; on trouve ainsi l'expression de α , de β , puis celle de la fraction S_∞ des anneaux N appartenant au gel (en utilisant l'équation 7.14):

$$\alpha \cong \frac{\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} - 1}{(\tilde{\nu}_{P,N})^2 + \tilde{\nu}_{N,P} \cdot \left(\sum_n \frac{n(n-1)}{2} \cdot \tilde{W}_{P,n} \right)} \quad (7.18)$$

$$\beta \cong \frac{\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} - 1}{(\tilde{\nu}_{N,P})^2 + \tilde{\nu}_{P,N} \cdot \left(\sum_p \frac{p(p-1)}{2} \cdot \tilde{W}_{N,p} \right)} \quad (7.19)$$

$$S_\infty \cong \nu_{N,P} \cdot \beta = \left(\sum_p p \cdot W_{N,p} \right) \cdot \beta \quad (7.20)$$

7.2.3 Statistique des enchevêtrements entre anneaux

Pour évaluer le point de gel, nous avons besoin des probabilités conditionnelles $\tilde{W}_{N,p}$ et $\tilde{W}_{P,n}$ (équation 7.17), ou plus simplement des moyennes $\tilde{\nu}_{N,P}$ et $\tilde{\nu}_{P,N}$ (équations 7.8, 7.9 et 7.10). Ces diverses probabilités concernant le nombre d'anneaux P liés à chaque anneau N , et réciproquement, dépendent bien sûr de manière cruciale des conditions de la formation des anneaux P , par la réaction chimique des extrémités des précurseurs.

Ces précurseurs P , encore linéaires, sont immergés dans un fondu d'anneaux N . Le raisonnement d'Edwards, évoqué au paragraphe 3.2.1, serait ici très difficile de mise en œuvre; on peut néanmoins raisonnablement estimer que l'écrantage des fluctuations de concentration donne lieu, ici aussi, à une *statistique gaussienne des chaînes P*. C'est en tout cas l'hypothèse que nous faisons pour la suite:

$$R_P = aP^{1/2} \quad (7.21)$$

Qu'en est-il, en revanche, des anneaux N en fondu? La statique d'un fondu d'anneaux de haut poids moléculaire est encore l'objet d'un vif débat (dont nous donnons quelques

éléments au paragraphe 7.2.4), même si l'on s'accorde sur le fait que l'exposant de Flory correspondant devrait être intermédiaire entre celui d'un objet branché aléatoire ($\nu = 1/4$) et celui d'une chaîne linéaire en fondu ($\nu = 1/2$).

Pour évaluer les probabilités cherchées, nous nous plaçons dans l'hypothèse simple que les anneaux N sont gaussiens également, d'une taille voisine de:

$$R_N \simeq aN^{1/2} \quad (7.22)$$

Ceci devrait être le cas si leur poids moléculaire n'excède pas trop la masse d'enchevêtrement. Leur conformation ne devrait alors pas être influencée par les molécules environnantes (alors que s'ils sont de grande taille, ils subissent un effet de réseau de la part des molécules voisines, voir paragraphe 7.2.4).

Considérons un anneau N , de grande taille (par rapport aux chaînes P). Les chaînes P susceptibles de se lier à lui après réaction sont celles qui sont suffisamment proches, c'est-à-dire dans un volume Ω , sorte de tube de diamètre environ $R_P = aP^{1/2}$ (taille des chaînes P) autour de l'anneau N (figure 7.7). Pour un anneau N gaussien⁶, le volume Ω s'écrit:

$$\Omega = \frac{N}{P} (aP^{1/2})^3 \quad (7.23)$$

Les chaînes P présentes dans ce volume, et donc susceptibles de se lier à l'anneau N , sont au nombre de:

$$p_{\max} = \Omega \cdot c_P \quad (7.24)$$

où c_P est la concentration en chaînes P , pour laquelle certaines limites ont été précisées plus haut (inégalités 7.1 et 7.3).

Parmi ces p_{\max} chaînes P , il reste à déterminer combien vont *effectivement* se lier à l'anneau N . La statistique de ces enchevêtrements distants est *a priori* ardue. Nous supposons ici que la probabilité de se lier à l'anneau N est *indépendante* pour chacune de ces p_{\max} chaînes P . Cette hypothèse pourrait paraître très simplificatrice, mais il faut garder à l'esprit que les chaînes P ne se recouvrent pas (équation 7.3). Leurs conformations respectives ne sont donc pas directement corrélées.

Dès lors, si l'on appelle f la probabilité que chacune des p_{\max} chaînes P , indépendamment, se lie à l'anneau N (nous évaluons plus bas cette probabilité f), les probabilités $W_{N,p}$ obéissent simplement à une loi binomiale:

$$W_{N,p} = \frac{p_{\max}!}{p!(p_{\max} - p)!} f^p (1 - f)^{p_{\max} - p} \quad (7.25)$$

La probabilité conditionnelle $\tilde{W}_{N,p}$ que l'anneau N , lié déjà à une des chaînes P (disons la première), soit lié à p autres chaînes (parmi les $p_{\max} - 1$ restantes), s'écrit alors de façon similaire:

$$\tilde{W}_{N,p} = \frac{(p_{\max} - 1)!}{p!(p_{\max} - 1 - p)!} f^p (1 - f)^{p_{\max} - 1 - p} \quad (7.26)$$

Réciproquement, une chaîne P ne peut être liée qu'à des anneaux N qui passent par le volume $\omega \cong R_P^3$ qu'elle occupe (figure 7.7). Sous la même hypothèse que les anneaux

⁶A ce stade, il nous suffit en fait qu'à cette échelle de tailles il soit gaussien et ne se recouvre pas lui-même.

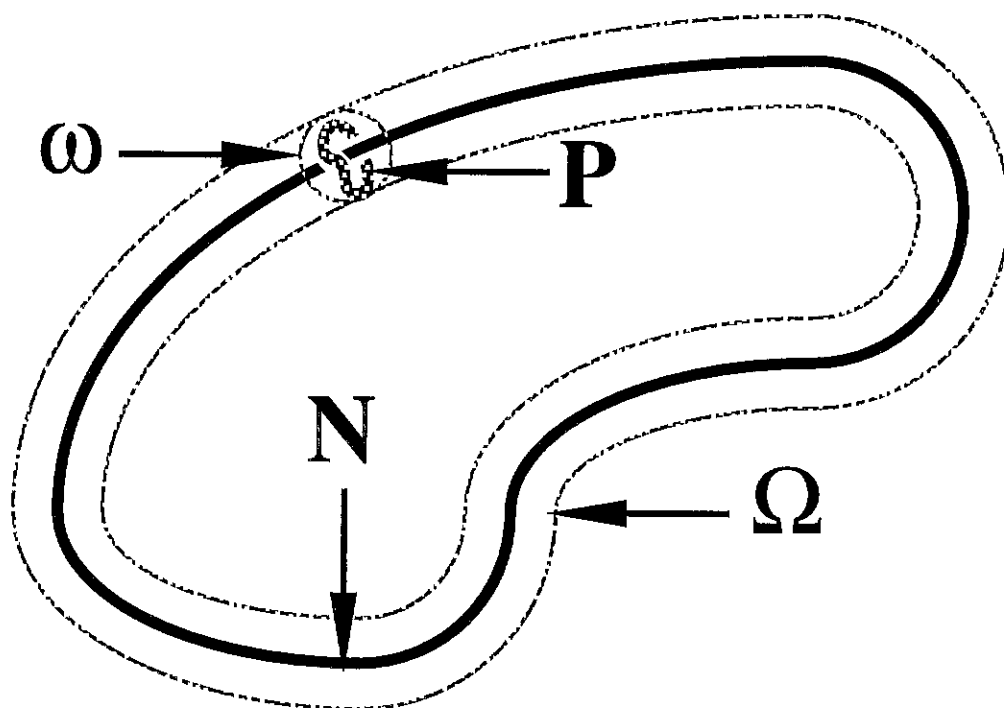


Figure 7.7: Les chaînes P susceptibles de s'enchevêtrer avec l'anneau N sont situées dans un tube Ω autour de l'anneau. Réciproquement, seuls les anneaux N passant par le volume ω de la chaîne P sont susceptibles de s'enchevêtrer avec elle lors de sa réaction de fermeture.

Figure 7.7: Those P chains that may become entangled with ring N are located in a tube Ω around the ring. Conversely, only those N rings that pass through the volume ω of chain P may become entangled with it as it closes.

N , à cette échelle de tailles, sont gaussiens et ne se recouvrent pas, le nombre maximal d'anneaux N susceptibles de se lier à une chaîne P donnée, lors de sa cyclisation, est donc:

$$n_{\max} \cong \frac{\omega}{Pa^3} \cong P^{1/2} \quad (7.27)$$

Cette fois-ci, les probabilités de liaison de la chaîne P avec chacun de ces n_{\max} anneaux N ont bien des chances de ne pas être indépendantes: toutes ces molécules passent par une zone restreinte ω et leurs conformations respectives à cet endroit sont certainement fortement corrélées. Nous faisons cependant cette hypothèse d'indépendance des probabilités de liaison, cette fois-ci par pur souci de simplification⁷. La probabilité que l'anneau P soit lié à l'un quelconque des n_{\max} anneaux N est alors de nouveau le coefficient f introduit plus haut, et l'on a de nouveau une loi binomiale:

$$W_{P,n} = \frac{n_{\max}!}{n!(n_{\max} - n)!} f^n (1 - f)^{n_{\max} - n} \quad (7.28)$$

$$\tilde{W}_{P,n} = \frac{(n_{\max} - 1)!}{n!(n_{\max} - 1 - n)!} f^n (1 - f)^{n_{\max} - 1 - n} \quad (7.29)$$

Il nous reste maintenant à évaluer cette probabilité f qu'un anneau N et une chaîne P susceptibles de se lier lors de la réaction entre les extrémités de la chaîne P , soient effectivement liés (par un enchevêtrement distant, voir paragraphe 3.4.1). De prime abord, il semble que deux brins gaussiens de taille raisonnable aient une probabilité de s'enchevêtrer (enchevêtrement distant) proche de l'unité; c'est ce qui ressort du paragraphe 3.4.1. Ici, le brin P doit constituer un anneau et *faire le tour* du brin N . Celui-ci a une *épaisseur* monomérique, contrairement à l'obstacle ponctuel du paragraphe 3.4.1, sans épaisseur; le brin P est donc comme *étiré* autour d'un cylindre. Il a donc une pénalité entropique d'élasticité, $\Delta F \cong kT \cdot \frac{(2\pi r)^2}{Pa^2}$, où r serait le rayon du cylindre, ici sans doute de l'ordre de quelques monomères. La fraction f des chaînes P qui font le tour du brin N est donc de l'ordre de $f \cong \exp(-\Delta F/kT) = \exp[-\frac{(2\pi r)^2}{Pa^2}]$. Nous notons:

$$f \cong \exp(-\frac{N_0}{P}) \quad (7.30)$$

Le coefficient N_0 , relié au rayon r du cylindre virtuel introduit ci-dessus, est la valeur de P autour de laquelle la probabilité f passe de valeurs très faibles à des valeurs proches de l'unité (figure 7.8). En d'autres termes, N_0 ressemble à un nombre minimal de monomères nécessaires pour faire le tour d'un autre brin; cette quantité est sans doute assez similaire au nombre de monomères nécessaires à la formation d'un noeud serré, soit par exemple une petite quarantaine pour le PE [132]. Notons dès à présent que ce nombre est inférieur à la masse d'enchevêtrement du PE (50 monomères pour M_e , 300 pour M_c).

7.2.4 Statique des anneaux en fondu

La statique d'un anneau N dans un fondu d'anneaux identiques est un problème qui n'est pas encore résolu de manière satisfaisante à l'heure actuelle, même si diverses propositions ont été faites voilà plus de dix ans. Nous donnons ci-dessous un aperçu du débat.

⁷voir cependant la discussion de cette hypothèse au paragraphe 7.2.5

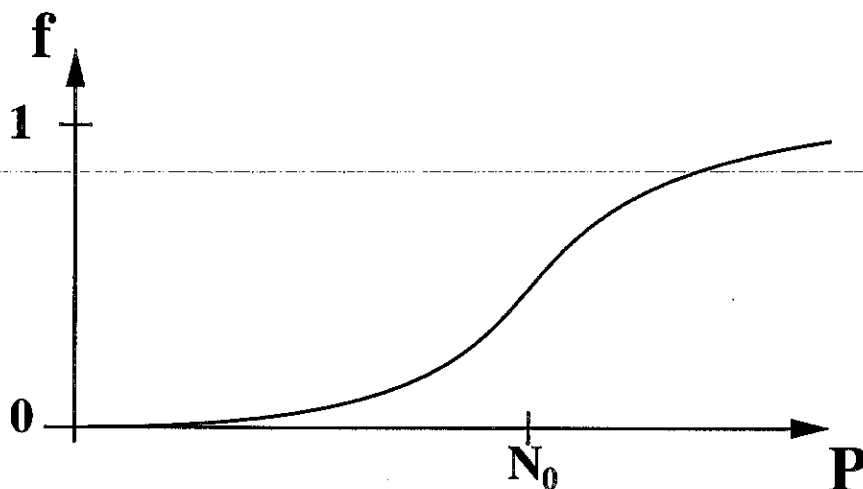


Figure 7.8: Probabilité $f(P)$ d'enchevêtrement distant d'un anneau P et d'un anneau N plus grand, dès lors que l'anneau P et l'anneau N sont suffisamment proches (voir la figure 7.7). Une estimation de f est donnée par l'équation 7.30.

Figure 7.8: Probability $f(P)$ that a P ring and an N ring be entangled, given that both rings are close enough to be entangled (see figure 7.7). An estimation of f is given by equation 7.30.

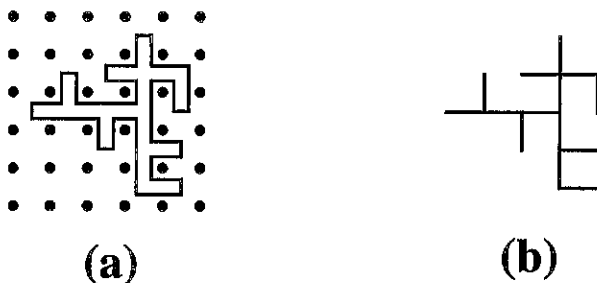


Figure 7.9: Un polymère cyclique dans un réseau permanent (a) prend une conformation similaire à celle d'un polymère branché statistique, souvent appelée "animal sur réseau" (b).

Figure 7.9: A cyclic polymer in a permanent network (a) adopts a conformation similar to that of a statistically branched polymer, known as a "lattice animal" (b).

Un consensus est atteint sur la statique d'un anneau dans un réseau permanent (gel): nous commençons par une brève description de ce problème. Dans un réseau d'obstacles, un polymère cyclique (non enchevêtré avec le réseau, au sens des enchevêtrements distants, paragraphe 3.4.1) prend une conformation en arbre [125], similaire à celle d'un polymère branché statistique (figure 7.9). Depuis les travaux de Zimm et Stockmayer en 1949 [133], on connaît la structure d'un tel polymère branché statistique. En particulier, son rayon de giration est proportionnel à $N^{1/4}$, en l'absence d'effets de volume exclu:

$$R \cong aN_e^{1/2} \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1/4} \cong aN_e^{1/4} N^{1/4} \quad (7.31)$$

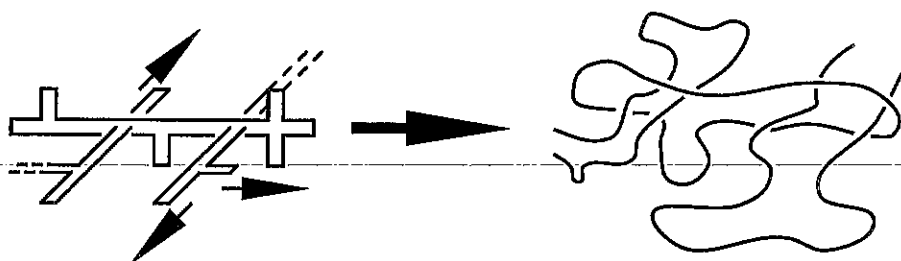


Figure 7.10: Pour un anneau dans un fondu, une conformation en arbre est instable car d'autres brins s'immiscent et tendent à gonfler la conformation.

Figure 7.10: A tree-like conformation of a ring in a melt is unstable: other strands intrude and tend to make the conformation swell.

dans le cas où la maille du réseau a la dimension du tube d'Edwards. Mais dans un réseau permanent, la présence de l'anneau induit une légère déformation du réseau et donc un coût élastique: il y a un effet de volume exclu à grande distance [128]. Il s'ensuit un gonflement de l'objet, calculé par Parisi et Sourlas [126] et par Daoud et Joanny [127]:

$$R \propto N^{1/2} \quad (7.32)$$

La statique d'un anneau dans un fondu d'anneaux identiques, en revanche, est mal connue. Dans une première approche, on peut supposer que pour chaque anneau, l'effet des autres anneaux est identique à celui d'un réseau, mais sans volume exclu: le réseau des autres anneaux est capable d'équilibrer les fluctuations de concentration par migration des molécules et ne donne donc pas lieu à une énergie élastique de déformation. Cet argument conduit à $R \propto N^{1/4}$ (équation 7.31). C'est celui de Khokhlov et Nechaev en 1985 [125] et ils en déduisent que $R \cong aN^{1/3}$ puisque la dimension fractale de l'objet ne saurait excéder la dimension de l'espace ($d = 3$) à cause de l'encombrement stérique. Notons que ce dernier argument ne vaut en fait ici que pour de très hauts poids moléculaires ($N > N_e^3$), pour lesquels le rayon donné par l'équation 7.31 violerait effectivement les contraintes stériques (qui imposent la condition $R \geq aN^{1/3}$).

Certes, les anneaux exercent des contraintes topologiques mutuelles du fait que, non enchevêtrés au départ, ils demeurent non enchevêtrés, et l'on s'attend à un rayon de giration sensiblement diminué par rapport à celui d'une chaîne linéaire de même masse ($R \cong aN^{1/2}$). Mais le mouvement des autres anneaux implique qu'une conformation arborescente (figure 7.9) n'est pas stable car d'autres brins vont s'immiscer (figure 7.10) et produire un gonflement de la conformation. Le rayon de giration réel est donc sans doute intermédiaire entre celui de l'animal (équation 7.31) et celui de la chaîne gaussienne. En 1986, Cates et Deutsch ont présenté (comme conjecturale) une approche [129] où ils prennent en compte deux effets antagonistes; ils écrivent une énergie libre:

$$\frac{F}{kT} \cong \frac{Na^2}{R^2} + \frac{R^3}{Na^3} \quad (7.33)$$

Le premier terme est une énergie de confinement du polymère (voir au paragraphe 3.1.3 l'équation 3.47) et le second terme est censé rendre compte des interactions topologiques

répulsives entre anneaux: il correspond à une pénalité d'environ kT pour chaque paire d'anneaux qui se recouvrent (R^3/Na^3 est le nombre moyen d'anneaux qui traversent le volume de l'anneau considéré). Ils obtiennent ainsi un rayon de giration

$$R \cong aN^{2/5} \quad (7.34)$$

de l'anneau en fondu, intermédiaire entre le cas gaussien et le cas dense.

7.2.5 Point de gel

Nous sommes à présent en mesure d'évaluer le point de gel, dans le cadre des hypothèses faites. Nous les rappelons brièvement:

1. conformation gaussienne des anneaux N ;
2. conformation gaussienne des précurseurs P avant fermeture;
3. indépendance des probabilités de liaison entre les P et un N donné;
4. indépendance des probabilités de liaison entre les N et un P donné;
5. expression 7.30 pour la probabilité f .

La première hypothèse impose, comme nous l'avons vu plus haut, de prendre des anneaux N pas trop grands (cf. paragraphe 7.2.4).

Les hypothèses 2 et 3 ont été justifiées au paragraphe 7.2.3.

L'hypothèse 4 est plus difficile à justifier, comme il a été dit plus haut; mais on peut arguer du fait qu'une expression approchée de l'équation 7.28, $W_{P,n} = f^n \cdot [n_{\max}!]/[n!(n_{\max} - n)!]$, s'obtiendrait à partir du raisonnement menant à $f \cong \exp(-N_0/P)$ (équation 7.30), en considérant un cylindre dont la section a été augmentée d'un facteur n .

Enfin, pour n'être pas véritablement justifiée, l'hypothèse 5 est confortée par la forte ressemblance de la fonction $f(P)$ (équation 7.30 et figure 7.8) et de la courbe relative aux expériences de piégeage d'anneaux dans un gel en formation, menées par Clarson, Mark et Semlyen [134].

Le point de gel (critère 7.10) s'écrit maintenant, compte tenu des équations 7.8, 7.9, 7.27, 7.29 et 7.30:

$$\tilde{v}_{N,P} \cdot \tilde{v}_{P,N} = (p_{\max} - 1)(n_{\max} - 1) \cong P^{1/2}(P^{1/2}Nc_P a^3 - 1) \exp[-2N_0/P] \geq 1 \quad (7.35)$$

On retiendra que pour $P > N_0$, le critère s'écrit:

$$c_P \geq c_P^c = \frac{1}{NP^{1/2}a^3} \quad (7.36)$$

Si $\phi = Pa^3c_P$ est la fraction volumique des chaînes P introduites, on a donc finalement les conditions:

$$\phi_c = \frac{P^{1/2}}{N} \exp[2N_0/P] \leq \phi \leq \phi^* = P^{-1/2} \quad (7.37)$$

où la première inégalité provient du critère 7.35 de point de gel et où la seconde inégalité nous assure que les chaînes P ne réagissent pas entre elles (équation 7.3). Cette double

inégalité laisse a priori une faible latitude pour le choix des paramètres, si l'on se restreint à des anneaux N non sensibles à l'effet de réseau ($N \leq N_e$).

En prenant $N_0 \approx N_e \approx 300$ (valeurs réalistes pour le polystyrène par exemple), on peut choisir $N = 300$ (limite admissible pour éviter l'effet de réseau) et $P = 100$. La valeur $\phi_c \approx 0.07$ du point de gel, donnée par l'équation 7.37 ci-dessus, est inférieure à la concentration de recouvrement des chaînes P , $\phi^* \approx 0.1$. L'expérience apparaît donc ainsi comme marginalement réalisable.

Cependant, comme il vient d'être dit, le principe du calcul présenté ici s'appliquerait à des anneaux de plus grande taille, dont la statistique s'écarterait sans doute notablement d'une statistique gaussienne (paragraphe 7.2.5); seule l'expression des quantités p_{\max} et n_{\max} (équations 7.24 et 7.27) devrait alors être révisée. Signalons également que la construction du gel pourrait également s'effectuer en présence de solvant. Une large gamme des paramètres s'offre donc pour la préparation d'un tel gel, même si l'évaluation explicite du point de gel qui précède n'a été menée que dans un cadre assez restreint.

7.3 Remarques et conclusions

Au terme de cette étude sur la faisabilité d'un gel olympique, nous apportons, dans les paragraphes qui suivent, quelques nuances et perspectives:

- La méthode de calcul utilisée sous-estime légèrement le point de gel (paragraphe 7.3.1).
- On peut utiliser de grands anneaux N pour la synthèse d'un gel olympique. En revanche, l'usage de précurseurs P de grande taille risquerait d'introduire des effets parasites (paragraphe 7.3.2).
- Il est probable qu'un gel olympique, du moins s'il n'est pas trop éloigné du point de gel, ait des propriétés élastiques légèrement différentes de celles d'un gel classique (paragraphe 7.3.3).

7.3.1 Remarques sur la méthode de calcul sur des arbres

Le problème le plus général, abordé par la méthode de Gordon (paragraphe 7.2.2), fournit un critère de gélification (équation 7.10) et une évaluation de l'importance de l'amas infini (équation 7.20). Notons que dans ce cas, l'arbre des anneaux se construit pas à pas: le nombre de branches partant de chaque noeud (anneau) a une distribution statistique, mais n'est pas déterminé à l'avance (figure 7.11a). Dans le cas particulier que nous avons traité ici (paragraphe 7.2.3), les probabilités indépendantes et le nombre maximal (p_{\max} ou n_{\max} , équations 7.24 et 7.27) de voisins sur l'arbre, mènent à des lois binomiales (équations 7.25, 7.26, 7.28 et 7.29). Nous pouvons donc tracer un arbre (figure 7.11b) représentant non pas les voisins effectifs de chaque anneau (ceux auxquels il est lié), mais les voisins possibles (au nombre de p_{\max} ou n_{\max} selon le cas). La réalité de la liaison est alors indiquée par la présence d'un lien selon une branche de l'arbre. Il s'agit d'un arbre de Cayleigh particulier: il comporte deux types de sommets, avec p_{\max} ou n_{\max} branches

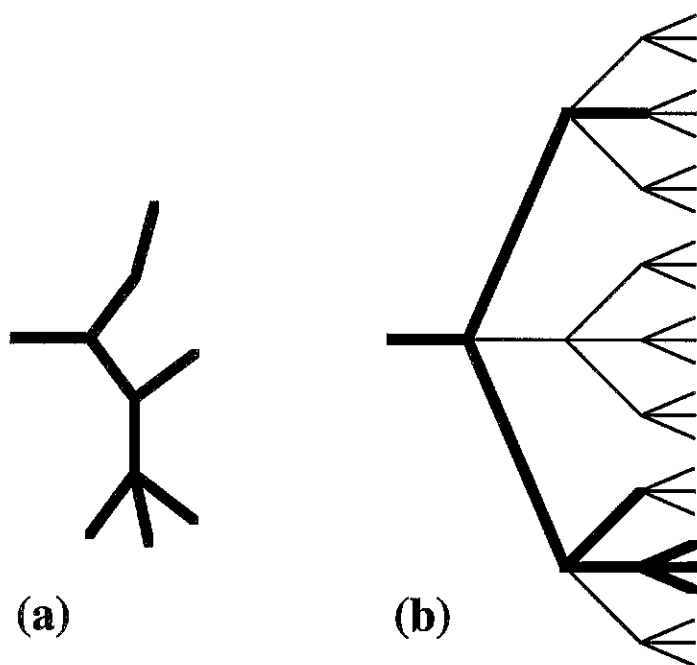


Figure 7.11: La construction d'un arbre infini avec des probabilités bien définies à chaque étape (a) est équivalente, dans notre cas des probabilités indépendantes et des lois binomiales, à la percolation sur un arbre de Cayleigh (b).

Figure 7.11: The progressive construction of an infinite tree with well-defined probabilities at each stage (a) is equivalent, in our case of independent probabilities and binomial laws, to a percolation problem on a Cayleigh tree (b).

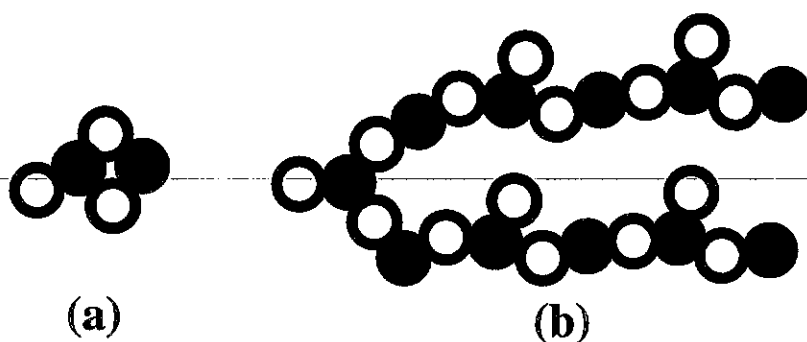


Figure 7.12: Certaines configurations réelles d'amas comportent des boucles (a); la technique des arbres les assimile à tort à des amas infinis (b).

Figure 7.12: Some real cluster configurations include loops (a). The tree method treats them wrongly as infinite clusters (b).

selon la génération. Le problème est alors équivalent à une percolation de liens sur cet arbre: la probabilité de présence d'un lien est la quantité f (équation 7.30).

Notons enfin que l'approche en arbre traite certaines configurations réelles comportant des boucles (figure 7.12a) comme des configurations avec un nombre infini d'anneaux (figure 7.12b). Ainsi, cette approche surestime légèrement la probabilité d'apparition d'un amas infini; nous retiendrons donc que cette approche sous-estime légèrement le seuil de gélification.

7.3.2 Cas de chaînes P longues

Si l'on s'affranchit du cadre restreint des calculs présentés ici, on peut prendre des anneaux N assez grands. Il est alors possible de choisir des chaînes P plus longues. Celles-ci peuvent alors subir l'effet de réseau des anneaux environnants ($P > N_e$). Leur mouvement, essentiellement de reptation, est alors considérablement ralenti. D'une part, la réaction de fermeture des chaînes P étant ralentie, il devient sans doute difficile de supposer, comme nous l'avons fait, que toutes les réactions ont lieu simultanément; d'autre part, la reptation risque de favoriser les réactions inter-chaînes (paragraphe 7.1.2) même en-deçà de la concentration de recouvrement.

L'étude détaillée de ces effets ne trouverait pas sa place ici, puisque la statique des grands anneaux N est mal connue (paragraphe 7.2.4) et que ce cas n'a donc pas été traité quantitativement. Néanmoins, on s'affranchit de ces limitations en se restreignant à des chaînes P pas beaucoup plus longues que la masse d'enchevêtrement, N_e , ce qui laisse une grande liberté si l'on a pu synthétiser de grands anneaux N .

7.3.3 Des propriétés élastiques spécifiques?

Clarson, Mark et Semlyen ont étudié le piégeage d'anneaux (préalablement préparés) par un gel en cours de formation, mais personne, à notre connaissance, n'a tenté de réaliser un "gel olympique" tel que celui décrit ici. Il peut être intéressant de noter qu'un tel gel pourrait cependant avoir des propriétés élastiques assez particulières.

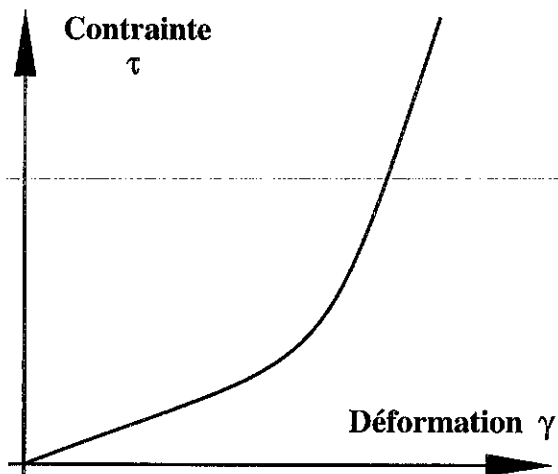


Figure 7.13: Comportement élastique putatif d'un gel olympique sous déformation: le module élastique (pente de la courbe) deviendrait plus important au-delà d'une certaine déformation.

Figure 7.13: Possible behaviour of an olympic gel under deformation: the elastic modulus (curve slope) should become more important beyond some deformation threshold.

On peut en effet imaginer que le *module élastique statique du gel augmente avec la déformation*, et ceci d'autant plus qu'il a été synthétisé près du point de gel. En effet, de nombreux anneaux sont alors non liés. Ils ont alors pu être retirés du gel par lavage (comme celles d'un gel classique peu réticulé, dont de nombreuses chaînes se sont extraites après la synthèse). A l'état sec, les molécules du gel sont alors très peu contraintes. En effet, la réticulation est ici assurée par des *enchevêtrements distants*, qui laissent aux chaînes une certaine liberté, en particulier celle de coulisser, lorsque le gel est au repos ou peu sollicité. Sous plus forte contrainte, les enchevêtrements distants viennent en quelque sorte en butée; ils se comportent alors comme des points de réticulation classiques et l'on s'attend à avoir un comportement de gel classique. On s'attend donc à un module élastique faible aux petites déformations, contrairement au cas d'un gel classique (figure 7.13).

Les présentes considérations sont très spéculatives à ce stade, mais pourraient motiver de plus amples recherches théoriques et surtout expérimentales.