

## 202. Variation de la chaleur spécifique du caoutchouc en fonction de l'allongement<sup>1)</sup>

par A. R. Mayor et C.-G. Boissonnas.

(29 VII 48)

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la variation de la chaleur spécifique du caoutchouc en fonction de la température (*Leblanc et Kroger*<sup>2)</sup>, *Ruhemann et Simon*<sup>3)</sup>, *Bekkedahl et Matheson*<sup>4)</sup>); le phénomène de la « cristallisation » permet d'expliquer les anomalies révélées par ces recherches. Mais l'étude des transformations énergétiques qui accompagnent l'allongement d'un échantillon de caoutchouc nécessite en outre la connaissance de la variation de la chaleur spécifique en fonction de l'allongement. Les premiers résultats obtenus dans cette direction par *Ornstein, Wouda et Eymers*<sup>5)</sup> sont surprenants. La chaleur spécifique diminue de 35 % lorsque l'échantillon de caoutchouc vulcanisé est allongé de 100 %, puis augmente pour prendre vers 200 % une valeur identique à celle mesurée sous un allongement nul (voir fig. 1). Il est vrai qu'il s'agit là d'une chaleur spécifique moyenne sur un intervalle de température de 60°: toute transformation structurale qui peut avoir lieu au cours du passage brusque de 80° à 20° sera nécessairement accompagnée d'un effet thermique qui se manifestera dans la valeur mesurée de la chaleur spécifique.

Avec un dispositif permettant de mesurer la chaleur spécifique vraie à la température ordinaire, *Boissonnas*<sup>6)</sup> a répété ces mesures et obtenu des résultats différents. Pour un échantillon de caoutchouc non vulcanisé, la chaleur spécifique ne varie pas de plus de 3 % entre 0 et 200 % d'allongement; pour un échantillon de caoutchouc vulcanisé, elle varie de 10 % entre 0 et 400 % en augmentant avec l'élongation croissante (voir fig. 1). La faible sensibilité de l'appareil ne permet pas de préciser l'allure exacte de cette variation.

L'étude théorique de la variation de la chaleur spécifique du caoutchouc en fonction de l'élongation a été faite en premier lieu par *Vogt*<sup>7)</sup>. Le raisonnement thermodynamique montre que la chaleur spécifique du caoutchouc étiré doit être indépendante de l'allongement, à condition que la tension à longueur constante varie linéairement avec

<sup>1)</sup> Voir communication provisoire, *Exper.* **3**, 26 (1947).

<sup>2)</sup> *M. Leblanc et M. Kroger*, *Z. El. Ch.* **34**, 241 (1928).

<sup>3)</sup> *M. Ruhemann et F. Simon*, *Z. physikal. Ch.* **138 B**, 1 (1928).

<sup>4)</sup> *N. Bekkedahl et H. Matheson*, *Bur. Stand. J. Res.* **15**, 503 (1935).

<sup>5)</sup> *L. S. Ornstein, J. Wouda et J. Eymers*, *Proc. Akad. Amsterdam* **33**, 273 (1930).

<sup>6)</sup> *C. G. Boissonnas*, *Ind. Eng. Chem.* **31**, 761 (1939).

<sup>7)</sup> *W. W. Vogt* in: *The Chemistry and Technology of Rubber*, p. 375. *Reinhold Publ. N.-Y.* (1937).

la température (effet *Joule*<sup>1)</sup> indépendant de la température). Si cette condition n'est pas remplie, la chaleur spécifique doit augmenter, si l'effet *Joule* diminue lorsque la température croît. *Hamill, Mrowca et Anthony*<sup>2)</sup>, reprenant le raisonnement de *Vogt*<sup>3)</sup>, ont montré que, théoriquement, la formation d'une seconde phase dans le caoutchouc s'accompagnera d'une variation de la chaleur spécifique.

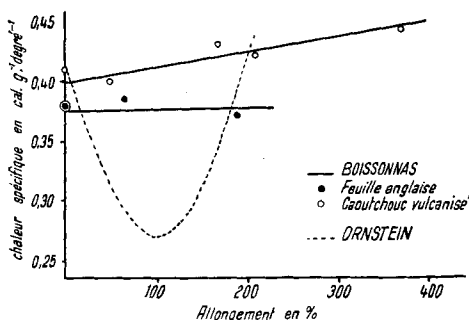


Fig. 1.

Comme il n'existe aucune vérification expérimentale complète de la théorie de *Vogt*, il nous a paru intéressant de la faire, en prenant le travail de *Boissonnas* comme base. Nous avons cherché d'une part à améliorer la sensibilité de l'appareil, d'autre part à mesurer simultanément, pour les échantillons de caoutchouc étudiés, la variation de la tension, à longueur constante, en fonction de la température.

## Partie expérimentale.

### Introduction.

Nous avons été amenés à apporter au calorimètre et à la méthode citée<sup>4)</sup> de nombreuses modifications. Nous avons remplacé le cylindre de cuivre par un cylindre de Del-lite<sup>5)</sup> dont la résistance mécanique est excellente et qui forme avec le caoutchouc une masse thermiquement homogène. Au couple thermo-électrique, nous avons substitué un thermomètre à résistance de platine qui donne une meilleure température moyenne de la masse. En outre, nous avons utilisé un fil de caoutchouc à section carrée (4 mm<sup>2</sup> env.) ou un faisceau de fils plus fins (6—7 brins de 0,5 mm<sup>2</sup> de section) au lieu d'une bande de plus grande section. Enfin nous avons choisi un intervalle de température de 1° pour l'échauffement, au lieu d'une élévation de température plus faible de l'ordre de 0,01°.

En résumé, notre appareil comprend un cylindre de Dellite sur lequel sont enroulés un fil de platine (pour le thermomètre à résistance)

<sup>1)</sup> L'effet *Joule* désigne en général l'effet thermique accompagnant la déformation (échauffement lors de l'allongement, refroidissement à la rétraction). Mais ce terme désigne aussi la conséquence de cet effet thermique, c'est-à-dire la variation de la tension à longueur constante (ou de la longueur à tension constante) lorsque le caoutchouc allongé est chauffé ou refroidi. Les publications américaines appellent «*Joule heat effect*» ou «*heat effect*» le premier phénomène et «*Joule effect*» le second<sup>1)</sup>. Nous nous sommes conformés à cet usage.

<sup>2)</sup> *W. H. Hamill, B. A. Mrowca et R. L. Anthony*, Ind. Eng. Chem. **38**, 106 (1946).

<sup>3)</sup> *W. W. Vogt* in: The Chemistry and Technology of Rubber, p. 375. Reinhold Publ. N.-Y. (1937).

<sup>4)</sup> *C. G. Boissonnas*, Ind. Eng. Chem. **31**, 761 (1939).

<sup>5)</sup> Papier bakélite, Fabrique Suisse d'Isolants, Bretonbac.

et un fil de constantan (corps de chauffe). Un fil de caoutchouc de section carrée est bobiné sur ce cylindre à une elongation déterminée. Le tout est suspendu dans un récipient dans lequel on fait le vide et l'ensemble est plongé dans un thermostat.

Précisons dès maintenant que nous nous sommes efforcés d'obtenir un appareil qui donne surtout des valeurs relatives correctes de la chaleur spécifique. Signalons cependant que les résultats obtenus pour le caoutchouc brut coïncident avec ceux de *Bekkedahl* et *Matheson*<sup>1)</sup> et ceux de *Hamill*, *Mrowca* et *Anthony*<sup>2)</sup> ( $0,452 \text{ cal. gr}^{-1} \text{ degré}^{-1}$  à  $25^{\circ}$ ).

### Description des appareils.

#### Calorimètre

L'équipage du calorimètre (fig. 2) est formé d'un cylindre de Dellite (diamètre intérieur 15 mm., épaisseur 0,4 mm., longueur 92 mm.) sur lequel sont enroulées deux doubles hélices (9 tours env.) de fils de  $\varnothing$  0,15 mm.: l'un de platine physiquement pur (résistance  $7 \Omega$ ) pour le thermomètre à résistance et l'autre de constantan émaillé (résistance  $26,65 \Omega$ ) servant de corps de chauffe.

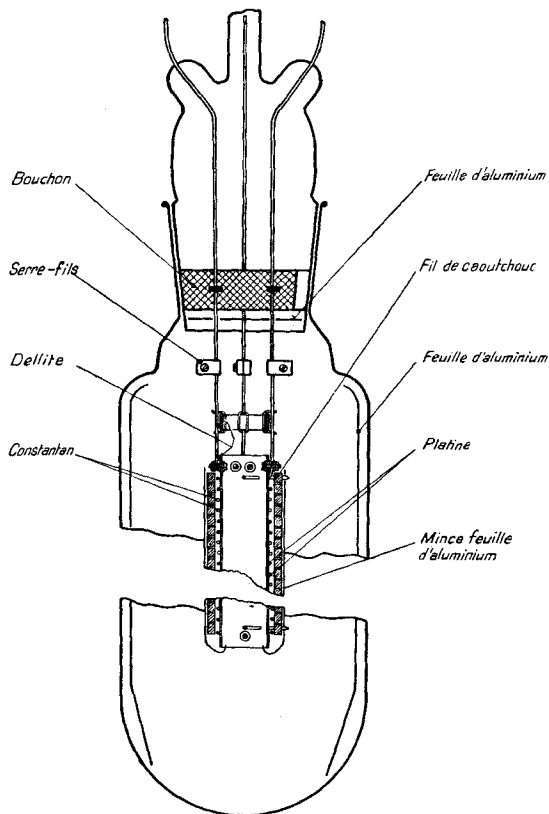


Fig. 2.

<sup>1)</sup> N. Bekkedahl et H. Matheson, Bur. Stand. J. Res. **15**, 503 (1935).

<sup>2)</sup> W. H. Hamill, B. A. Mrowca et R. L. Anthony, Ind. Eng. Chem. **38**, 106 (1946).

Les extrémités des fils sont soudées à des fils (« fils de connexions ») de platine ( $\varnothing$  0,55 mm.) qui sont fixés au cylindre de Dellite au moyen de fines vis de laiton, avec rondelles et écrous. Le point de rebroussement de chaque double hélice est arrêté avec une même vis de laiton. Toute la surface extérieure du cylindre est recouverte d'une mince couche de colle Cémentite pour maintenir les fils.

Les fils de connexions étant assez malmenés au cours des montages et démontages successifs, un anneau étroit en Dellite, sur lequel sont fixés les quatre fils, est placé à 1 cm. environ de l'extrémité du cylindre. Cette disposition évite la rupture de l'un des fils au voisinage immédiat de l'équipage.

Deux aiguilles, traversant de part en part le cylindre à ses extrémités, permettent de retenir le fil de caoutchouc. Pour éviter le déchirement du fil aux grandes elongations, le premier et le dernier demi-tours sont enroulés à un allongement plus faible.

Une mince feuille d'aluminium entoure le caoutchouc afin de diminuer la fuite thermique.

L'équipage est suspendu dans une enceinte en verre en deux parties liées par un gros rodage. Dans la partie supérieure, quatre fils de platine ( $\varnothing$  0,55 mm.), établissent la liaison avec les circuits de chauffe et du pont de *Wheatstone*. Des serre-fils, qui assurent un contact platine-platine, permettent de relier ces quatre fils de platine aux quatre fils de connexions de l'équipage. Ce dernier est ainsi toujours correctement centré dans l'enceinte dont la partie inférieure est tapissée à l'intérieur d'une feuille d'aluminium. Ce corps et la partie inférieure de la tête du récipient sont plongés dans un thermostat à eau dont la température est maintenue, au cours d'une mesure, soit à  $24,500^\circ \pm 0,002^\circ$ , soit à  $12,500^\circ \pm 0,005^\circ$ .

Le vide est fait dans l'enceinte au moyen d'une double pompe à condensation de mercure qui fonctionne pendant toute la durée d'une mesure sans inconvénient notable. La qualité du vide est contrôlée par une jauge de *MacLeod*.

La capacité calorifique de l'équipage, obtenue expérimentalement, est de 0,860 cal. degré<sup>-1</sup>.

#### Thermomètre à résistance et circuit de chauffage.

La fig. 3 donne le schéma des circuits et les constantes des appareils.

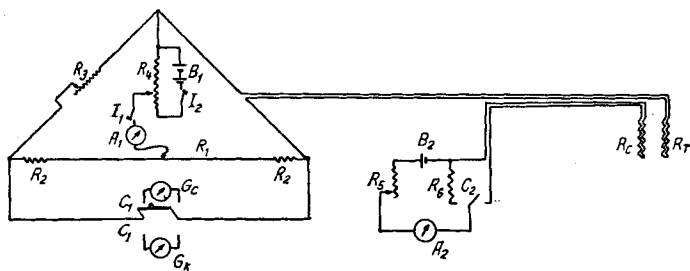


Fig. 3.

- $R_1$  Fil du pont de *Wheatstone*: constantan  $\varnothing$  1 mm., 1 m., 0,62  $\Omega$ .
- $R_2$  Résistances: constantan  $\varnothing$  0,2 mm., 109  $\Omega$ .
- $R_3$  Résistance d'équilibre: manganine  $\varnothing$  0,5 mm., 7  $\Omega$  env.
- $R_4$  Résistance variable: 54  $\Omega$  max.
- $R_5$  Résistance variable: 30  $\Omega$  max.
- $R_6$  Résistance constantan: 27  $\Omega$  env.
- $R_T$  Résistance thermométrique: platine  $\varnothing$  0,15 mm., 7  $\Omega$ .
- $R_C$  Résistance chauffage: constantan  $\varnothing$  0,15 mm., 26,65  $\Omega$ .
- $A_1$  Ampèremètre MULTAVI II (*Hartmann et Braun*).
- $A_2$  Ampèremètre 0—0,045; 0—0,150 A. (*Trüb-Täuber*).
- $B_1$   $B_2$  Accumulateurs 4 et 2 V.
- $C_1$  Commutateur double.
- $C_2$  Commutateur simple.
- $I_1$   $I_2$  Interrupteurs
- $G_C$  Galvanomètre POT (*Cambridge Instrument Co.*).
- $G_K$  Galvanomètre *Kipp et Zonen*, Type Zc (échelle à 4 m.).

Puisqu'il ne s'agit que de mesures relatives de la chaleur spécifique, l'étalonnage du thermomètre à résistance est simplement fait par comparaison avec un thermomètre *Beckmann*. L'équipage entièrement monté est immergé dans un bain d'huile de paraffine dont la température varie lentement. La variation de la température du bain et le déplacement correspondant du curseur sur le pont de *Wheatstone* (pont équilibré) sont comparés. Une différence de température de un degré correspond, à 25°, à un déplacement du curseur de 347,0  $\pm$  0,7 mm. (A 13°, cette valeur est alors de 348,9 mm.).

Ainsi la variation de la température de l'équipage au cours d'une expérience s'obtient par mesure du déplacement du curseur sur le pont de *Wheatstone*, celui-ci étant toujours équilibré.

L'intensité du courant de chauffage doit être réglée de telle façon que l'énergie nécessaire, pour élever la température de la masse caoutchouc + équipage de 1°, soit fournie dans le temps minimum compatible avec une bonne répartition interne (4 min. en général).

Le temps de chauffage est mesuré au moyen d'un compteur au  $\frac{1}{5}$  de seconde.

*Mesure de la variation de la tension, à longueur constante, avec la température.*

L'appareil employé et la méthode suivie sont analogues dans leur principe à ceux décrits par *Meyer* et *Ferri*<sup>1)</sup>. Puisqu'il ne s'agissait que de mesures relatives, l'appareil a pu être simplifié. Dans les résultats donnés plus loin, il n'a pas été tenu compte de la dilatation de l'échantillon de caoutchouc ou du support. La tension est exprimée en gr. mm<sup>-2</sup> par rapport à la section mesurée sous tension nulle.

### Méthode.

#### Marche d'une mesure.

L'équipage est glissé sur un mandrin, de même diamètre, soudé à un axe muni d'une manivelle. Une extrémité du fil de caoutchouc est fixée dans une des deux aiguilles de l'équipage, l'autre extrémité est chargée pour amener le fil à l'élongation voulue. Le fil est maintenu un certain temps sous cette tension (relaxation) avant qu'on procède à l'enroulement qui se fera donc à charge constante.

Pour mesurer l'allongement<sup>2)</sup> du fil, un trait à l'encre de chine est marqué tous les 10 cm. sur le fil non tendu. Au fur et à mesure que le fil est bobiné, chaque intervalle entre les traits est mesuré et la moyenne de ces longueurs calculée. Ce procédé permet de tenir compte de la faible variation d'élongation qui peut se produire pendant l'enroulement.

Le soin avec lequel le bobinage du fil est fait importe beaucoup pour la précision et la reproductibilité des mesures, en particulier aux faibles allongements. En effet, aux grands allongements (supérieurs à 150—200%), la forte tension assure un contact thermique excellent entre l'équipage et le caoutchouc et donne une certaine homogénéité à la masse. Aux faibles extensions, la qualité du bobinage permet seule de réaliser le bon contact thermique.

Nous avons toujours pris garde de répartir la couche extérieure uniformément tout le long du cylindre, sinon la valeur obtenue pour la chaleur spécifique est trop faible.

La feuille d'aluminium est placée avec soin sur la couche de caoutchouc en évitant qu'elle ne puisse entrer en contact avec les fils de connexions de l'équipage.

Le cylindre de Dellite est suspendu aux fils de platine de la tête de l'enceinte au moyen des quatre serre-fils. Un berceau de bois permet d'obtenir facilement un montage du cylindre dans l'axe du récipient. Le calorimètre est plongé dans le thermostat, les canalisations et la jauge installées et la pompe préliminaire mise en marche.

Au bout de deux heures l'équilibre thermique est atteint. La résistance  $R_3$  (fig. 3) est réglée de telle manière que le pont soit équilibré lorsque le curseur est à peu près à la

<sup>1)</sup> K. H. Meyer et C. Ferri, *Helv.* **18**, 583 (1935).

<sup>2)</sup> L'allongement du fil est donné en pourcent par rapport à la longueur initiale mesurée avant chaque bobinage.

$$L = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot 100\%$$

division 20 (pont de 1 m.:0—100 cm.). La température du thermostat étant maintenue aussi constante que possible, nous notons la position exacte du curseur (pont de *Wheatstone* équilibré) correspondant à l'équilibre thermique.

Nous obtenons donc la différence de température existant à chaque instant entre l'équipage et le thermostat en mesurant, sur le pont, la distance séparant la position du curseur à un instant donné (pont équilibré) de celle obtenue à l'équilibre thermique. Une fois cette dernière position exactement déterminée, la pompe à vapeur de mercure est mise en action.

Le circuit de chauffage est fermé sur la résistance de compensation pendant une dizaine de minutes et la mesure proprement dite de chaleur spécifique peut être entreprise. La marche de la température est suivie pendant deux minutes, puis le commutateur du circuit de chauffage est fermé sur le corps de chauffe de l'équipage pendant quatre minutes, l'intensité du courant étant contrôlée toutes les trente secondes. Enfin l'égalisation de température est suivie pendant douze minutes environ.

Dans ces déterminations de température au cours d'une mesure, le courant n'est lancé dans le circuit du pont de *Wheatstone* que 10 sec. toutes les minutes, temps nécessaire pour déterminer la position d'équilibre du curseur sur le pont. Ce rythme est conservé pendant toutes les mesures pour éliminer toute erreur due à l'énergie fournie à l'équipage par le circuit thermométrique. Pour la même raison, l'intensité dans le circuit du pont est maintenue constante au cours de toutes les mesures.

Deux à quatre mesures sont faites à une même elongation. Après chaque mesure la température du caoutchouc est ramenée rapidement à 24,5° ou 12,5° en abaissant pendant quelques minutes la température du thermostat.

Afin d'obtenir des mesures aussi comparables que possible, l'intensité du courant et le temps de chauffage sont identiques pour toutes les mesures faites à diverses elongations avec un même échantillon.

En utilisant la méthode de correction calorimétrique qui sera décrite plus loin, la précision (erreur quadratique moyenne) de nos mesures est de  $\pm 0,3\%$  pour la chaleur spécifique, précision qui peut être considérée comme très bonne pour des mesures calorimétriques faites dans ces conditions assez délicates. La bienfacture du bobinage du fil de caoutchouc joue un très grand rôle dans la recherche de cette précision.

### *Correction calorimétrique.*

Par suite de la faible capacité calorifique de l'ensemble équipage + caoutchouc, relativement à sa surface, la fuite thermique est importante malgré toutes les précautions prises (vide dans l'enceinte, surfaces réfléchissantes). L'égalisation de température qui suit l'échauffement du caoutchouc est nettement exponentielle ce qui exclut l'emploi des méthodes classiques de correction calorimétrique — en particulier celle de *Regnault-Pfaundler*<sup>1)</sup> et toutes ses modifications<sup>2)</sup> — qui supposent que la variation de la température de l'équipage par rapport à celle de l'enceinte est une fonction pratiquement linéaire du temps.

Deux travaux critiques<sup>3)</sup>, parus récemment, sur le problème de la correction calorimétrique dans sa généralité ne donnent pas de ren-

<sup>1)</sup> *Pfaundler*, Ann. Physik **129**, 114 (1866).

<sup>2)</sup> *Berthelot*, Thermochemie, p. 207, Paris 1879; *Eucken*, Energie und Wärmeeinheit, p. 42, in *Wein et Harms*, Handbuch der Experimental-physik VIII, Leipzig 1929; *Louginine et Schukarew*, Calorimétrie, p. 48, Paris 1908; *Roth*, A. **373**, 254 (1910), Z. El. Ch. **49**, 322 (1943); *Swietoslawski*, Thermochemie, p. 14, Paris 1933.

<sup>3)</sup> *Hoare*, Phil. Mag. [7] **29**, 52 (1940); *King et Grover*, J. applied Physics **12**, 557 (1941).

seignements ou de références sur une méthode pratique permettant de calculer cette correction lorsque l'égalisation est nettement exponentielle. Dans toute la documentation, nous n'avons trouvé qu'un seul travail (*Bennewitz et Splittgerber*<sup>1)</sup>) qui apporte une solution pratique à ce problème, solution qui nécessite du reste des calculs assez longs.

La méthode que nous avons employée présente l'avantage, tout en étant générale, de donner rapidement la valeur de la correction calorimétrique.

En désignant par:

- t temps en minutes,  
 $\Theta$  différence de température entre l'équipage et l'enceinte, la température de cette dernière étant supposée constante (degrés),  
 $t_o, t_m$  début et fin du temps de chauffage,  
 $t_n$  temps à partir duquel, l'égalisation interne terminée, le refroidissement suit la loi de *Newton*,  
k constante de refroidissement définie par l'égalité:

$$\frac{dQ}{C} = -k \Theta dt$$

où  $-dQ$  est la chaleur perdue par l'équipage et C sa chaleur spécifique, supposée constante,

l'étude théorique du problème de la correction calorimétrique donne (*King et Grover*<sup>2)</sup>) l'égalité:

$$\Delta\Theta = \Theta_n - \Theta_o + k \int_{t_o}^{t_n} \Theta dt$$

où  $\Delta\Theta$  représente l'élévation de température correspondant à une mesure sans fuite thermique. Le terme

$$k \int_{t_o}^{t_n} \Theta dt$$

représente donc la correction pour la fuite thermique relative à la température  $\Theta_n$ ; son calcul nécessite l'estimation de deux facteurs:

$$k \text{ et } \int_{t_o}^{t_n} \Theta dt.$$

Dans notre méthode, les diverses valeurs de  $\Theta$ , à partir de  $\Theta_m$ , sont portées au fur et à mesure des lectures sur un papier semi-logarithmique<sup>3)</sup>. Les points figuratifs ne sont en ligne droite qu'à partir de  $\Theta_n$  qui s'obtient ainsi facilement. La mesure du coefficient angulaire de la droite donne aisément la valeur *moyenne* de la constante de refroidissement k.

<sup>1)</sup> *Bennewitz et Splittgerber*, Z. physikal. Ch. **124**, 52 (1926).

<sup>2)</sup> *King et Grover*, J. applied Physics **12**, 557 (1941).

<sup>3)</sup> *Ed. Aerni-Leuch*, Berne, Nr. 540.

La valeur de l'intégrale s'obtient en employant la formule d'intégration numérique dite des trapèzes (aire hachurée de la fig. 4),

$$\int_{t_0}^{t_n} \Theta \, dt \approx \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} \Theta_i$$

qui donne une approximation suffisante. (La formule de *Simpson* ne convient pas toujours dans un tel cas, surtout si le chauffage est rapide, le maximum  $\Theta_m$  correspondant alors à un point assez anguleux.)

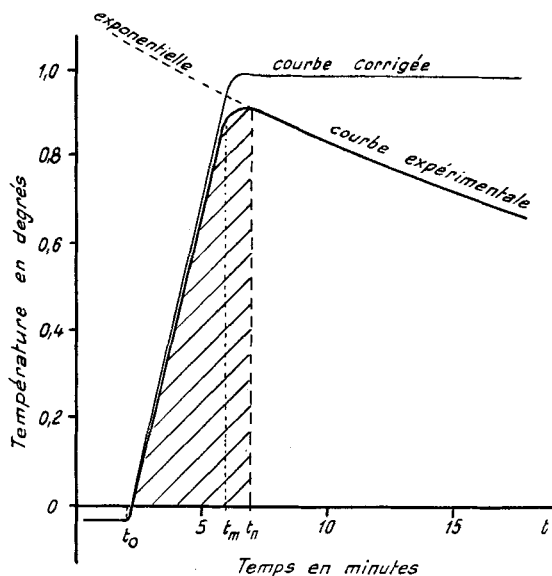


Fig. 4.

Il est évident que la correction peut être calculée à partir de n'importe quel temps postérieur à  $t_n$ . En choisissant  $\Theta_n$  on a l'avantage d'avoir des calculs moins longs pour l'intégration numérique. Dans nos mesures avec le cylindre de Dellite, nous avons en général  $t_n = t_{m+1}$  ou  $t_n = t_{m+2}$  et la correction est de l'ordre de 6 à 8 % de  $\Delta\Theta$ . Avec un cylindre de laiton, que nous avons primitivement employé, nous avions  $t_n = t_{m+8}$  d'où une correction de 40 % environ ; malgré cette énorme correction, les mesures de chaleur spécifique gardaient, grâce à notre méthode, une précision de 0,5 %.

### Résultats expérimentaux.

Le tableau I donne les caractéristiques des échantillons de caoutchouc vulcanisé employés dans nos mesures. Les échantillons 1 et 2 sont probablement d'origine anglaise tandis que les échantillons 3, 4 et 5 sont d'origine américaine<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ces échantillons nous ont été fort aimablement transmis par la *Bell Telephone Company*, Murray-Hill, N.-Y. (U.S.A.) que nous tenons à remercier.



Les analyses de soufre total ont été faites suivant la méthode A.S.T.M.<sup>1)</sup>.

Tableau I.

Echantillon No	Section mm <sup>2</sup>	Densité gr. cm <sup>-3</sup>	Soufre total %	Cendres %
1	3,35	0,92	0,79	1,22
2	4,39	0,93	0,66	2,75
3*	0,50	0,98	0,90	9,9
4**	0,53	0,93	2,06	10,2
5***	0,38	1,33	—	19,6 (Ti O <sub>2</sub> )

\* Lactron Rubber Thread from *U. S. Rubber Co.* (1941).

\*\* Thread cut from a sheet of rubber — *Easthampton Rubber Thread Co.*, Mass. (1941).

\*\*\* Lyntron Neoprene thread from *U. S. Rubber Co.* (1946).

En outre, une série de mesures avec du caoutchouc non vulcanisé ont été faites au moyen d'une fine bande découpée dans de la feuille anglaise.

Tableau II.

Echantillon 1.

25° (Poids: 6,653 gr.)

Allonge- ment %	Energie fournie cal.	Elévation température degrés	Capacité calorif. cal. degré <sup>-1</sup>	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>
0	4,003	1,0060	3,979	0,4688
	3,833	0,9612	3,987	0,4701 0,4690 ± 0,0008
	3,877	0,9757	3,974	0,4681
47	3,973	0,9952	3,992	0,4708
	3,927	0,9820	3,999	0,4718 0,4718 ± 0,0009
	3,950	0,9859	4,006	0,4729
100	3,949	0,9833	4,016	0,4744
	3,931	0,9807	4,005	0,4727 0,4736 ± 0,0007
	3,935	0,9813	4,011	0,4736
144	4,035	0,9922	4,066	0,4819
	4,006	0,9871	4,058	0,4807 0,4805 ± 0,0013
	4,037	0,9977	4,047	0,4789
193	4,039	1,0058	4,016	0,4744
	4,014	1,0029	4,003	0,4724 0,4736 ± 0,0009
	4,013	0,9998	4,014	0,4741
237	4,060	1,0081	4,027	0,4760
	4,033	0,9998	4,034	0,4771 0,4769 ± 0,0008
	4,097	1,0146	4,038	0,4777

Un bref extrait d'un tableau complet des résultats obtenus avec l'échantillon 1 est donné dans le tableau 2. Les tableaux 3 et 4 résument nos résultats expérimentaux; l'ordre dans lequel les mesures ont été faites correspond à l'ordre de lecture des valeurs de gauche à droite.

<sup>1)</sup> A.S.T.M. Standards of Rubber Products, p. 9—10, Philadelphia (1946).

Tableau III.

Mesures à 25°.

Echantillon No	Allongement %	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>	Allongement %	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>	Allongement %	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>
1	0	0,4690	47	0,4718	100	0,4736
	144	0,4805	193	0,4736	237	0,4769
	290	0,4809	353	0,4811	264	0,4801
	162	0,4799	113	0,4772	56	0,4732
	8	0,4780	202	0,4770		
1	0	0,4724	210	0,4765	136	0,4757
	258	0,4781	42	0,4696	350	0,4811
	99	0,4732				
2	0	0,4611	152	0,4569	233	0,4673
	306	0,4795	228	0,4689	129	0,4611
	51	0,4559	7	0,4501	195	0,4657
	280	0,4754	205	0,4625	83	0,4620
2	0	0,4620	238	0,4784	64	0,4576
	178	0,4608	314	0,4927	125	0,4628
	213	0,4727	244	0,4810	350	0,5035
3	0	0,4484	52	0,4541	106	0,4566
	151	0,4524	132	0,4506	177	0,4546
	88	0,4530				
4	0	0,4471	214	0,4403	38	0,4408
	316	0,4530	284	0,4480	152	0,4424
	210	0,4439				
5	0	0,3184	60	0,3228	115	0,3177
	210	0,3190	265	0,3270	307	0,3393

Tableau IV.

Mesures à 13°.

Echantillon No	Allongement %	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>	Allongement %	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>	Allongement %	Chaleur spécifique cal. gr <sup>-1</sup> . degré <sup>-1</sup>
1	0	0,4383	118	0,4370	230	0,4390
	350	0,4422				
2	0	0,4317	76	0,4298	142	0,4261
	203	0,4413	262	0,4511	349	0,4631
5	78	0,2892	143	0,2975	229	0,3049
	0	0,2895	56	0,2924	307	0,3076

## Interprétation des résultats expérimentaux.

La théorie thermodynamique de la variation de la chaleur spécifique du caoutchouc en fonction de l'allongement, proposée par *Vogt*<sup>1)</sup>, s'appuie sur deux travaux, parus presque simultanément, l'un de *Wiegand* et *Snyder*<sup>2)</sup> et l'autre de *Meyer* et *Ferri*<sup>3)</sup>. Les premiers ont établi une équation thermodynamique, dite équation de *Wiegand*, qui est la suivante:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L$$

où E = énergie interne,  
L = longueur de l'échantillon,  
F = tension,  
T = température.

Cette équation peut du reste être déduite des résultats expérimentaux de *Meyer* et *Ferri* (*Vogt*<sup>4)</sup>) qui en assurent en quelque sorte une vérification. Elle est analogue à l'équation classique pour un gaz parfait, en substituant la tension à la pression et la longueur au volume. Cette analogie n'est pas fortuite; elle correspond au fait que le caoutchouc et d'autres substances gommoïdales présentent, dans leur comportement thermodynamique, beaucoup de similitudes avec les gaz. Un caoutchouc idéal peut être défini comme on définit un gaz parfait (*Meyer* et *Van der Wyk*<sup>5)</sup>).

Le raisonnement de *Vogt*<sup>6)</sup> conduit au résultat suivant: si la tension F, pour un allongement déterminé de l'échantillon de caoutchouc, varie linéairement avec la température, c'est-à-dire que si l'on a:

$$F = AT + B$$

on en déduit que

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial L}\right)_T = 0$$

Comme le font remarquer *Hamill*, *Mrowca* et *Anthony*<sup>7)</sup>, la chaleur spécifique considérée ci-dessus doit être rapportée à l'unité de volume et non à l'unité de masse. L'équation de *Wiegand* supposant le volume du caoutchouc invariable lors de l'extension — supposition généralement admise comme exacte et vérifiée — la distinction de ces auteurs ne doit pas avoir d'importance. Cependant deux travaux récents (*Meyer* et *Van der Wyk*<sup>8)</sup>, *Gee*<sup>9)</sup>) ne permettent plus de considérer cette dernière supposition comme rigoureuse.

<sup>1)</sup> W. W. *Vogt* in: The Chemistry and Technology of Rubber, p. 375, Reinhold Publ. N.-Y. (1937).

<sup>2)</sup> *Wiegand* et *Snyder*, Rubber Chem. Techn. **8**, 151 (1935).

<sup>3)</sup> *Meyer* et *Ferri*, Helv. **18**, 570 (1935).

<sup>4)</sup> Loc. cit. p. 370.

<sup>5)</sup> *Meyer* et *Van der Wyk*, Exper. **2**, 117 (1946).

<sup>6)</sup> Loc. cit. p. 375.

<sup>7)</sup> *Hamill*, *Mrowca* et *Anthony*, Ind. Eng. Chem. **38**, 106 (1946).

<sup>8)</sup> *Meyer* et *Van der Wyk*, Helv. **29**, 1842 (1946).

<sup>9)</sup> *Gee*, Trans. Faraday Soc. **42**, 585 (1946).

*La théorie de Vogt montre donc que la chaleur spécifique du caoutchouc ne varie pas avec l'allongement à condition que l'effet Joule  $(\partial F/\partial T)_L$  soit indépendant de la température. En outre, à toute variation de l'effet Joule en fonction de la température correspond une variation en sens inverse de la chaleur spécifique en fonction de l'allongement.*

Étudions avec plus de détails la condition de constance de l'effet Joule  $(\partial F/\partial T)_L$ . Les travaux publiés après celui de Meyer et Ferri<sup>1)</sup> confirment tous que la tension d'un échantillon de caoutchouc naturel ou synthétique, maintenu à allongement constant (pas trop grand), varie linéairement avec la température. De plus cette variation est réversible. Lorsque l'allongement dépasse une certaine valeur, le caoutchouc cristallise partiellement. La fusion ou la solidification des cristallites modifie l'allure de la variation de la tension en fonction de la température: la linéarité de cette variation cesse et le phénomène n'est plus complètement réversible. Si l'allongement est très grand, le caoutchouc est cristallisé au maximum et la variation de la tension en fonction de la température est à nouveau linéaire (Roth et Wood<sup>2)</sup>). Ainsi, tout début de cristallisation sera mis en évidence en étudiant la relation tension-température à divers allongements. Hamill, Mrowca et Anthony<sup>3)</sup> en concluent que, théoriquement, toute formation d'une seconde phase dans le caoutchouc s'accompagnera d'une variation de la chaleur spécifique.

Calculant l'importance d'une variation de 5% de l'effet Joule — c'est-à-dire que si  $(\partial F/\partial T)_L = r + sT$ , le terme  $sT$  est le 5% du terme  $r$  — Hamill, Mrowca et Anthony<sup>3)</sup> obtiennent une variation correspondante de la chaleur spécifique de 0,00007 cal. cm<sup>-3</sup>. degré<sup>-1</sup> pour un allongement de 100%. Nous fondant sur ce résultat, nous avons trouvé que pour avoir une variation de la chaleur spécifique de 0,001 cal. cm<sup>-3</sup>. degré<sup>-1</sup> pour 100% d'allongement — variation minimum que nous pouvons constater avec notre appareil — il faut une variation de 45% dans l'effet Joule. Une telle variation de  $(\partial F/\partial T)_L$  ne peut passer inaperçue avec l'appareil que nous avons employé.

Discutons les résultats obtenus, en regard de la théorie de Vogt.

Les échantillons de caoutchouc vulcanisé que nous avons étudiés peuvent être groupés en deux catégories. La chaleur spécifique des échantillons de la première catégorie (No 1 et 3) augmente très légèrement avec l'extension. Les échantillons de la seconde catégorie (No 2, 4 et 5) ont une chaleur spécifique tout d'abord indépendante de l'allongement, puis qui augmente brusquement, avec l'extension croissante, à partir d'une certaine élongation.

<sup>1)</sup> Meyer et Ferri, *Helv.* **18**, 570 (1935); Anthony, Caston et Guth, *Rubber Chem. Tech.* **16**, 297 (1943); Peterson, Anthony et Guth, *Rubber Chem. Tech.* **16**, 290 (1943); Roth et Wood, *J. applied Physics* **15**, 749 (1944); Wood et Roth, *J. applied Physics* **15**, 781 (1944).

<sup>2)</sup> Roth et Wood, *J. applied Physics* **15**, 781 (1944).

<sup>3)</sup> Hamill, Mrowca et Anthony, *Ind. Eng. Chem.* **8**, 151 (1946).

L'étude de la variation de la tension, à longueur constante, en fonction de la température des *échantillons de la première catégorie* (No 1 et 3) montre une linéarité et une réversibilité complète de cette variation dans tout l'intervalle d'allongement considéré dans les mesures de chaleur spécifique (voir l'exemple fig. 5a). Cependant,

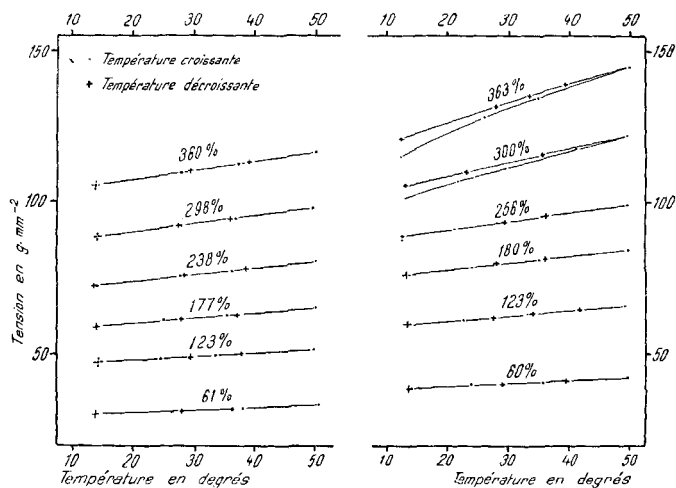


Fig. 5.

a) Echantillon n° 1.

b) Echantillon n° 2.

comme nous le disions plus haut, cette dernière n'est pas absolument indépendante de l'allongement; elle augmente pour l'échantillon 1, pour lequel les résultats sont les plus nombreux, de 0,002 cal. gr<sup>-1</sup>. de gré<sup>-1</sup> environ pour un allongement de 100%.

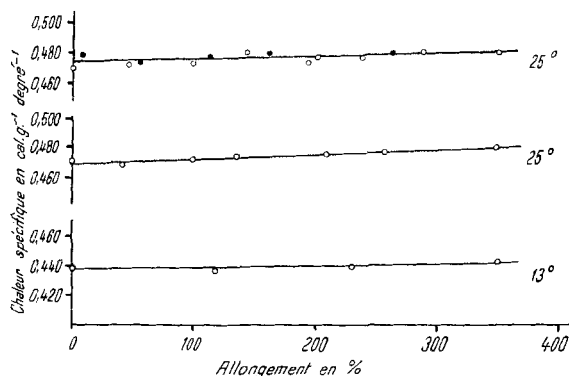


Fig. 6.

Echantillon n° 1.

Diverses hypothèses peuvent être faites pour expliquer cette légère augmentation de la chaleur spécifique avec l'allongement de l'échantillon.

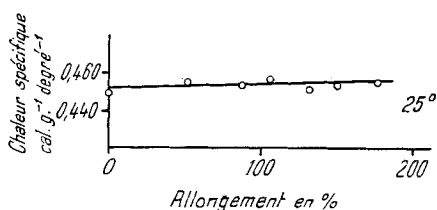


Fig. 7.

Echantillon n° 3.

La chaleur spécifique que nous mesurons étant rapportée à l'unité de masse, il suffirait d'une diminution de la densité du caoutchouc de 0,4 % pour 100 % d'allongement pour que la chaleur spécifique exprimée en cal. cm<sup>-3</sup>. degré<sup>-1</sup> soit indépendante de l'extension. Mais, suivant Meyer et Van der Wyk<sup>1)</sup>, la diminution de la densité pour 100 % d'allongement est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,02 à 0,03 %. L'effet de l'augmentation de volume est donc quinze à vingt fois trop faible pour expliquer totalement le phénomène constaté.

D'autre part, une variation aussi minime du volume ne nécessite probablement pas une modification de la théorie de Vogt. En effet, l'équation de Wiegand doit être remplacée par une équation proposée indépendamment par Elliott et Lippmann<sup>2)</sup>, et Meyer et Van der Wyk<sup>3)</sup> dont le terme correspondant à la variation de volume est rendu négligeable pour une pression aussi faible que celle qui existe dans notre appareil.

Enfin on peut faire une dernière hypothèse qui nous semble mieux adaptée aux faits constatés et en accord avec ce que nous allons développer dans la suite de cette discussion. Sous l'influence de l'allongement, il est probable qu'un début de structure régulière à trois dimensions se produise et qu'il se forme des « germes » de cristallisation. Cette organisation régulière est trop faible pour apparaître dans une analyse aux rayons X (les diagrammes<sup>4)</sup>) pour cet échantillon ne montrent en effet aucun signe de cristallisation, même pour un allongement de 350 %), mais suffisante pour modifier légèrement la chaleur spécifique.

<sup>1)</sup> K. H. Meyer et A. J. A. Van der Wyk, *Helv.* **29**, 1842 (1946).

<sup>2)</sup> D. R. Elliott et S. A. Lippmann, *J. applied Physics* **16**, 50 (1945).

<sup>3)</sup> Loc. cit. équation 5.

<sup>4)</sup> Cette étude des échantillons 1, 2 et 5 aux rayons X, qui présentait certaines difficultés techniques, a été faite par Monsieur A. Van der Wyk, à l'Université de Genève. Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur Van der Wyk pour son aimable et précieuse collaboration.

Pour les *échantillons de la seconde catégorie*, l'invariabilité de la chaleur spécifique pour les faibles allongements s'accorde avec la théorie de *Vogt*, puisque l'effet *Joule* est constant et indépendant de la température dans le même intervalle. La faible augmentation de la chaleur spécifique constatée dans les deux échantillons de la première catégorie ne semble pas apparaître dans ce cas (voir en particulier l'échantillon 4, fig. 9). L'analyse aux rayons X ne montre pas de cristallisation dans ce premier intervalle d'extension.

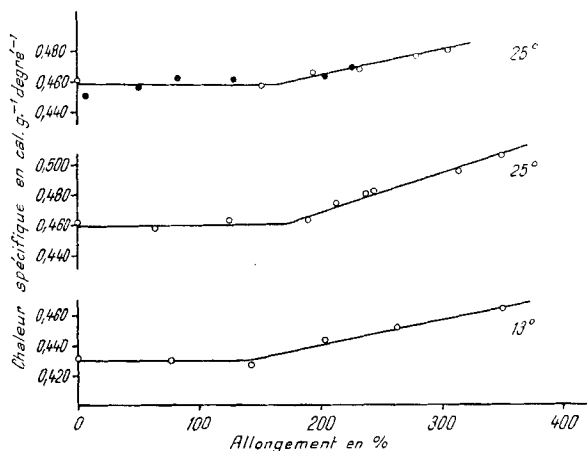


Fig. 8.

Echantillon n° 2.

A partir d'un certain allongement, la chaleur spécifique croît subitement avec l'extension et d'une façon très nette (augmentation moyenne de  $0,020 \text{ cal. gr}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}$  par 100 % d'allongement, donc dix fois plus que pour les échantillons de la première catégorie). Dans ce même intervalle d'allongement la variation de la tension, à longueur constante, en fonction de la température, cesse d'être linéaire et complètement réversible (voir exemple fig. 5 b). Il y a donc une cristallisation partielle de l'échantillon, cristallisation confirmée par une analyse aux rayons X (pour les échantillons 2 et 5).

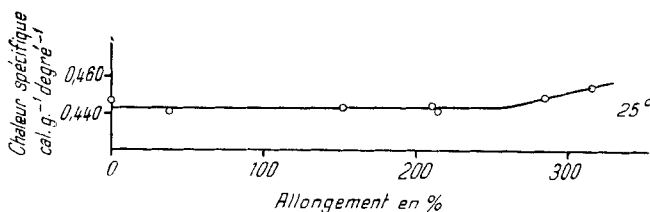


Fig. 9.

Echantillon n° 4.

Ni la variation de l'effet *Joule* avec la température (voir p. 1525 l'exemple donné), encore moins la faible variation du volume ne peuvent expliquer cette augmentation importante de la chaleur spécifique du caoutchouc avec l'allongement. Il faut faire appel à la « chaleur de fusion » des cristallites qui, d'après les mesures de *Bekkedahl* et *Matheson*<sup>1)</sup>, dans l'intervalle de température de nos mesures, s'élève à 4 cal. gr<sup>-1</sup>. Lorsque l'échantillon de caoutchouc est partiellement cristallisé nous devons, pour élever sa température, fournir en plus de l'énergie nécessaire à l'échauffement du caoutchouc une énergie supplémentaire correspondant à l'absorption de la chaleur de fusion d'une partie des cristallites (voir p. 1531). Cette chaleur supplémentaire sera d'autant plus grande que la proportion des cristallites sera plus grande. Ainsi, *l'augmentation de la chaleur spécifique du caoutchouc avec son allongement, constatée aux grandes extensions, s'explique par la formation et l'augmentation d'une phase cristalline.*

Les deux faits suivants viennent encore corroborer notre hypothèse.

La cristallisation du caoutchouc due à l'extension commence à un allongement plus faible lorsque la température est plus basse (*Field*<sup>2)</sup>). Si nous mesurons la chaleur spécifique à deux températures (25° et 13°), le coude marqué sur le graphique chaleur spécifique—allongement devra se déplacer vers les petits allongements lorsqu'on passera de la température élevée à la température basse: c'est ce que nous constatons (voir fig. 8 et 10). Ce déplacement est faible pour l'échantillon 2, mais important pour l'échantillon 5 (Néoprène) (voir fig. 10).

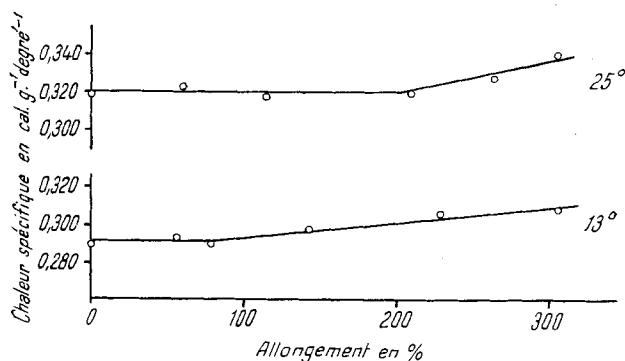


Fig. 10.

Echantillon n° 5 (Néoprène).

Le comportement différent de l'échantillon de caoutchouc naturel et de l'échantillon de Néoprène, que montrent ces expériences, s'accorde bien avec la différence d'allure constatée dans les mesures de la ten-

<sup>1)</sup> *Bekkedahl* et *Matheson*, Bur. Stand. J. Res. **15**, 503 (1935).

<sup>2)</sup> *Field*, J. applied Physics **12**, 23 (1941).



sion, à longueur constante, en fonction de la température; dans le cas du Néoprène, la variation de la tension cesse très rapidement d'être complètement réversible.

En admettant que, pour une même température, la chaleur spécifique croisse avec la proportion des cristallites, l'étude de la fig. 10 laisse prévoir que, à 13°, le Néoprène contient beaucoup plus de cristallites, pour un même allongement, qu'à 25°. L'échauffement de 13° à 25° du fil, maintenu sous tension constante, s'accompagnera d'une fusion de cristallites, donc d'un abaissement de la chaleur spécifique en fonction du temps. Pour cette vérification, la température du thermostat a été amenée à 24,5° immédiatement après les mesures de la chaleur spécifique du Néoprène à 13° (allongement 307%) et une série de mesures faites à 25°. Par suite de la fusion relativement lente des cristallites nous avons pu suivre le phénomène qui apporte une preuve de plus à l'appui de notre thèse (fig. 11).

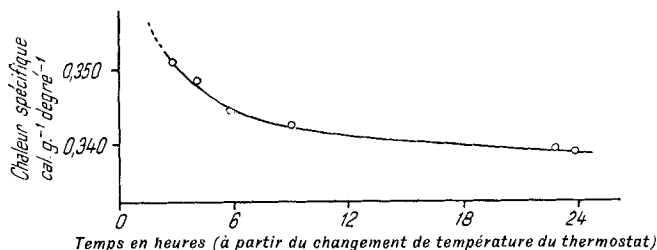


Fig. 11.

L'interprétation des résultats expérimentaux demande encore quelques remarques complémentaires.

Pour étudier l'influence éventuelle de l'ordre de succession des divers allongements donnés à un échantillon sur la cristallisation, deux séries de mesures ont été faites avec les échantillons 1 et 2. Dans la première série (fig. 6 et 8, premier tracé à 25°), l'échantillon est porté à des allongements successifs croissant jusqu'à l'extension maximale puis décroissant, sans être ramené à sa longueur initiale entre chaque groupe de mesures. Pour cela, il suffit de débobiner le fil en l'accrochant immédiatement au dispositif d'extension. On a ainsi une suite de résultats obtenus à allongements croissants (cercles figuratifs évidés) et une suite à allongements décroissants (cercles figuratifs pleins). Dans la seconde série (fig. 6 et 8, second tracé à 25°), l'échantillon est complètement détendu entre chaque groupe de mesures qui sont faites à des allongements se suivant dans un ordre quelconque. Les deux séries ne présentent pas de différences sensibles. L'ordre de succession des allongements n'a donc pas d'importance dans nos mesures, un état d'équilibre étant, semble-t-il, toujours atteint pendant le temps de mise en équilibre thermique de l'enceinte.

Comme nous n'avons trouvé aucune diminution systématique de la chaleur spécifique au cours d'une série de mesures à un même allongement, nous pouvons supposer que la recristallisation a le temps de se faire entre deux mesures.

Lorsque l'échantillon est cristallisé, il semble de prime abord qu'on puisse, connaissant la chaleur de fusion, calculer la proportion de cristallites subissant la fusion (en admettant en première approximation que la chaleur spécifique du caoutchouc cristallisé est égale à celle du caoutchouc amorphe). Il n'en est rien. En effet, pendant le refroidissement (phase finale de la mesure de la chaleur spécifique), il y a recristallisation, donc dégagement de chaleur. Le refroidissement en est ralenti, ce qui entraîne une diminution de la correction calorimétrique. L'élévation de température est ainsi trop faible et la chaleur spécifique calculée trop forte. Il n'est pas possible d'estimer avec sûreté la grandeur de cette erreur.

Enfin, puisque l'augmentation de la chaleur spécifique semble être proportionnelle à l'allongement, il faut en déduire que la fraction de la masse de caoutchouc qui subit la fusion pendant l'échauffement de 1°, croît avec l'allongement de l'échantillon. Or *Field*<sup>1)</sup> a trouvé, par analyse aux rayons X et pour des degrés de cristallisation supérieurs à 20%, que cette fraction rapportée tant à la masse totale du caoutchouc qu'à la masse des cristallites devait diminuer avec l'allongement croissant. Nous devons donc admettre, si nous supposons, ce qui n'est pas certain, une identité entre le critère géométrique (rayons X) et le critère énergétique (chaleur spécifique) de détermination de la cristallisation, qu'au début de la cristallisation les conclusions de *Field* ne sont plus valables. Ceci laisse penser qu'au début de la cristallisation le pourcentage de cristallites augmente, en fonction de l'allongement de l'échantillon, tout d'abord lentement, puis ensuite plus rapidement pour enfin tendre vers une limite. Dans ces conditions on aurait au début de la cristallisation, lorsque l'allongement augmente, une fraction de cristallites fondant par échauffement qui serait croissante par rapport à la masse totale de caoutchouc, mais décroissante par rapport à la masse de caoutchouc cristallisé. Pour un allongement supérieur ces deux fractions deviendraient décroissantes. La chaleur spécifique du caoutchouc étiré présenterait donc un maximum pour un certain allongement. Pour un allongement plus grand, le phénomène de la fusion n'intervenant plus, la chaleur spécifique serait à nouveau indépendante de l'allongement.

Ni notre appareil, ni surtout les échantillons de caoutchouc dont nous avons pu disposer ne nous ont permis de vérifier expérimentalement ces hypothèses.

---

<sup>1)</sup> *Field*, J. applied Physics **12**, 23 (1941) (fig. 13).

Des mesures ont aussi été faites avec un échantillon de *caoutchouc non vulcanisé* (voir fig. 12). Les difficultés d'avoir un allongement uniforme et un bobinage régulier et compact ne permettent pas d'obtenir

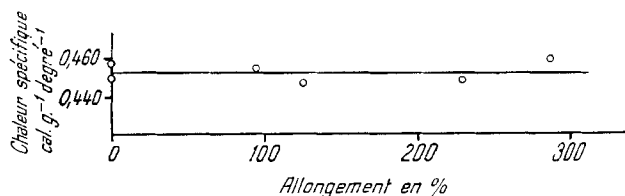


Fig. 12.

Caoutchouc non vulcanisé.

des résultats aussi précis qu'avec les autres échantillons. La chaleur spécifique semble être constante dans l'intervalle d'extension considéré.

### RÉSUMÉ.

Pour mesurer la variation de la chaleur spécifique du caoutchouc avec l'allongement, à 13° et 25°, un calorimètre a été mis au point. Il permet de mesurer la chaleur spécifique de fils de caoutchouc jusqu'à une élongation de 350 %. La précision des mesures est de 0,3 % grâce à une méthode particulière de correction calorimétrique.

La chaleur spécifique d'un échantillon de caoutchouc non vulcanisé ne varie pas dans l'intervalle d'allongement 0—300 %.

Pour les échantillons de caoutchouc vulcanisé, certains montrent, jusqu'à 350 % d'allongement, une faible élévation de la chaleur spécifique (environ 0,002 cal. gr<sup>-1</sup>. degré<sup>-1</sup> pour 100 % d'allongement). Pour d'autres échantillons, la chaleur spécifique est tout d'abord constante jusqu'à 150—200 % d'allongement, puis, brusquement, augmente beaucoup plus que pour les échantillons précédents (environ 0,020 cal. gr<sup>-1</sup>. degré<sup>-1</sup> pour 100 % d'allongement, soit dix fois plus que dans le cas précédent); un échantillon de Néoprène se comporte de la même façon.

Ces résultats expérimentaux, comme ceux de *Boissonnas*, infirment les mesures d'*Ornstein*, *Wouda* et *Eymers*. Ils vérifient une théorie proposée par *Vogt*, valable lorsque le caoutchouc n'est pas cristallisé (chaleur spécifique indépendante de l'extension). Diverses preuves ont été avancées pour montrer que la brusque augmentation de la chaleur spécifique, constatée à partir d'un certain allongement, peut être mise en relation avec la « chaleur de fusion » d'une partie des cristallites. La faible augmentation obtenue avec certains échantillons correspond probablement à la présence de « germes » de cristallisation qui fondent.

Il semble que la mesure de la chaleur spécifique du caoutchouc à divers allongements constitue une méthode de plus — délicate, mais sensible — pour reconnaître le début de la cristallisation du caoutchouc.

Institut de Chimie physique de l'Université de Neuchâtel.