

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 4

Artikel: Elasticité et rupture des caoutchoucs
Autor: Wyk, A.J.A. van der
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738831>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Les « washing out » ont été faits avec une quantité d'acide oléique égale à la quantité d'acides gras liquides qui se trouvait dans le mélange initial. La radioactivité entraînée avec les savons solubles est cependant deux fois plus faible que dans la première séparation. Les savons de Pb non saturés de la souris ont donc un pouvoir dissolvant bien supérieur à celui de l'oléate de Pb. Les chiffres que nous avons obtenus ne peuvent être utilisés pour corriger les résultats d'une séparation d'acides gras que si les conditions de l'expérience sont rigoureusement les mêmes.

BIBLIOGRAPHIE

1. BOLDINGH, J., in *Biochemical Problems of Lipids*. Colloque intern. sur les problèmes biochimiques des lipides, Bruxelles, 11-13 juin 1953; éd. Paleis der Academien, Brussel, 1955, p. 64.
2. SAVARY, P. et P. DESNUELLE, *Bull. Soc. chim. biol.*, 20, 939 (1953).
3. BERGSTRÖM, J. et K. PÄÄBO, *Acta chem. scand.*, 8, 1486 (1954).
4. SINCLAIR, R. G., *J. biol. Chem.*, 134, 71 (1940).

*Université de Genève.
Institut de Chimie physiologique.*

A. J. A. van der Wyk. — *Elasticité et rupture des caoutchoucs.*

L'analyse thermodynamique du comportement des caoutchoucs à l'étirage a montré que la force élastique a son origine principale dans les variations de l'entropie qui diminue lorsqu'on étire ou comprime un échantillon, et augmente si celui-ci revient à sa longueur primitive. Des expériences ont montré que l'énergie ne varie que peu, sauf pour des déformations faibles, ou des étirages très forts. Ces faits d'un ordre plutôt qualitatif, ont été établis aux environs de 1935; ils sont valables pour toutes sortes de caoutchoucs souples, substances que l'on désigne actuellement par le terme « élastomères » (contraction de « elastic polymers »). Nous dirons caoutchoucs.

Depuis le siècle que les caoutchoucs sont en usage, des dizaines de milliers d'expériences ont été faites pour connaître

la courbe de traction, c'est-à-dire la courbe qui représente la force élastique en fonction de la longueur. Deux constatations peuvent être faites:

- 1° Toutes les courbes de traction se ressemblent, quel que soit le caoutchouc souple, et quelle que soit la température, si celle-ci reste dans l'intervalle où le caoutchouc est souple;
- 2° A ma connaissance, on n'a pas réussi à trouver d'expression analytique adéquate qui représente d'une manière convenable la courbe de traction dans un intervalle d'allongements comparable à la déformabilité du caoutchouc, qui en constitue précisément la caractéristique la plus importante. Ce dernier fait a une portée plus générale: il paraît plus utile de baser l'étude de la mécanique déformatoire sur l'étude des objets les plus déformables et non pas sur celle des objets dont la possibilité de déformation est très restreinte.

Il y a quelques années j'ai déduit de certaines analogies que la fonction suivante avait des chances de représenter la courbe de traction et de compression unidirectionnelle:

$$K = \frac{C S_0}{l_2 - l_1} \frac{l - 1}{(l_2 - l)(l - l_1)} \quad (1)$$

où K est la force ($K \leq 0$) appliquée à un échantillon de section initiale S_0 (de forme quelconque); C est une constante et l est le rapport de la longueur actuelle, L , sous la force K , à celle L_0 en l'absence de cette force; les paramètres l_2 et l_1 sont les longueurs relatives extrêmes, respectivement à l'élongation et à la compression unidirectionnelle. Les seules conditions imposées à ces paramètres sont donc:

$$0 \leq l_1 \leq 1 ; \quad 1 \leq l_2 \leq \infty \quad (2a, b)$$

Il n'est pas très remarquable qu'on arrive à représenter une courbe aussi simple par une équation à trois paramètres C, l_1, l_2 , mais le fait qu'expérimentalement on trouve toujours l_1 très inférieur à 1 et l_2 entre 8 et 9 (ce qui correspond bien aux valeurs expérimentales), semblait encourageant.

La fonction (1) a plusieurs propriétés intéressantes dont on ne relèvera ici qu'une seule. Lorsque l'on calcule les abscisses, l_i , du point d'inflexion à partir des valeurs expérimentales l_1 et l_2 , on arrive à une expression du troisième degré dont il est facile de montrer qu'elle n'a qu'une seule racine réelle. Mais lorsque l'on calcule l_1 et l_2 à partir de l_i on arrive à une équation du second degré qui a deux racines réelles et qui toutes les deux peuvent être positives. Quoique l'une des deux satisfasse seule l'expérience, la signification physique de l'autre reste inexplicable.

Voici comment on peut lever cette dualité. Il semble naturel de chercher une relation entre l_1 et l_2 : s'il n'est pas possible d'allonger un objet en caoutchouc autant que l'on veut ($l_2 = 8$ à 9), il est raisonnable de s'attendre à ce qu'on ne puisse pas non plus l'aplatir indéfiniment. On constate alors qu'il est possible de formuler cette relation entre l_1 et l_2 de telle façon que l'équation du second degré n'a qu'une seule racine. La relation cherchée est très simple:

$$8 l_1 = 9 - l_2 . \quad (3)$$

Comme, nécessairement, $l_1 \geq 0$, cela fournit $l_2 \leq 9$ qui remplace la condition (2b). Ce résultat est très satisfaisant pour deux raisons bien distinctes:

- 1° On n'a jamais trouvé un caoutchouc qui permet un étirage élastique au-delà de neuf fois;
- 2° On peut écrire l'équation (1) avec deux paramètres seulement, C et l_2 par exemple ou, ce qui est théoriquement encore plus satisfaisant, avec C et l_i , l'abscisse du point d'inflexion de la courbe de traction. On a, en effet:

$$4 l_i = 3 + l_2 .$$

Le dernier résultat est important car la mesure de l_1 et l_2 comporte toujours une certaine extrapolation: il est impossible de préciser la longueur au moment de la rupture; tandis que la détermination du point d'inflexion dépend, en principe, uniquement de l'habileté expérimentale.

Il est relativement aisé de trouver un mécanisme moléculaire qui explique la condition formelle $l_2 \leq 9$; il se trouve que ce même mécanisme explique également l'étirage à froid des polyesters et polyamides non élastiques. A son tour, ce mécanisme permet l'évaluation du paramètre C. On trouve:

$$C = \frac{n + 1}{M} \rho_0 RT$$

où ρ_0 est la densité à l'état non déformé, M, le poids moléculaire du monomère, n est le nombre des liaisons simples à l'intérieur de celui-ci dans la direction de la chaîne principale; R et T ont leur signification habituelle.

En substituant l'expression ci-dessus dans celle de la courbe de traction on obtient une expression à *un seul* paramètre, l'extensibilité l_2 , par exemple. Comme ce dernier est borné, on peut écrire une équation limite pour un caoutchouc « idéalement souple » en remplaçant par la limite 9 le paramètre l_2 . La courbe de traction d'un caoutchouc « idéalement souple » ne contient donc *aucun* paramètre fixé par les propriétés élastiques et dépend uniquement de grandeurs déterminées par sa constitution ou sa densité.

La comparaison des résultats théoriques calculés pour une dizaine de caoutchoucs de constitutions très différentes et la mesure expérimentale est pour le moins très satisfaisante; elle est même excellente là où les mesures ont été faites avec le plus de précision.

Finalement il est possible de montrer que la théorie est « self-consistent ».

On peut prouver que la courbe de traction représente, à des termes négligeables près, l'équation d'état dans le sens de la thermodynamique. Dès lors il est aisé de calculer toutes les fonctions thermodynamiques à partir de l'équation d'état. Si cette dernière expression est conforme à l'expérience, les fonctions que l'on en déduit le seront nécessairement aussi. C'est bien ce que l'expérience a confirmé dans tout le domaine accessible à la mesure directe. Les calculs sont particulièrement aisés pour des caoutchoucs « idéalement souples », mais avec un peu plus de labeur encore parfaitement faisables pour

des cas moins simples; nous nous limiterons ici aux premiers cas.

Il serait intéressant de pouvoir étendre la vérification à un domaine qui n'est plus accessible à la technique expérimentale habituelle, celui des très grandes déformations, où la rupture fréquente des échantillons empêche pratiquement la mesure précise.

Si l'équation d'état proposée reste valable près de la limite d'extensibilité, la situation théorique est la suivante:

L'énergie libre croît continuellement et de plus en plus rapidement avec l'allongement, suivie dans son accroissement par l'énergie interne dont la pente devient très raide à partir d'une longueur relative d'environ 8. Un échantillon de caoutchouc souple ainsi étiré possède donc à la fois une grande énergie libre et une grande énergie interne: ce sont les caractéristiques d'un état métastable, comme celui d'un explosif.

L'allure de la chaleur spécifique est très particulière. D'abord pratiquement indépendante de l'allongement, elle passe par un maximum très peu important pour diminuer ensuite avec une rapidité croissante; à une longueur d'environ 8,97 elle s'annule pour devenir ensuite négative.

Si donc l'équation d'état proposée est encore valable dans ce domaine extrême, il faut s'attendre à ce que la chaleur spécifique, juste avant la rupture, devienne très petite. Une conséquence nécessaire est que des fluctuations locales de la température dans l'échantillon deviennent importantes.

Nous sommes donc en présence d'un « explosif », à fortes fluctuations locales de la température; rien d'étonnant que l'explosion survienne. La rupture du caoutchouc a donc le caractère d'une explosion.

D'autres considérations, qui ne peuvent trouver place dans ce court et incomplet résumé, ont conduit à l'hypothèse qu'une situation analogue se présente également avec des substances d'autre nature. Les expériences obligeamment exécutées à ma demande par M. C. Wakker et M. M. Studer ont prouvé que tel est le cas. Si l'on submerge l'échantillon pendant l'essai d'étirage dans un liquide chimiquement inactif, on atténue d'autant mieux les fluctuations locales de la température que

l'échantillon est plus mince: l'explosion est ainsi rendue plus difficile, la rupture se fait plus difficilement, c'est-à-dire à une longueur plus grande, ou (ce qui est plus facile à mesurer) à une force de traction plus élevée. Les expériences de M. Wakker ont montré qu'un fil de platine possède une résistance à la traction significativement plus élevée dans l'eau que dans l'air. M. Studer a pu prouver que les fils de soie viscosse ou de nylon sont plus résistants sous le mercure que dans l'air et cela d'autant plus que les brins sont plus fins. Il semble donc que la présente théorie pourra être étendue à d'autres substances que les caoutchoucs; d'autres données obtenues de façon différente, et que nous ne pouvons mentionner ici, indiquent la même possibilité.

Le présent travail, qui s'est poursuivi pendant plusieurs années, a été soutenu par un don important du B.F. Goodrich Research Institute à Brecksville (Ohio), U.S.A.

Genève, le 6 novembre 1958.

*Université de Genève.
Laboratoire de Chimie organique.*

Clément Fleury. — *Utilisation du « signe de la trachée » pour l'appréciation de l'effet de médicaments sédatifs de la toux.*

Summary. — The "tracheal sign" has been observed in children suffering from tracheo-bronchial tree irritation. Similarly, pressure at the manubrial level of the trachea in the guinea-pig produces a reflex cough which seems to afford a possibility of experimentation with drugs designed to reduce or suppress the cough reflex.

Nous appelons «signe de la trachée» la toux réflexe obtenue par une pression extérieure sur la trachée au niveau du creux sus-sternal.

Cette toux se manifeste plus aisément dans certains cas d'irritation de l'arbre trachéo-bronchique (bronchite, trachéite), par exemple, ainsi que nous avons pu l'observer chez de jeunes enfants pendant nos stages cliniques.

Nous avons jugé utile de rechercher ce «signe de la trachée» chez le cobaye, au cours d'expériences actuelles sur des médicaments sédatifs de la toux.