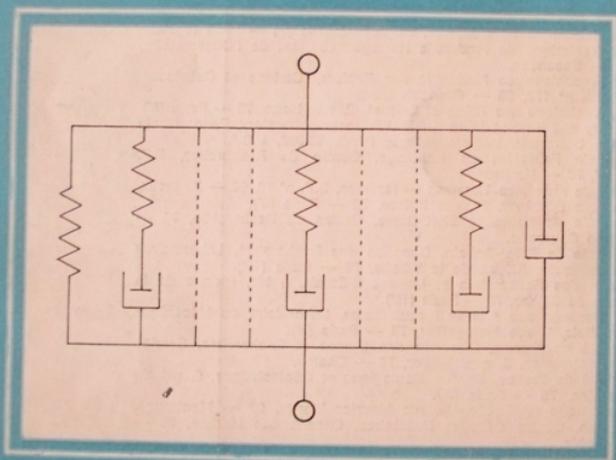


REVUE
DE

DE
L'INDUSTRIE
MINÉRALE

P.B. 39

REVUE FRANÇAISE DE RHÉOLOGIE
Distribution



CAHIERS
DU GROUPE
FRANÇAIS
DE RHÉOLOGIE
Tome II
Numéro 2

15 NOVEMBRE 1969

NUMERO SPECIAL

COLLECTIVITES MEMBRES
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

- Aquitaine-Organico. Laboratoire d'Applications de Serquigny. 27 — Serquigny.
- Bassin d'Essais des Carènes, 6, bd Victor, 75 — Paris (15^e).
- Bibliothèque de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, 60, bd St-Michel, 75 — Paris (6^e).
- Centre d'Essais et de Recherches Techniques des Tabacs, B.P. n° 2, 45 — Fleury-les-Aubrais.
- Centre d'Etudes du Bouchet (Direction des Poudres), 91 — Vert-le-Petit.
- Centre d'Etudes des Matières Plastiques, 21, rue Pinel, 75 — Paris (13^e).
- Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, 35, rue St-Dominique, 75 — Paris (7^e).
- Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, 23, rue de Cronstadt, 75 — Paris (15^e).
- Centre de Recherches, C.E.R.C.A., 26 — Romans-sur-Isère.
- Centre de Recherches du Comptoir des Textiles Artificiels, 69, rue Casimir-Périer, 95 — Bezons.
- Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67 — Strasbourg.
- Centre Technique du Cuir, 181, av. Jean-Jaurès, 69 — Lyon (6^e).
- Centre Technique de l'Industrie Horlogère, 39, av. de l'Observatoire, 25 — Besançon.
- Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses CEDEX n° 175, 38 — Grenoble-Gare.
- Centre Technique des Tuiles et Briques, 2, av. Hoche, 75 — Paris (8^e).
- Chemistry and Physics Library, 303, Whitmore Laboratory, Pennsylvania State University, University Park, Penn. 16 802, U.S.A.
- Compagnie Française de Raffinage, Centre de Recherches, B.P. n° 27, 76 — Harfleur.
- Compagnie Française Thomson — Houston, B.P. n° 10, 92 — Bagneux.
- Compagnie Pêchiney, 23, rue Balzac, 75 — Paris (8^e).
- Compagnie de Raffinage Shell-Berre, Centre de Recherches, 76 — Grand Couronne.
- Compagnie de Saint-Gobain, Direction des Recherches, Laboratoires Scientifiques, 52, bd de la Villette, 75 — Paris (19^e).
- Direction des Recherches et Moyens d'Essais, 5 bis, avenue de la Porte de Sèvres, 75 — Paris (15^e).
- Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Laboratoire de Mécanique des Sols, 1, rue Montgolfier, 75 — Paris (3^e).
- Electricité de France, Direction des Etudes et Recherches, Service Documentation, 6, quai Watier, 78 — Chatou.
- Electricité de France, Service Géologique et Géotechnique, 3, rue de Messine, 75 — Paris (8^e).
- L'Electronique Appliquée, 98, rue Maurice-Arnoux, 92 — Montrouge.
- ELF-Union, Centre d'Etudes Nucléaires, Chemin des Martyrs, 38 — Grenoble.
- ESSO-Standard, S.A.F., Centre de Recherches de Mont-Saint-Aignan, 76 — Mont-Saint-Aignan.
- Faculté des Sciences. Laboratoire de Mécanique. Route de Chauvigny, 86 — Poitiers.
- Fédération des Fabricants de Peintures, Vernis et Encres d'Imprimerie, Laboratoire des Peintures et Vernis, rue H.-Dunant, 94 — Thiais.
- Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, 75 — Paris (16^e).
- Institut Français du Pétrole, Dir. Doc. Inf. 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92 — Rueil-Malmaison.
- Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, 12, rue de l'Industrie, 68 — Saint-Louis.
- Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Académie Tchécoslovaque des Sciences, Vyséhradská 49, Praha 2, Nové Město, Tchécoslovaquie.
- Institut National de la Recherche Agronomique, Etoile de Choisy, 78 — Versailles.

CAHIERS
DU
GROUPE FRANÇAIS
DE RHÉOLOGIE

Tome II — N° 2

15 Novembre 1969

SOMMAIRE

	PAGES
G.W. SCOTT BLAIR	L'histoire ancienne de la rhéologie..... 127
D. BONSIGNOUR	Etude des propriétés mécaniques du polyméthacrylate de méthyle par une méthode statique 131
M. DAVIN	Etudes statistiques sur la rupture en vue de l'ajustement d'un modèle non-linéaire..... 143
J.F. STOLTZ A. LARCAN, et M. STOLTZ	Etude de la relation pression — débit applicable au sang 163
J.C. ROSSO	Contribution à l'étude des propriétés rhéologiques des copolymères polyesters insaturés-styrolène. Influence de la température et de la réticulation. II. — Propriétés rhéothermiques et rhéoptiques 169

L'histoire ancienne de la rhéologie

par G.W. SCOTT BLAIR

La rédaction m'a demandé de traduire en français mon petit article sur ce sujet^(*), bien que je n'aie pas grand'chose à ajouter à ce que j'ai écrit dans mon livre : « *A Survey of General and Applied Rheology* ». Mais la deuxième édition de ce livre est épuisée depuis longtemps et l'on m'a affirmé que ce nouvel article serait apprécié par les lecteurs des « Cahiers ».

Comme définition de la Rhéologie, je propose la suivante : *étude de la déformation de la matière, écoulement inclus*, avec les réserves habituelles, à savoir que l'on n'envisagera que les études relatives au comportement ou à la constitution de la « matière ». Sont exclus par exemple les sujets tels que l'hydro- ou l'aérodynamique, ou la théorie de l'élasticité pure. Il est normal également que la signification du terme « matière » soit limitée aux atomes et aux molécules et que l'écoulement des électrons ne soit pas envisagé, puisque personne, à l'époque discutée, ne considérerait de particules plus petites que les atomes, dont l'étymologie signifie précisément : *insécable*.

On a étudié l'écoulement continu de l'eau depuis les temps les plus reculés. Par exemple, les Sumériens prenaient comme unité de poids la quantité d'eau qui s'écoulait d'un vaisseau par unité de temps et les horloges à eau ou « clepsydres » sont très anciennes.

La première trace que j'ai pu trouver comme témoignage de l'existence des changements de la viscosité de l'eau avec la température est l'invention d'une horloge à eau par AME-

NEMHET, « Chevalier et Serviteur du Sceau du Roi », qui servit quelques Pharaons vers le milieu du 16^e siècle avant J.-C. (Cette histoire a été évoquée par HÖPPLER [1]). L'horloge était d'un type déjà bien connu des Egyptiens. Elle consistait en un récipient côneique dont le fond était percé d'un trou. Quand l'eau s'en écoulait pendant la nuit, l'abaissement du niveau était compensé par une réduction de la surface. La forme était prévue pour que la profondeur de l'eau diminuât linéairement avec le temps. La figure 1, reproduite, avec autorisation, de l'article de HÖPPLER, montre l'analogie avec le viscosimètre moderne d'ENGLER. Ce qui est intéressant, c'est que l'angle du cône, reconstitué à partir des fragments trouvés dans le tombeau d'AMENEMHET, ne donnerait pas cette linéarité si la viscosité de l'eau restait constante. On peut supposer, de plus, qu'il n'y a pas eu, au cours des siècles, une grande évolution dans les changements de température pendant la nuit égyptienne. HÖPPLER a trouvé que la variation de la viscosité avec la température était bien en accord avec la « correction » d'angle faite par AMENEMHET.

Sans doute cette expérience de rhéologie primitive n'était-elle qu'empirique, mais il est évident qu'elle a réussi, sans quoi AMENEMHET n'aurait pas pu garder son poste, ni peut-être sa tête !

Les philosophes grecs discutaient beaucoup sur des problèmes abstraits, ayant un rapport avec la rhéologie, mais nous n'avons connaissance d'aucune expérience. ARISTOTE, s'il n'avait pas confondu les notions de densité et de viscosité, se serait approché de la découverte

(*) Bulletin British Society of Rheology, 1968, n° 3, p.1. Nous remercions vivement la B.S.R. d'avoir autorisé la traduction et la publication de cet article (N.D.L.R.).

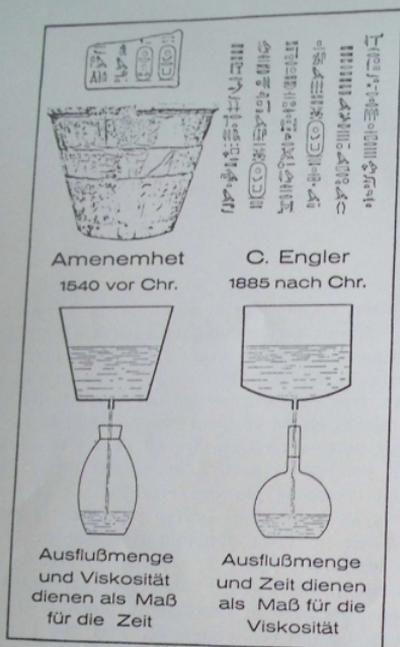


Fig. 1

A gauche : La quantité écoulee et la viscosité servent à mesurer le temps.

A droite : La quantité écoulee et le temps servent à mesurer la viscosité.

de la loi de STOKES pour la chute d'une sphère dans un liquide. Il écrivait : « Un corps qui se déplace dans un milieu donné en un temps donné, parcourra dans un milieu plus léger, cette même distance en un temps plus court, en proportion avec la consistance du milieu freinant. Considérons l'eau et l'air : le corps se déplacera dans l'air plus vite que dans l'eau, juste de la quantité dont l'air est plus léger et moins consistant que l'eau ». Mais il n'a pas compris ce que qu'il entendait par « plus léger » était un effet combiné de la plus grande différence des densités du corps mobile et du liquide et de la plus faible viscosité de celui-ci.

A mon avis l'emploi du dicton d'HÉRACLITE « *panta rhèi* » comme devise des rhéologues, n'est qu'une sorte de jeu de mots. HÉRACLITE ne voulait pas dire que tout s'écoule, pourvu que l'on attende assez longtemps, idée plus conforme à celle de la prophétesse DÉBORA : « Les montagnes s'écoulent (*) devant le Seigneur » (REINER [2]).

Il me semble qu'HÉRACLITE ait voulu dire simplement que toute chose est en état de perpétuel changement (Cf. mouvement brownien), par opposition à PARMÉNIDE qui enseignait que tout mouvement était illusoire. PARMÉNIDE était atomiste et pensait que tout l'espace devait être rempli d'atomes. Il ne pouvait imaginer aucun vide entre eux, parce qu'un espace vide ne contiendrait rien et que « rien » n'existe pas. En concluant à juste raison que, s'il n'y a pas d'espace vide, les atomes ne peuvent pas se déplacer, il avait entrevu le problème de la dilatance. D'ailleurs, il niait la possibilité de « propriétés opposées ». Par exemple, si la « dureté » existe, on ne peut pas postuler aussi l'existence de la « mollesse », parce que « mou » veut dire « non dur » et que les « non choses » ne peuvent pas être des choses. Tout cela nuisait à l'élaboration de théories rhéologiques sérieuses.

Les Indiens étaient plus souples que les Grecs et ils développèrent non seulement une théorie atomique, mais une conception beaucoup plus claire des molécules (ainsi désignées de nos jours). Nous ne savons pas grand' chose sur les contacts qui ont pu exister entre les philosophes grecs et indiens.

Les Indiens pensaient que toute la matière était construite à partir de cinq matériaux (ou propriétés) caractéristiques :

1. Substances - Terre : lourdes, rugueuses, dures, opaques, etc...
2. Substances - Ap : liquides, froides, glissantes, etc...
3. Substances - Tejas : chaudes, sèches, claires, raréfiées, lumineuses, etc.
4. Substances - Vāya : légères, froides, transparentes, raréfiées, etc...

(*) On traduit souvent « s'effondrent », mais le mot hébreu « nazlou » veut dire « s'écoulent ».

5. *Substances - Akasa (ou Akâsara)* : légères, raréfiées, élastiques et capables de transmettre le son.

Ils croyaient que les propriétés physiques de tous les matériaux n'étaient fonction que des proportions de ces éléments constitutifs.

Plus tard les écrivains associèrent les substances-Ap à la « *viscidité* », mais il est probable qu'ils voulaient dire « *collant* » plutôt que « *visqueux* ». La distinction entre « *visqueux* » et « *collant* » n'interviendra que beaucoup plus tard dans l'histoire de la rhéologie.

PRASASTAPADA (env. 3ème siècle ap. J.-C.) discutait de l'écoulement des liquides par gravité et montrait que la nature de l'écoulement était fonction des différentes sortes d'atomes. Lui-même et ses contemporains discutaient aussi sur l'ascension capillaire dans les sols et dans les plantes, ainsi que sur les propriétés élastiques des cordes d'arc, des dents, des os, de la corne, etc...

Les Indiens, par ailleurs, attribuaient les erreurs d'observation à trois causes :

- défaut d'un organe des sens,
- observation défectueuse produite par une insuffisance du stimulus,
- influence perturbatrice d'une prédisposition mentale.

(Pour plus de détails sur la physique ancienne des Indiens, voir ma conférence [3]).

Les Romains n'ont ajouté que peu de chose aux spéculations des Grecs, sauf LUGRÈCE, qui, certainement sous l'influence grecque, écrivit son poème fameux : « *De rerum natura* ». Deux citations en sont dignes d'intérêt :

« L'eau bouge et s'écoule sous une force motrice si minuscule, parce qu'elle est constituée de beaucoup de petites formes roulantes. Par contre la nature du miel a plus de cohésion, sa fluidité est plus apathique et son mouvement plus lent, toute l'étendue de sa matière est plus étroitement cohérente, parce qu'il n'est pas constitué de particules si lisses, ni si délicates, ni si rondes. »

« Tout objet tombant dans l'eau ou dans l'air léger doit régler sa chute d'après son poids, parce que la consistance de l'eau et la nature

légère de l'air ne peuvent pas ralentir chaque objet également, mais qu'elles cèdent d'autant plus aisément que le poids agissant est plus grand. »

VIRGILE signalait que les vignes exigeaient des sols possédant ce que nous appellerions les « *justes propriétés physiques* ».

Après la chute de Rome, je n'ai rien trouvé sur la rhéologie, jusqu'à l'époque de LÉONARD DE VINCI (1452-1519). Les Arabes et les Juifs, qui ont collaboré en parfaite harmonie pendant de longues années, surtout en Espagne, entretenaient une culture vivante, mais je crois qu'ils ne s'intéressaient pas à la rhéologie : tout comme les monastères chrétiens.

LÉONARD étudia l'hydrodynamique plutôt que la rhéologie : l'écoulement de l'eau par les orifices et les canaux et, au milieu du 16^e siècle, BERNARD PALISSY [4], bien que célèbre en tant que potier et céramiste, s'intéressa beaucoup aux sols agricoles et aux pâtes boulangères. Il signala les différentes propriétés des argiles exigées pour divers usages en céramique et en agriculture et il remarqua que « *entre les terres argileuses, il y a si grande différence de l'une à l'autre qu'il est impossible à nul homme de pouvoir raconter la contrariété qui est en icelles* ».

Il critiqua aussi les latins (probablement VIRGILE), qui considéraient les sols comme « *gras* ». Les sols ne sont pas « *visqueux* », mais « *pâteux* », parce que, mélangées avec l'eau, les pâtes se comportent comme les argiles et les sols. « *S'ils appelloient lesdites terres pâteuses, ils parleroyent beaucoup mieux et diroyent vérité, car nous sçavons que la farine et l'eau ont telle affinité, que soudain qu'elles sont entremeslées, elles se convertissent en un corps pâteux. Il faut donc appeler terres pâteuses et non point grasses ou visqueuses.* » (Il est évident que par « *visqueux* », il veut dire « *huileux* »).

On a supposé que FRANCIS BACON, au cours de son séjour à Paris comme jeune homme, aurait assisté avec fruit aux conférences de PALISSY, mais, ultérieurement, aurait jugé dangereux de mentionner ses relations avec un homme en danger de mort à cause de ses opinions théologiques. (Selon un exposé de Sir T.C. ALLEBUTT [5]).

En 1638, GALILEO GALILEI, dans ses « *Discours au sujet de deux nouvelles sciences* », discuta de la cohésion des cordes, des causes de rupture des solides et des contraintes dans les poutres.

L'année de la mort de GALILÉE naquit ISAAC NEWTON et HOOKE et NEWTON ouvrirent la voie à la rhéologie moderne.

L'histoire « ancienne » est maintenant terminée (*), mais une remarque s'impose : NEWTON n'a pas mesuré la viscosité des liquides. Selon toute probabilité le premier viscosimètre fut celui inventé par le Russe aux talents variés LOMONOSOV. VOLAROVICH [6] a publié un schéma de ce viscosimètre, reproduit figure 2. Il se situe entre un viscosimètre capil-

laire et une coupe d'écoulement, mais d'aspect très moderne. C'est en 1751 que LOMONOSOV l'a décrit.

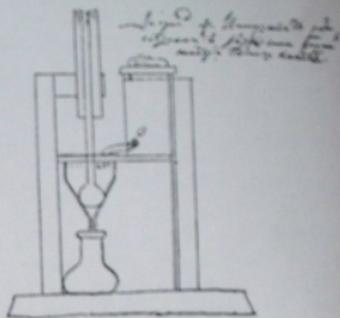


Fig. 2

(*) Un article du Dr H. MAJUKOVITZ, *The emergence of rheology* (Physics Today 21 (4), 23, 1968, repris dans le Bulletin de la British Society of Rheology, n° 4, 1968, pp. 3-19) constitue la suite normale de l'étude du Dr SCOTT BLAIR (N.D.L.R.).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HÖPPLER F. — *Kolloid Z.* 98, 1, 1942.
- [2] REINER M. — « *Deformation, strain and flow* », H.K. Lewis, London, 1960.
- [3] SCOTT BLAIR G.W. *Chem. and Ind.* — 61, 142, 1942.
- [4] PALISSY B. — « *Œuvres complètes* », Dubochet et Cie, Edn Cap. Paris, 1844.
- [5] ALLBUTT T.C. — « *Palissy, Bacon and the revival of natural science* », *Proc. Brit. Acad.* vol. 6, 1913.
- [6] VOLAROVICH M.P. — *Kolloidn. Zhur.* 16, 227, 1954.

Etude des propriétés mécaniques du polyméthacrylate de méthyle par une méthode statique⁽¹⁾

par Delphine BONSIGNOUR

Attachée de Recherche

RESUME

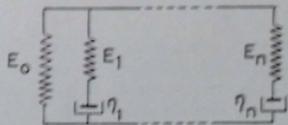
Nous nous sommes proposés de mettre en évidence le rapport existant entre le module statique E_0 et le module dynamique E^* par la détermination des spectres de relaxation et de retard tant en régime dynamique qu'en régime statique. D'après des travaux antérieurs effectués en régime dynamique, nous avons déduit, grâce à deux approximations différentes, le spectre de relaxation $H(\tau)$ pour une valeur de τ couvrant 10 décades. Un nouveau montage expérimental a été mis au point pour déterminer les courbes de fluage. Après avoir étudié les courbes contrainte-déformation en fonction de la température et retrouvé, grâce à ces mesures, la « transition β » mise en évidence lors de mesures dynamiques, nous donnons les premiers résultats expérimentaux des mesures de fluage.

I. INTRODUCTION

Les rapports existant entre le module statique E_0 et le module dynamique E^* présentent un grand intérêt en viscoélasticité. Si celui-ci est mesurable on peut déduire des résultats d'expériences dynamiques le comportement du matériau en régime statique ou inversement. Nous nous sommes efforcés de mettre en évidence ce rapport par la détermination des spectres de relaxation et de retard, tant en régime dynamique qu'en régime statique.

En effet, en accord avec la théorie de la visco-élasticité linéaire [1, 2] le comportement mécanique d'un corps peut être représenté par

un modèle de MAXWELL généralisé (ou modèle de WIECHERT) consistant en une suite infinie d'unités de MAXWELL (ressort et amortisseur en série) reliées en parallèle sur un ressort. On sait que pour un tel modèle la relation contrainte-déformatoin s'écrit :



$$\sigma = E_0 \varepsilon + \sum_1^n \frac{d\varepsilon/dt}{\frac{1}{E_i} \frac{d}{dt} + \frac{1}{\eta_i}}$$

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 24 avril 1968.

soit,

$$\sigma(t) = \left[E_0 + \frac{\tau}{1} \frac{E_0}{d/dt + 1/\tau} \frac{d}{dt} \right] \varepsilon(t) \quad (1)$$

avec, $\tau = \frac{\eta}{E_0}$, temps de relaxation.

On peut définir une fonction telle que :

$$\begin{aligned} \dot{h}(\tau) &= \theta & \text{si } \tau \neq i \quad (i = 1, 2, \dots) \\ \dot{h}(\tau) &= E_i & \text{si } \tau = i \end{aligned}$$

En posant $H(\tau) = \tau \dot{h}(\tau)$, l'équation (1) devient :

$$\sigma(t) = \left[E_0 + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) d\tau}{d/dt + 1/\tau} \frac{d}{dt} \right] \varepsilon(t) \quad (2)$$

$H(\tau)$ est le spectre de relaxation du modèle considéré. En appliquant à cette équation la transformation de Laplace, on peut déduire immédiatement le module de relaxation et le module dynamique en fonction du spectre $H(\tau)$. En effet, l'équation (2) devient :

$$\bar{\sigma}(p) = \left[E_0 + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) d\tau}{p + \frac{1}{\tau}} \right] \bar{\varepsilon}(p) \quad (3)$$

$$\text{ou} \quad \bar{\sigma}(p) = E(p) \bar{\varepsilon}(p) \quad (4)$$

Si l'on étudie le phénomène de relaxation, c'est-à-dire si l'on impose une déformation constante $\varepsilon(t) = \varepsilon_0$ pour $t > 0$, on a alors :

$$\bar{\sigma}(p) = \left[E_0 + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) d\tau}{p\tau + 1} \right] \frac{\varepsilon_0}{p}$$

soit, en terme de module de relaxation :

$$E(t) = E_0 + \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau} \quad (5)$$

Pour avoir le module dynamique dans le cas d'une vibration sinusoïdale appliquée à l'échantillon, il suffit de remplacer dans l'équation (3) p par $i\omega$ et le module dynamique s'écrit :

$$E^*(\omega) = E_0 + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{i\omega\tau + 1} i\omega d\tau$$

en séparant les parties réelle et imaginaire, on obtient :

$$E'(\omega) = E_0 + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau$$

$$E''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (6)$$

Connaissant les modules, il semble donc aisé de calculer le spectre de relaxation $H(\tau)$; les méthodes générales de calcul les plus couramment employées sont celles qui utilisent des approximations successives.

Nous avons déterminé précédemment [3] les propriétés du P.M.M. en régime dynamique. A l'aide de la méthode de phase [4] décrite au Congrès de Mécanique Appliquée de Stresa (1960), nous avons calculé les parties réelle et imaginaire du module d'Young complexe à partir de la vitesse de propagation et de l'amortissement des ondes longitudinales sur une gamme de fréquences de 1 à 60 kHz et pour des températures de -40°C à $+50^\circ\text{C}$. En fonction de la fréquence, nous avons noté que la partie réelle E_1 était pratiquement constante à partir de 10 kHz. En fonction de la température, nous avons remarqué que la courbe donnant l'angle de perte $\text{tg}\delta$ présente un maximum pour $+20^\circ\text{C}$ (figure 1). On est alors en présence du phénomène bien connu en chimie physique appelé « transition β » [5, 6] nettement visible à toutes les fréquences étudiées. Cette transition ou zone de dispersion secondaire se traduit également par une décroissance plus rapide de la partie réelle du module complexe E^* et par un maximum à

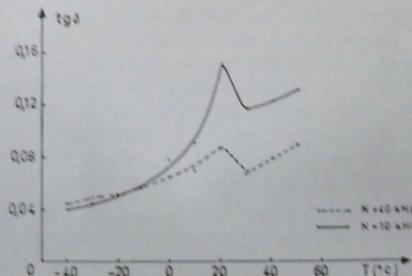


Fig. 1. — Angle de perte $\text{tg}\delta$ en fonction de la température

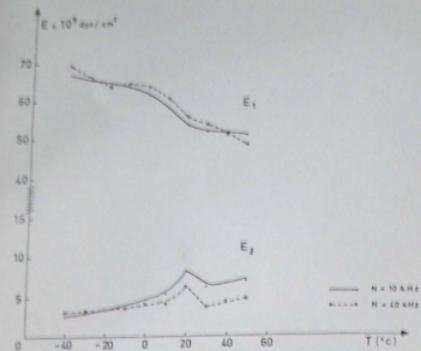


Fig. 2. — Module complexe E^* en fonction de la température

cette température de la partie imaginaire (figure 2). A l'aide d'une méthode de résonance en flexion, nous avons prolongé les courbes expérimentales vers les basses fréquences. De nos courbes lissées, tracées en coordonnées semi-logarithmiques, nous avons déduit par

translation horizontale une « courbe maîtresse » à la température arbitraire de 10°C (figure 3). Il est à noter que la variation du coefficient de translation en fonction de la température a bien l'allure prévue par la formule empirique de WILLIAMS, LANDEL et FERRY. Pour déterminer le spectre de relaxation, nous avons utilisé deux approximations différentes :

1° Celle de WILLIAMS et FERRY [7] qui donne deux formules selon que la pente m de $H(\tau)$ en fonction de τ dans un graphique bilogarithmique est inférieure ou supérieure à 1 :

$$H(\tau) = A E' \frac{d \log E''}{d \log \omega} \quad \tau = 1/\omega$$

avec

$$A = (2 - m)/2 \Gamma\left(2 - \frac{m}{2}\right) \Gamma\left(1 + \frac{m}{2}\right)$$

$1 < m < 2$

$$H(\tau) = A' E'' \left(2 - \frac{d \log E'}{d \log \omega}\right) \quad \tau = 1/\omega$$

avec

$$A' = m/2 \Gamma\left(1 + \frac{m}{2}\right) \Gamma\left(2 - \frac{m}{2}\right)$$

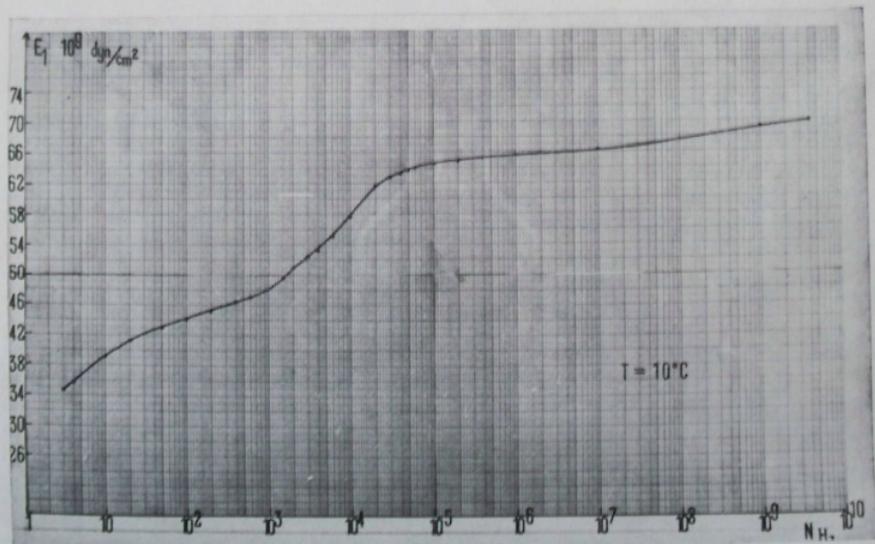


Fig. 3. — Courbe maîtresse. $T = 10^\circ\text{C}$

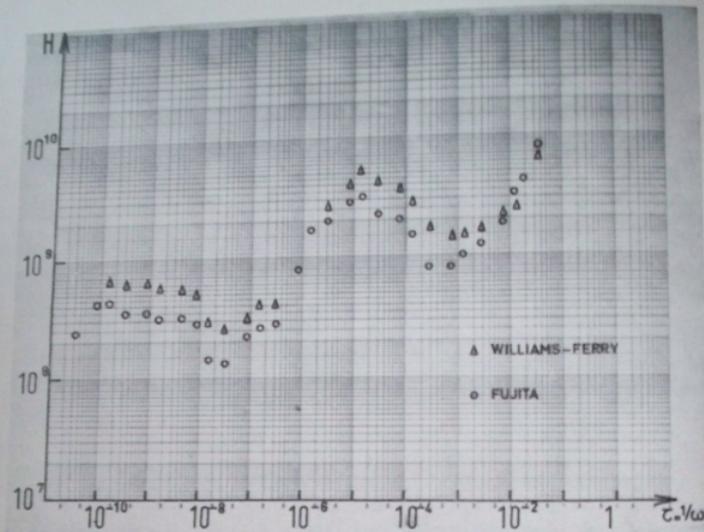


Fig. 4. — Spectre de relaxation

△ Approximation de Williams et Ferry
○ Approximation de Fujita

Les valeurs des facteurs correctifs A et A' sont tabulées en fonction de m .

2° Celle de FUJITA [8] qui se base sur un théorème d'inversion des équations intégrales du type Stieltjes et qui aboutit en première approximation à la formule :

$$H(\tau) = \frac{e^{\tau}}{2} \left[\frac{dE^*}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2 E^*}{d(\ln \omega)^2} \right] \tau = 1/\omega$$

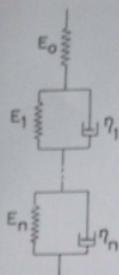
soit dans un graphique bilogarithmique

$$H(\tau) = \frac{e^{\tau}}{2} G^* \left[\frac{d \log G^*}{d \log \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \log G^*}{d \log \omega} \right)^2 - \frac{1}{4,606} \cdot \frac{d^2 \log G^*}{d(\log \omega)^2} \right] \tau = 1/\omega$$

Ces deux approximations appliquées à la partie réelle du module complexe ont donné

des spectres très voisins comme on peut le voir sur la figure 4.

C'est dans un but de comparaison que nous avons entrepris l'étude du P.M.M. en régime statique en vue de déterminer ce même spectre à partir de nouveaux résultats expérimentaux. Les spécimens de P.M.M. utilisés lors de mesures dynamiques étant des barreaux, l'expérience la plus accessible en régime statique est l'étude du fluage. Le calcul de la déformation d'après l'équation (2) en fonction de $H(\tau)$ lorsque la contrainte est imposée n'étant pas direct, on utilise dans ce cas un modèle qui est une suite infinie d'éléments de Kelvin (ressort et amortisseur en parallèle). La relation générale contrainte-déformation a alors la forme :



$$\varepsilon(t) = \left[D_0 + \int_0^{\infty} \frac{L(\tau) d\tau}{\left[\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right]^2} \right] \sigma(t) \quad (7)$$

$D_0 = \frac{1}{E_0}$ et $L(\tau)$ est le spectre de retard défini pour ce modèle de la même manière que $H(\tau)$ pour un modèle de Wiechert. Comme précédemment, on déduit de la transformée de l'équation (7),

$$\bar{\varepsilon}(p) = D(p) \bar{\sigma}(p) \quad (8)$$

la complaisance en imposant une contrainte constante $\sigma(t) = \sigma_0$ pour $t > 0$.

$$D(t) = D_0 + \int_0^{\infty} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) \frac{d\tau}{\tau}$$

Connaissant la complaisance, on peut donc calculer le spectre $L(\tau)$.

D'autre part, les modules $E(p)$ et $D(p)$ étant reliés par l'équation :

$$D(p) \times E(p) = 1$$

d'après les équations (4) et (8), $D(p)$ étant connu, on en déduira $E(p)$ et le spectre de relaxation sera ainsi déterminé.

II. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le but de notre étude est donc la détermination des courbes de fluage du polyméthacrylate de méthyle. Les deux montages successifs utilisés nous ont permis de déterminer tout d'abord le module statique E_0 et d'étudier les courbes contrainte-déformation du matériau. Nous avons choisi comme déformation la flèche que présente en son centre un barreau reposant sur deux appuis de niveau lorsqu'on lui impose une charge ponctuelle ; pour la commodité des mesures, nous avons choisi comme point d'application de la charge le milieu du barreau.

Le premier montage expérimental consistait en une tige cylindrique surmontée d'un plateau, le tout maintenu vertical à l'aide d'un guide glissant entre deux rails d'acier solidaires d'une potence. Les variations de la charge se faisaient par adjonction ou suppression de poids marqués sur le plateau circulaire. Les variations de la déformation étaient mesurées optiquement à l'aide d'un cathétomètre (figure 5).

En vue d'éliminer les frottements qui entraînaient d'erreurs la contrainte et surtout de pouvoir étudier le comportement du P.M.M. en fonction de la température, nous avons été amenés à repenser entièrement notre expérience en vue d'obtenir un montage télécommandé. Ce nouveau système composé d'un poids se déplaçant le long d'une tige filetée et monté sur pivot, permet d'avoir une charge

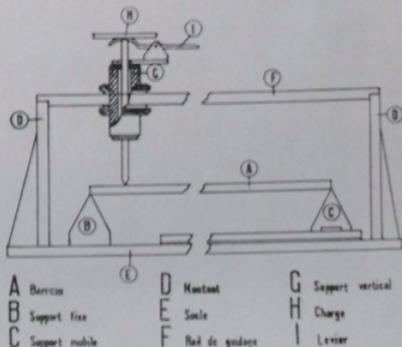


Fig. 5. — Premier montage expérimental

pouvant varier continûment jusqu'à 0,8 kg. Les déformations sont transmises à un enregistreur qui donne immédiatement la variation de la déformation en fonction du temps.

L'ensemble du montage est posé sur une plaque métallique maintenue rigoureusement plane. Le barreau repose sur ses deux appuis de niveau. La charge se compose d'un tube extérieur en duralumin. Une bague d'acier, mobile, placée entre deux vis pointeaux, permet de réaliser l'équilibre de l'ensemble. A l'extrémité avant du tube est fixée une tige cylindrique terminée en cône émoussé de manière à ne pas détériorer l'échantillon et à définir le point d'application de la contrainte. A l'intérieur de ce tube, une tige filetée sert de guide à un poids dont le déplacement dépend d'un petit moteur électrique à deux sens de

marche situé à l'extrémité arrière du tube. Un ergot fixé au poids et glissant dans une rainure pratiquée sur la partie supérieure du tube devant une échelle millimétrée permet de repérer la position de celui-ci. Un vernier solidaire du poids et tournant avec celui-ci nous donne le déplacement au $1/100^e$ de mm. Deux minirupteurs de sécurité placés aux extrémités de la rainure arrêtent instantanément le moteur lorsque le poids arrive en fin de course. Le moteur lui-même est relié à une minuterie qui permet d'obtenir une variation de la charge qui peut être soit continue, soit discontinue par des paliers dont on peut régler par avance la durée. Un levier actionné par un second moteur électrique, indépendant du premier, permet l'application ou la suppression de la contrainte (figure 6).

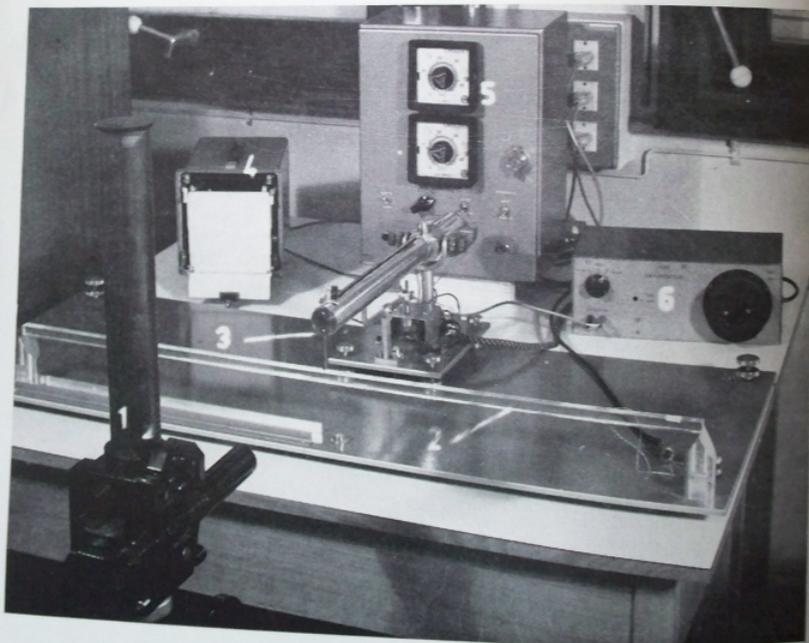


Fig. 6. — Montage expérimental

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1. Cathétomètre | 4. Enregistreur |
| 2. Barreau | 5. Minuterie |
| 3. Charge | 6. Amplificateur |

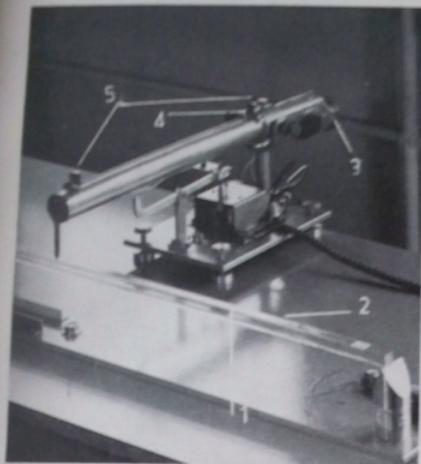


Fig. 7. — Détail du montage

1. Barreau
2. Jauges de contrainte
3. Moteur électrique
4. Ergot solide du poids mobile
5. Minirupteurs

La déformation (flèche au milieu du barreau) est mesurée à l'aide de jauges collées sur celui-ci à environ 10 cm de l'une de ses extrémités. La variation de résistance qui se crée lorsque le barreau est déformé se traduit par une variation de tension, qui, après amplification, est envoyée dans un enregistreur Chauvin-Arnoux ; on obtient directement sur papier les variations de la déformation en fonction du temps, la vitesse de déroulement du papier étant constante (figure 7).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons utilisé dans toutes nos expériences des échantillons en forme de barreaux de 1 m de longueur et de section carrée de 1,5 cm de côté.

a) Détermination du module statique

Nous avons déterminé le module statique par l'étude de la déformation instantanée des bar-

reaux sous l'action d'une contrainte déterminée. Nous avons pu vérifier à l'aide de ces expériences que le matériau est bien isotrope : la déformation est identique quelle que soit la face d'application de la contrainte. Pour six barreaux de P.M.M. soumis à trois contraintes différentes nous avons obtenu une valeur moyenne de :

$$E_s = 28,6 \cdot 10^9 \text{ dyn/cm}^2 \text{ (ou } 28,6 \cdot 10^9 \text{ pascals)}$$

La dispersion des résultats expérimentaux est inférieure à 5 %. Nous avons vérifié que l'on obtient la même valeur du module avec des barreaux de section carrée de 1 cm de côté sur une portée de 50 cm (les dimensions transversales ne permettent pas l'utilisation d'une portée de 1 m). Nous prendrons donc désormais cette valeur moyenne comme module d'Young statique du polyméthacrylate de méthyle (Plexiglas de la Société Alstom ; Altuglas qualité M 70).

b) Détermination des courbes contrainte-déformation

Nous avons étudié tout d'abord les courbes contrainte-déformation du matériau. Après avoir étalonné les appareils en vue d'établir la correspondance existant entre la déformation réelle (flèche au milieu du barreau) et la déformation enregistrée par l'intermédiaire des jauges pour une amplification donnée, nous avons conduit les expériences de la manière suivante : nous faisons varier continûment la charge depuis la valeur zéro jusqu'à une valeur donnée, puis, par inversion du sens de marche du moteur, nous ramenons celle-ci à la valeur initiale, la valeur maximum augmentant graduellement jusqu'à atteindre la valeur limite, soit 0,8 kg. En vue d'étudier les phénomènes de fatigue, l'expérience a été renouvelée plusieurs fois consécutivement. De plus, en utilisant un second moteur tournant plus rapidement (20 tr/mn au lieu de 4 tr/mn) nous pourrions ainsi comparer les courbes contraintes-déformation pour deux vitesses de charge différentes.

En vue d'étudier le comportement du matériau en fonction de la température, l'ensemble du montage a été placé successivement dans deux enceintes thermostatiques selon que l'on

travaillait à des températures inférieures ou supérieures à la température ambiante. A l'heure actuelle, les résultats expérimentaux se situent dans une gamme de températures de -20°C à $+40^{\circ}\text{C}$.

Les courbes expérimentales nous ont permis de faire les remarques suivantes :

— La charge ne dépassant pas $0,8\text{ kg}$, nous avons constaté que l'on n'atteint pas le domaine plastique. En effet, lorsque la charge décroît jusqu'à zéro, il reste une légère déformation résiduelle qui ne dépend pas de la contrainte maximum appliquée, ni du nombre de cycles effectués, tend très vite vers une valeur de la déformation qui est celle du barreau sous son propre poids et est d'autant plus faible que la température est plus basse.

— Le phénomène de fatigue est pratiquement inexistant dans les conditions d'expérimentation, c'est-à-dire au maximum trois cycles consécutifs. Les courbes des cycles correspondant aux expériences successives sont les mêmes aux erreurs expérimentales près.

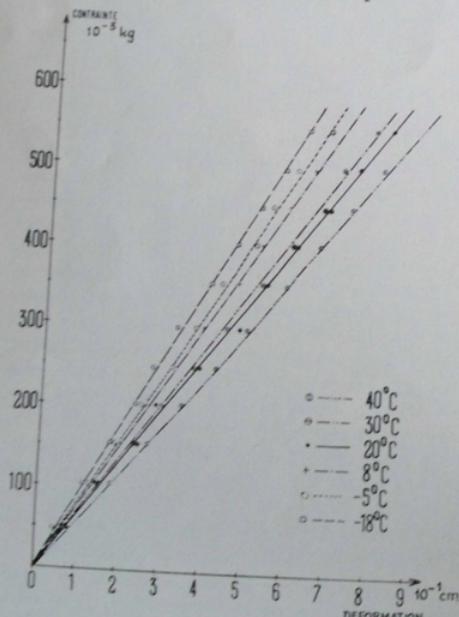


Fig. 8. — Courbes contrainte déformation en fonction de T

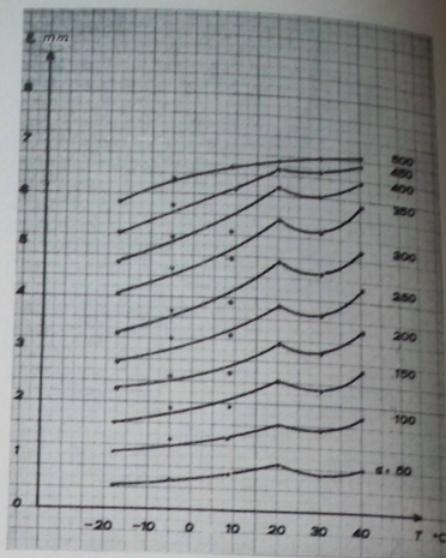


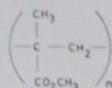
Fig. 9. — Déformation en fonction de la température pour différentes charges

Si nous traçons les courbes contrainte-déformation en fonction de la température (figure 8) nous obtenons un réseau de droites passant par l'origine et dont la pente varie en raison inverse de la température. Cependant, il faut noter les positions relatives des courbes à 20°C et 30°C . Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons alors tracé les courbes expérimentales donnant la déformation ϵ en fonction de la température pour les différentes contraintes étudiées (figure 9) et nous constatons que la déformation présente un maximum pour la température de 20°C . Il semblerait donc, que dans ces mesures statiques, nous retrouvions la transition β ou zone de dispersion du second ordre dont nous avons noté la présence à cette même température lors de nos mesures dynamiques.

Nous rappelons brièvement qu'un polymère amorphe tel que le polyméthacrylate de méthyle présente plusieurs zones de dispersion

qui peuvent être mises en évidence grâce à différentes méthodes expérimentales ; les plus employées sont d'une part une méthode dynamique donnant l'angle de perte en fonction de la température à fréquence constante (la fréquence généralement utilisée se situe aux environs de 1 Hz) et d'autre part une méthode volumétrique permettant d'obtenir la variation du volume spécifique en fonction de la température. Les différentes zones de dispersion ainsi que les températures de transition sont déterminées par l'observation des maximums sur la courbe de l'angle de perte et la position des ruptures de pente sur la courbe du volume spécifique. Pour le P.M.M. la transition principale ou transition vitreuse qui a lieu à environ 99° C a été associée à un mouvement de la chaîne carbonée tandis que la transition secondaire qui apparaît aux environs de 20° C a

été associée [9] aux mouvements des chaînes latérales carboxy-méthylées CO_2CH_3 , la formule générale du P.M.M. étant :



Il faut d'ailleurs noter que nous avons retrouvé cette zone de dispersion secondaire aussi bien dans nos expériences dynamiques dont la gamme de fréquence s'étend de 10 à 6.10^4 Hz que dans nos expériences statiques.

c) Etude des courbes de fluage

Parallèlement à l'étude des courbes contrainte-déformation, et en utilisant le même

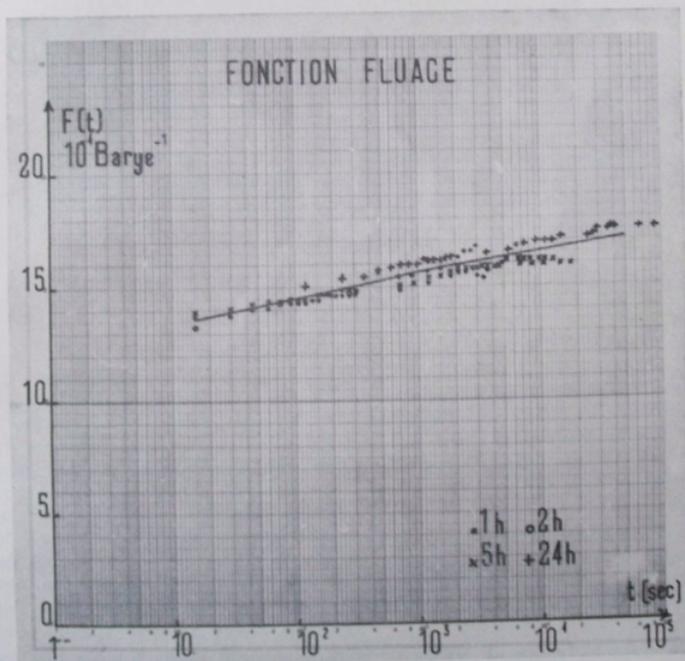


Fig. 10. — Fonction fluage pour différents temps de charge.
($T = +20^\circ\text{C}$, $\nu = 200 \text{ g}$)

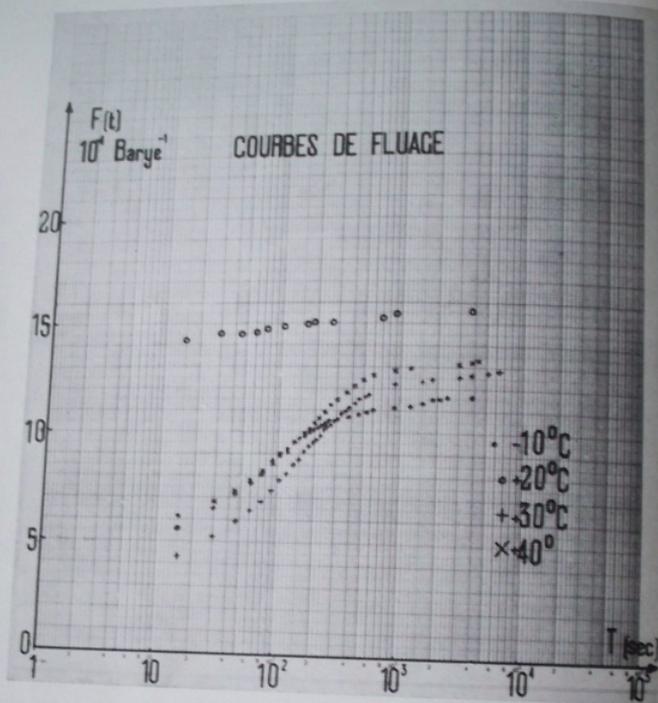


Fig. 11. — Courbe de fluage en fonction de la température

montage que précédemment, nous sommes en train de déterminer les courbes de fluage des barreaux de P.M.M. Pour cela, ayant fixé la contrainte à une valeur donnée, nous avons relevé les variations de la déformation en fonction du temps.

Nous avons constaté que cette expérience était très sensible à la température : une variation de 1° C en cours de mesure provoque une variation de la déformation très appréciable.

Nous avons tracé les courbes : $f(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$
 $f(t)$ étant la fonction fluage, $\varepsilon(t)$ la déforma-

tion et σ_0 la contrainte constante, en fonction de trois variables : la contrainte, t le temps d'application de cette contrainte (jusqu'à 24 heures) et la température. Les premiers résultats nous ont permis de constater que, à température constante et dans le domaine du comportement linéaire du matériau, les courbes sont pratiquement indépendantes de σ_0 et du temps d'application de cette contrainte. La très légère dispersion qui existe pour des temps de charge courts et des contraintes faibles devient pratiquement nulle, lorsque l'on augmente le temps de charge et la contrainte ; par exemple à température ambiante, pour $\sigma_0 = 0,200$ kg.

les courbes pour les différents temps de charge sont confondues sur les parties communes (figure 10).

En fonction de la température (figure 11) on peut noter encore le décalage de la courbe tracée à la température de 20° C par rapport aux autres courbes : cela peut s'expliquer par la

présence de la transition β que nous avons mise en évidence dans le paragraphe précédent.

Cette étude se poursuit actuellement en vue de tracer le réseau des courbes de fluage, qui doit nous permettre, par translation horizontale, d'avoir la courbe maîtresse et d'en déduire alors le spectre de relaxation $H(\tau)$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GROSS (B.)
Mathematical structure of the theories of viscoelasticity.
Herman et Cie, Paris, 1953.
- [2] WILLIAMS (M.L.)
Structural analysis of viscoelastic materials.
A.I.A.A. Journal, 2, 1964, n° 5, p. 785-808.
- [3] BISMUTH (W.), MILLE BOSSIGNOUR (D.)
Comportement rhéologique du polyméthacrylate de méthyle (Plexiglas) en régime dynamique.
Material prüfung, 8, 1966, n° 7, p. 245-50.
- [4] BISMUTH (W.)
Propagation et amortissement d'ondes progressives dans le caoutchouc étiré.
X^e Congrès International de Mécanique Appliquée, Stresa, 1960.
- [5] BOYER (R.F.)
Introductory Remarks for Symposium on Multiple Transition in polymers.
ACS. Polymer Reprints, 6, n° 2, sept. 1965, p. 503.
- [6] TURLEY (S.G.), HENNO KESKKULA
A survey of multiple transitions by dynamic mechanical methods.
ACS. Polymer Reprints, 6, n° 2, sept. 1965, p. 524.
- [7] FERRY (J.D.), WILLIAMS (M.L.)
Second approximation methods for determining the relaxation time spectrum of a viscoelastic material.
J. Colloid Sci, 7, 1952, n° 4, p. 347-53.
- [8] FUJITA (H.)
Higher approximation to relaxation spectra from dynamic measurements.
J. Applied Physics, 29, 1958, n° 6, p. 943-9.
- [9] DEUTSCH (K.), HOFF (F.A.W.), REDDISH (W.)
Relation between the structure of polymers and their dynamic mechanical and electrical properties. I. — Some Alpha-substituted acrylic ester polymers.
J. of Polymer Sci., 13, 1954, p. 565-82.

Etudes statistiques sur la rupture en vue de l'ajustement d'un modèle non-linéaire⁽¹⁾

par M. DAVIN

Ingénieur en Chef
des Ponts et Chaussées

RESUME

Dans les essais mécaniques des matériaux se manifeste en général une influence de variable temps (t) , appelée « hérédité » : toute « réponse » mesurable à des forces F , variables dans le temps est en général, non une fonction des F , mais une fonctionnelle des fonctions $F_i(t)$.

Le domaine de linéarité de ces fonctionnelles ne peut évidemment s'étendre jusqu'à la rupture. L'auteur a pensé que le meilleur moyen d'étudier certaines caractéristiques de la rupture consistait à soumettre un type d'éprouvettes à une succession de montées en charge alternant avec des paliers (programme de charge où la vitesse d'accroissement est périodique) et à déterminer la répartition en fréquence de la phase de l'instant de rupture par rapport à cette « période ». Pour des conglomérats de gravillons tendres il obtient une courbe qui n'amorce sa remontée que 3 secondes après la fin du palier et sa descente 3 secondes après le début du palier suivant (période 78 s dont 18 s de montée et 60 s de palier).

L'un des problèmes fondamentaux de la Rhéologie consiste à déterminer la « réponse » des matériaux aux sollicitations statiques qui leur sont appliquées. Par « statiques », nous entendons ici, non pas « invariables dans le temps », mais « variables assez lentement pour que les forces d'inertie restent négligeables ». Si la sollicitation est représentée par une fonction du temps, $f(t)$, désignant une force appliquée à une tige, ou un tenseur de contrainte

appliqué à un élément de volume, il lui correspond une certaine déformation $d(t)$ (allongement de la tige, tenseur de déformation de l'élément). La relation fonctionnelle entre $f(t)$ et $d(t)$ constitue la « réponse » de la tige, de l'élément de volume. Cette relation présente au point de vue mathématique le caractère d'une fonctionnelle affectée d'un paramètre t . Si le matériau n'est pas évolutif ou s'il a cessé de l'être (béton très ancien,

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 23 octobre 1968.

acier ayant subi un recuit de stabilisation) nous pouvons dire que la fonctionnelle est invariante par translation de l'échelle des temps.

$$F(f(t), t) = F(f(t+h), t+h)$$

Nous savons aussi que dans l'hypothèse du matériau non évolutif, à une sollicitation identiquement nulle en fonction du temps $f(t) \equiv 0$, correspond une déformation également identiquement nulle $d(t) \equiv 0$; en définitive, nous ne pouvons dire que fort peu de chose sur les propriétés de F communes à tous les matériaux non évolutifs, et pratiquement rien lorsqu'il s'agit de matériaux évolutifs.

Il est commode, en raison de l'énorme avance de l'Analyse fonctionnelle linéaire par rapport à l'Analyse non-linéaire, de supposer F linéaire. On obtient ainsi des théories pouvant donner lieu à de beaux développements mathématiques et dont l'accord avec l'expérience est très satisfaisant, pour des classes étendues de matériaux, à condition que les sollicitations qui leur sont appliquées ne dépassent pas certaines limites. Par contre, il est clair que de telles théories ne peuvent pas rendre compte d'une rupture. En Rhéologie linéaire la superposition indéfinie de « programmes de charge » définis en fonction du temps, ne peut avoir pour conséquence que la superposition des déformations correspondantes, non la localisation de la déformation en un point où elle devient infinie.

On pourrait, il est vrai, considérer la rupture comme un phénomène nouveau, intervenant lorsqu'une certaine fonctionnelle $F'(f(t))$ a atteint une certaine valeur, F' pouvant être plus ou moins liée à F . Mais l'hypothèse F' linéaire est rarement en bon accord avec l'expérience. En particulier, elle n'est pas compatible avec la rupture par fatigue en dessous du seuil de rupture à long terme sous charge constante, phénomène pourtant observé couramment, au moins sur les matériaux ductiles. Il serait intéressant de connaître, pour les matériaux usuels de construction, des fonctionnelles de définition relativement simple et permettant d'obtenir des résultats en accord avec les faits. Cela permettrait notamment, compte tenu de la répartition statistique probable, dans le temps, des charges prévisibles

sur un ouvrage, de connaître les véritables marges de sécurité. On sait en tout cas que les essais normalisés de laboratoire (montée en charge linéaire, à une vitesse telle que la durée de cette montée jusqu'à rupture soit de l'ordre de grandeur de la minute) sont très optimistes par rapport au chargement permanent : des bétons résistant à 400 bars à l'essai normalisé se sont rompus sous des charges inférieures à 300 bars maintenues pendant quelques jours.

Au lieu de définir la « réponse » d'un élément de matériau ou d'ouvrage par une fonctionnelle (dont le maniement, et même la simple formulation, peut présenter des difficultés si elle n'est pas linéaire) il arrive qu'on l'exprime au moyen de « modèles analogiques » mécaniques ou électriques. Là encore, l'hypothèse de linéarité procure de grandes facilités, mais on peut imaginer des modèles non-linéaires. A une relation linéaire instantanée entre la force et la déformation correspond un ressort en analogie mécanique, un condensateur en analogie électrique; à une relation linéaire entre la force et la vitesse de déformation correspond un amortisseur ou « dashpot » en analogie mécanique, une résistance ohmique en analogie électrique. On démontre que par combinaison d'un nombre suffisant de tels éléments, montés en série et en parallèle, on peut obtenir une « réponse » aussi voisine que l'on veut de toute réponse « linéaire » (c'est-à-dire satisfaisant au principe de superposition) compatible avec les principes de la Thermodynamique.

Mais si l'on veut simuler une réponse non-linéaire, il faut employer d'autres éléments, par exemple des éléments comportant des frottements solides, des ressorts à caractéristique non-linéaire, etc... Nous en trouvons un exemple dans la thèse de M. MORLIER [1] sur la déformation des roches, où il est fait usage du patin, organe irréversible ayant un « seuil » nul ou positif S dans un sens (ce qui signifie qu'il interdit tout mouvement dans ce sens tant qu'il n'est pas soumis à une force S dans le même sens — par exemple une force de traction pour un mouvement d'allongement — et qu'il se déforme sous cette force constante S) et un seuil S' dans l'autre sens (l'un des deux seuils S , et S' , pouvant être infini, ce qui signifie

que le patin bloque tout mouvement dans le sens correspondant.

Des modèles analogiques électriques ont été étudiés par GRUNTFEST et MULLER [2], dans lesquels la non-linéarité résulte de la modification de résistivité des résistances électriques, due à l'échauffement produit par effet Joule.

Nous pouvons aussi former un modèle non-linéaire en mettant en parallèle un amortisseur avec une tige douée de caractéristiques non-linéaires, déterminées par exemple d'après l'allongement limite du matériau étudié en fonction de la charge, appliquée pendant une longue durée. La tige n'est pas un « élément simple » au sens adopté ci-dessus, mais il est facile de montrer qu'on peut obtenir une approximation de son comportement aussi précise que l'on veut en mettant en parallèle un nombre suffisant de chaînes constituées chacune d'un patin en série avec un ressort (figure 1). Il suffit que le « module tangent » de la tige soit non-croissant en fonction de la

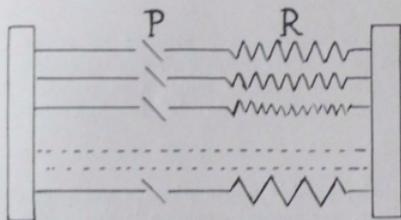


Fig. 1
P : patins ; R : ressorts

charge, ce qui d'ailleurs s'impose pour un modèle représentant le comportement d'un matériau au voisinage de la rupture ; dans le modèle à patins et ressorts, ce module tangent n'est autre que la somme des raideurs des ressorts associés aux patins qui n'ont pas encore « dérapé ».

Une information déjà très utile sur la réponse d'un matériau est donnée par la courbe des charges de rupture en fonction de la vitesse de chargement, dans les processus à vitesse de charge constante (tels que ceux des essais normalisés de résistance). Dans un domaine de variation de vitesse extrêmement étendu, limité

seulement du côté des grandes vitesses par la condition de non-introduction des forces d'inertie appréciables, on constate que la résistance à la rupture décroît à mesure que décroît la vitesse de chargement : cette décroissance étant toutefois très lente (par exemple 1 % pour une réduction de moitié de la vitesse de chargement) le temps de chargement varie presque en raison inverse de la vitesse de chargement. Pour des matériaux réellement solides, on observe toutefois une limite inférieure de la résistance à la rupture, si lent que soit le chargement.

Il faut toutefois tenir compte de l'énorme dispersion que présentent les essais de rupture pour la plupart des matériaux. L'écart quadratique moyen des résistances étant couramment de plusieurs centièmes, il peut arriver que de deux éprouvettes aussi identiques que possible, dont l'une est essayée à une vitesse mille fois plus grande que l'autre, ce soit la seconde qui présente la plus forte résistance. La courbe vitesse de chargement/résistance de rupture n'est donc valable que si l'ordonnée de chaque point expérimental est la moyenne des résistances obtenues sur un nombre suffisant d'éprouvettes essayées à la même vitesse de chargement. Le « nuage » de points expérimental se présente alors comme sur la figure 2.

L'essai le plus rapide, dans cette figure, est effectué à la vitesse $10^{3.5} = 3162$ bars par seconde. Il atteint donc la charge de rupture en $1/6$ de seconde environ, la résistance étant voisine de 500 bars. Pour une éprouvette dont la longueur est de l'ordre du décimètre, réalisée en un matériau dans lequel la vitesse de propagation des ondes mécaniques est de plusieurs kilomètres par seconde, la durée de l'essai est encore plusieurs milliers de fois supérieure au temps de transmission d'une onde d'une extrémité à l'autre de l'éprouvette. Dans ces conditions l'hypothèse statique, suivant laquelle « il est légitime de négliger les forces d'inertie » est encore parfaitement justifiée. Quant à l'essai le plus lent, il durerait environ $300 \cdot 10^3$ soit 3 millions de secondes, c'est-à-dire un peu plus d'un mois.

Mais en admettant même que le nombre de points soit suffisant pour que les conséquences de la dispersion soient éliminées, la courbe :

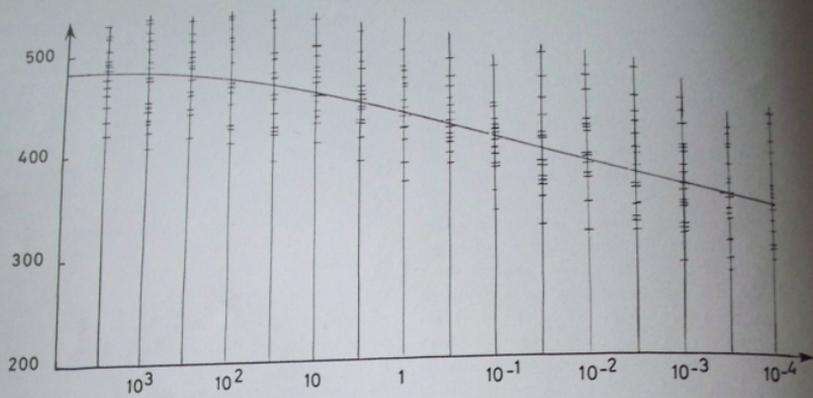


Fig. 2. — Courbe de la résistance moyenne d'un béton en fonction de la vitesse d'augmentation de la charge.
 En abscisses : échelle logarithmique en bars/seconde (vitesses décroissantes de gauche à droite).
 En ordonnées : échelle en bars.

vitte de chargement/résistance de rupture, ne peut pas donner certains renseignements sur le mécanisme des ruptures. Elle ne nous dit pas si le phénomène de la rupture est amorcé par d'autres phénomènes difficiles à déceler, mais tels que le processus une fois déclenché se poursuit, même sans augmentation de la charge, jusqu'à rupture effective. Nous avons pensé qu'un chargement par montées et paliers alternés donnerait plus d'informations à ce sujet. Nous avons ainsi conçu des programmes d'expérimentation sur le principe suivant :

Des éprouvettes aussi semblables entre elles que possible, exception faite d'un certain paramètre λ que l'on peut faire varier à volonté, sont soumises à une charge qui croît linéairement au cours d'intervalles de durée T_m (montées en charge) et reste constante au cours d'intervalles de durée T_p (paliers) alternant avec les précédents. La vitesse m de croissance de la charge est la même pour tous les intervalles T_m , de sorte que les charges correspondant aux paliers successifs forment une progression arithmétique de raison mT_m . La somme $T = T_m + T_p$ est une « période » pour la fonction représentant la dérivée de la charge par rapport au temps, fonction qui

vaut alternativement 0 pendant les temps T_p et m pendant les temps T_m ; elle est également une période pour la fonction représentant la charge, diminuée de la fonction linéaire $\frac{m T_m}{T} t$. Tout instant, par rapport à cette période, possède une « phase » qui peut être définie, par exemple, comme la durée écoulée depuis le précédent début de palier, ou comme le rapport de cette durée à la période. L'objet de l'expérimentation consiste à déterminer la répartition en probabilité de la phase de l'instant de la rupture.

L'un des avantages de ce processus expérimental, c'est qu'il n'est pas affecté par la dispersion des résistances à la rupture. Pour interpréter correctement la répartition trouvée, il suffit de pouvoir affirmer que les mêmes éprouvettes soumises à une charge croissant

linéairement à la vitesse $m \frac{T_m}{T}$ (vitesse moyenne d'accroissement de la charge) auraient présenté des résistances réparties à peu près uniformément sur un intervalle correspondant à plusieurs périodes. Cette condition est même d'autant plus facilement réalisée que le phé-

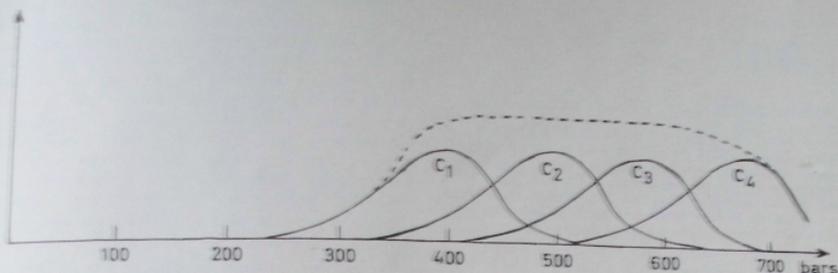


Fig. 3

En ordonnées, nombre de ruptures
La courbe pointillée représente la somme des ordonnées des courbes C₁, C₂, C₃, C₄.

nomène de rupture étudié présente plus de dispersion ; mais de toute façon elle est facilement satisfaite grâce aux variations du paramètre λ . Si par exemple nous représentons (figure 3) par les courbes C₁, C₂, C₃, C₄ les fréquences des ruptures en fonction de la contrainte pour les éprouvettes dont le paramètre λ prend les valeurs $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$, la courbe C qui représente les fréquences cumulées, présente un méplat équivalent presque à un palier dans la région 400-600. Or, il est facile de faire en sorte que cette région corresponde à plusieurs périodes.

Pour tout modèle donné, on peut déterminer par le calcul la répartition en phase des ruptures dans le processus par montées et paliers alternés, si l'on admet que la répartition est uniforme dans le processus par augmentation linéaire de la charge, moyennant une hypothèse sur la façon dont la dispersion s'introduit dans le modèle.

Si on adopte un modèle simple et plausible (c'est-à-dire susceptible a priori de représenter à peu près correctement les faits expérimentaux) la répartition trouvée présente le plus souvent les caractères suivants :

1° la proportion $\frac{\text{nombre de ruptures en palier}}{\text{nombre de ruptures en montée}}$

est comprise entre 0 et $\frac{T_p}{T_m}$.

2° la fréquence des ruptures est croissante au

cours de la montée en charge et décroissante au cours du palier, d'autant plus (1) que le matériau est plus sensible au temps et par conséquent que la proportion

$$\frac{\text{nombre de ruptures en palier}}{\text{nombre de ruptures en montée}}$$

est plus grande. Pour un matériau « presque insensible au temps » (c'est-à-dire dont l'état présent ne dépend presque que de la contrainte présente) c'est pendant les premiers instants de la montée en charge que la fréquence des ruptures passe d'une valeur très faible à une valeur presque constante et, pendant les premiers instants du palier, qu'elle retombe à une valeur presque nulle (figure 4).

Un modèle plus compliqué, faisant intervenir un processus qui se développerait à partir d'un amorçage et aboutirait, après une durée non négligeable, à une rupture, pourrait rendre compte d'une répartition ayant une allure différente de celles figurées ci-dessus. L'augmentation de la fréquence (densité de probabilité) pourrait ne devenir appréciable qu'après un retard, lors de la montée, et de même la diminution de la fréquence au cours du palier. Le minimum et le maximum pourraient même être décalés, et même le rapport

(1) Abstraction faite des premiers instants de la montée et du palier.

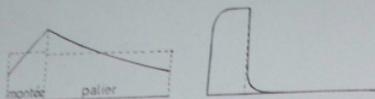


Fig. 4. — Variation, au cours de la période, de la densité de probabilité de rupture d'un matériau adéquatement représenté par un modèle formé d'une tige idéalement fragile (comportement linéaire jusqu'à la rupture) en parallèle avec un amortisseur, la charge de rupture de la tige étant une variable aléatoire uniformément répartie dans un large intervalle.

A gauche : matériau très sensible au temps (amortisseur très efficace)

A droite : matériau très peu sensible au temps (amortisseur peu efficace)

En pointillé sur figure de gauche : ordonnée moyenne pendant la montée et pendant le palier.

$$\frac{\text{nombre de ruptures en palier}}{\text{nombre de ruptures en montée}}$$

pourrait dépasser $\frac{T_p}{T_m}$ (figure 4 bis).

Supposons que la rupture soit déclenchée par un facteur critique $F(t)$, définissable mathématiquement comme une fonctionnelle de la fonction de la charge $p(t)$, lorsque ce facteur, en croissant, atteint une limite F_1 . Nous pouvons désigner $F(t)$ sous le nom de « fatigue » du matériau. Une classe simple de modèles mathématiques est obtenue si l'on pose que F se détermine en fonction du temps par l'intégration d'une équation différentielle de la forme

$$p = f_1(F) + k \frac{dF}{dt}$$

ou plus généralement $p = f_1(F, \frac{dF}{dt})$.

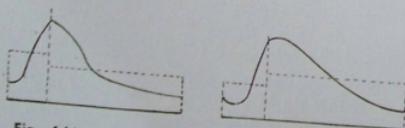


Fig. 4 bis. — A gauche, effet de retard modéré ; à droite effet de retard très accusé susceptible de décaler les minima et maxima et de faire que le rapport

$$\frac{\text{des nombres de rupture dépasse } \frac{T_p}{T_m}}$$

Supposant le matériau non évolutif (sauf pour les essais très lents, cette hypothèse est admissible même pour des matériaux tels que les bétons hydrauliques, dont l'évolution n'est sensible qu'à l'échelle de la semaine ou au moins de la journée) nous savons que la relation fonctionnelle doit satisfaire la condition d'invariance par translation de l'échelle des temps : c'est bien le cas des relations ci-dessus. La deuxième forme ci-dessus a déjà assez de généralité pour que nous puissions espérer obtenir, avec elle, des ajustements acceptables dans le domaine des fonctions $p(t)$ non décroissantes. Si nous admettons que le facteur critique se confond avec la déformation (1), f_1 est fonction croissante de ses deux arguments, en vertu des principes de la Thermodynamique et de la stabilité de l'équilibre du matériau avant rupture. On en déduit que si la dérivée

$\frac{dF}{dt}$ est continue, elle est positive dans les

essais, conduits à partir d'un état initial non contraint, et à charge non décroissante. En effet, à l'instant initial t_0 , p est nul ainsi que

F et $\frac{dF}{dt}$. Si à un instant ultérieur t_1 , la dérivée

$\frac{dF}{dt}$ était négative, la continuité exigerait qu'à

un instant intermédiaire t_2 au moins, ($t_0 < t_2$

$< t_1$), $\frac{dF}{dt}$ soit négative et décroissante. Comme

f_1 est croissante par rapport à ses deux arguments, $p(t)$ serait alors décroissante puisque ses deux arguments seraient décroissants en t , ce qui est contraire à l'hypothèse.

Pour prendre en compte la dispersion inévitable, ainsi que la « dispersion dirigée » résultant de la variation de λ , le plus simple est de

poser
$$p - p_a = f_1\left(F - F_a, \frac{dF}{dt}\right)$$

avec $-p_a = f_1(-F_a, 0)$

p_a étant une variable aléatoire à densité de probabilité à peu près constante dans un intervalle correspondant à plusieurs paliers (on l'admettra même tout-à-fait constante pour

(1) Cette hypothèse cadre assez bien avec l'expérience. Elle est admise à la base de certaines théories, par exemple celle du « calcul à la rupture » du béton armé.

simplifier). Il ne restera dès lors qu'à rechercher, compte tenu du programme de charge $p(t)$ (soit, au cas particulier,

$$p(t) = Ka T_m + (t - t_0 - KT) a \\ \text{de } t = t_0 + KT \text{ à } t = t_0 + KT + T_m$$

$p(t) = (K + 1) a T_m$
 de $t = t_0 + KT + T_m$ à $t = t_0 + (K + 1) T$
 T , période, égale à $T_m + T_p$, K , nombre entier quelconque), la répartition en phase de l'instant de la rupture, pour la comparer à celle obtenue expérimentalement. Il est à noter que cette recherche n'exige pas l'emploi du calcul des probabilités; on peut raisonner en « flux », mais on ne doit pas oublier que la détermination de la courbe de répartition expérimentale exige un grand nombre d'essais.

Une précaution préliminaire est à prendre. Une équation différentielle du premier ordre admet une infinité de solutions. Nous sommes ainsi conduits à préciser un peu les propriétés de la fonction f_i afin que ce fait n'ait pas de portée pratique. La fonction f_i est croissante par rapport à ses deux arguments. Si donc nous partons d'un instant t , auquel correspond une valeur de p , aux différentes valeurs initiales de F que nous pouvons choisir à cet instant correspondent des valeurs de $\frac{dF}{dt}$ qui sont décroissantes par rapport à F en vertu de la relation :

$$d \left(\frac{dF}{dt} \right) \frac{\partial f_i}{\partial \left(\frac{dF}{dt} \right)} + d(F) \frac{\partial f_i}{\partial F} = 0,$$

$$\text{avec } \frac{\partial f_i}{\partial \left(\frac{dF}{dt} \right)} > 0 \text{ et } \frac{\partial F}{\partial f_i} > 0$$

Les courbes correspondantes tendent à se rapprocher lorsque t croît. Nous admettrons que cette tendance est suffisante pour qu'au bout d'une certaine durée, inférieure à celle d'un essai, les courbes issues de points représentatifs correspondant à des situations pratiquement possibles (1), soient à peu près confondues (courbe « stabilisée »).

Nous supposons maintenant que, tant que F n'a pas dépassé une certaine valeur F_l , f_i est

linéaire par rapport à F . S'il y a dispersion ou variation d'un paramètre, nous supposons F_l rattachée à F_i ; par exemple, leur différence est supposée constante.

Plaçons-nous alors dans la zone de linéarité, que nous supposons assez étendue pour permettre la confusion en une seule des courbes issues de différentes origines, ou « stabilisation » de la courbe $F(t)$ (voir ci-dessus). Nous trouvons alors que $p(t)$ étant une fonction à accroissements périodiques, il en est de même de $F(t)$.

Nous avons finalement adopté le modèle suivant :

$$\text{Phase de linéarité : } p = aF + b \frac{dF}{dt}$$

Phrase non-linéaire :

$$p = p_l - c(F_l - F)^2 + b \frac{dF}{dt}$$

F_l , étant la valeur de F à la limite de linéarité et F_i à la rupture, le raccordement des courbes relatives aux deux phases, en position et en direction, exige les conditions :

$$2c(F_l - F_i) = a \\ p_l = c(F_l - F_i)^2 = aF_i$$

A ce modèle mathématique correspond un modèle mécanique constitué par un amortisseur en parallèle avec une tige ayant pour caractéristique de traction (figure 5).

Dans la phase linéaire : $p = al$.

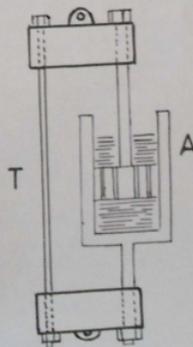


Fig. 5

T : tige ; A : amortisseur

(1) Si nous posons que, préalablement à l'essai, l'éprouvette n'a subi aucune contrainte, il n'y a qu'une seule situation initiale possible, avec $F = 0$. Mais, expérimentalement, cette condition n'est pas toujours facile à satisfaire.

Dans la phase non-linéaire :

$$p = p_1 - c(l_1 - l)^2$$

La courbe stabilisée de F en fonction du temps est alors facile à déterminer dans la phase linéaire. Au cours d'un palier, soit C_1 la force appliquée, nous avons la condition :

$$aF + b \frac{dF}{dt} = C_1$$

dont l'intégrale générale est, si nous prenons le début du palier comme origine des temps :

$$F = \frac{C_1}{a} + C_2 e^{-\frac{at}{b}}$$

Pendant la montée qui suit, la force appliquée est $C_1 + m(t - T_p)$, l'équation différentielle est :

$$aF + b \frac{dF}{dt} = C_1 + m(t - T_p)$$

dont l'intégrale générale est :

$$F = \frac{C_1}{a} - \frac{m}{a} \left(T_p + \frac{b}{a} \right) + \frac{m}{a} t + C_2 e^{-\frac{at}{b}}$$

La condition de raccordement en fin de palier est :

$$C_1 - C_2 = \frac{mb}{a^2} e^{\frac{aT_p}{b}}$$

La condition de « stabilisation » c'est-à-dire de raccordement en fin de montée avec une courbe obtenue par décalage de T suivant l'axe

des temps et de $\frac{mT_m}{a}$ suivant l'axe des F est

$$\frac{C_1}{a} + C_2 = \frac{C_1}{a} - \frac{m}{a} \left(T_p + \frac{b}{a} \right) + \frac{m}{a} T + C_2 e^{-\frac{aT}{b}} - \frac{mT_m}{a}$$

soit après réductions et multiplications des 2

membres par $e^{-\frac{aT_p}{b}}$

$$C_1 e^{-\frac{aT_m}{b}} - C_2 e^{\frac{aT_p}{b}} = \frac{mb}{a^2} e^{\frac{aT_p}{b}}$$

$$\text{Posons } e^{\frac{aT_p}{b}} = a_p, e^{\frac{aT_m}{b}} = a_m, \frac{mb}{a^2} = P, \text{ à}$$

les deux équations en C_1, C_2 deviennent :

$$C_1 - C_2 = Pa_p; \quad \frac{C_1}{a_m} - C_2 a_p = Pa_p$$

système linéaire dont la solution est :

$$C_1 = -P \frac{1 - \frac{1}{a_m}}{1 - \frac{1}{a_m a_p}} \quad (\text{essentiellement négatif})$$

$$C_2 = P \frac{a_p - 1}{1 - \frac{1}{a_m a_p}} \quad (\text{essentiellement } > 0)$$

Le déterminant du système soit $\frac{1}{a_m} - a_p$ est essentiellement $\neq 0$, ainsi que son multiple par $-\frac{1}{a_p}$, qui est le dénominateur des expressions ci-dessus.

La variation de F pour une période est $\frac{mT_m}{a}$

Pour la durée du palier elle est :

$$\begin{aligned} & -C_2 \left(1 - e^{-\frac{aT_p}{b}} \right) \\ &= -\frac{mT_m}{a} \frac{b}{aT_m} \frac{C_2}{P} \left(1 - e^{-\frac{aT_p}{b}} \right) \\ &= \frac{mT_m}{a} \frac{b}{aT_m} \cdot \frac{\left(1 - \frac{1}{a_p} \right) \left(1 - \frac{1}{a_m} \right)}{1 - \frac{1}{a_p a_m}} \end{aligned}$$

Si b est très petit (matériau très peu « sensible au temps », ayant très peu de « mémoire »)

$\frac{1}{a_p}$ et $\frac{1}{a_m}$ sont très petits, la 3ème fraction

tend vers 1 pendant que la 2ème tend vers 0. La variation de F dans le palier est très faible

par rapport à sa variation totale $\frac{mT_m}{a}$ dans la période.

Si b est très grand, $1 - \frac{1}{a_p}$ est équivalent à

$$\frac{aT_p}{b}, 1 - \frac{1}{a_m} \text{ à } \frac{aT_m}{b} \text{ et } 1 = \frac{1}{a_p a_m} \text{ est équivalent}$$

à $\frac{aT}{b}$; le produit des 2ème et 3ème fractions

tend vers $\frac{T_p}{T}$. L'accroissement de F dans le palier, soit ΔF_p , est presque proportionnel à la durée du palier par rapport à l'accroissement ΔF de F dans la période, rapporté à la durée de celle-ci. Dans le cas général $\frac{\Delta F_p}{\Delta F}$ est compris entre 0 et $\frac{T_p}{T}$ (figure 6).

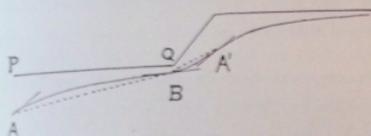


Fig. 6

On le démontre facilement par la comparaison, entre les coefficients angulaires des sécantes AB , BA' , et la moyenne des coefficients angulaires des tangentes A (ou A') et en B , la courbe AB étant une exponentielle amortie à asymptote horizontale, BA' une exponentielle amortie à asymptote parallèle à QP' . On notera toutefois que, sauf si l'influence du temps est très faible, $\frac{\Delta F_p}{\Delta F}$ se rapproche plutôt de $\frac{T_p}{T}$ que de 0 et par conséquent les rapports $\frac{\Delta F_m}{T_m}$ et $\frac{\Delta F_p}{T_p}$ sont assez voisins, ΔF_m représentant la variation de F pendant la montée en charge.

Ainsi, avec les données suivantes : $\frac{aT_m}{b} = 1$
 $\frac{aT_p}{b} = 2$, nous avons $a_m = e \# 2,72$
 $a_p = e^2 \# 7,4$ et le rapport $\frac{\Delta F_p}{T_p} : \frac{\Delta F}{T}$ est égal à :

$$\frac{b}{aT_m} \frac{T}{T_p} \frac{\left(1 - \frac{1}{a_m}\right) \left(1 - \frac{1}{a_p}\right)}{1 - \frac{1}{a_m a_p}}$$

$$= 1 \times \frac{3}{2} \times \frac{(1 - 0,368)(1 - 0,135)}{(1 - 0,050)} = 0,863$$

alors que le rapport des coefficients angulaires des tangentes d'inflexion est $e^2 \# 7,4$.

Si les ruptures se produisaient dans la phase de linéarité, leur fréquence dans un intervalle de temps donné serait proportionnelle à l'accroissement de F dans cet intervalle.

Nous pouvons maintenant aborder l'étude de notre modèle non-linéaire. Nous posons que p_i est aléatoire et réparti uniformément dans un intervalle correspondant à plusieurs périodes, les autres paramètres de la formule étant soit constants (a, b, c), soit déduits de p_i par les formules de raccordement (F_1, F_2). Les courbes de p en fonction de F ont ainsi la disposition indiquée figure 7.

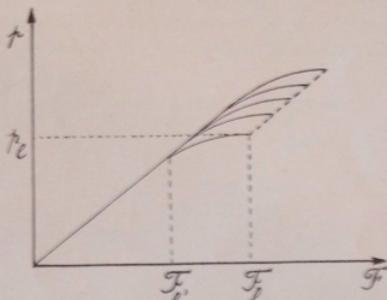


Fig. 7

Si nous portons maintenant sur un graphique, en abscisse le temps et en ordonnée d'une part l'effort exercé (croissant par paliers et montées alternés), d'autre part la valeur de aF , pour l'éprouvette de résistance illimitée p_i très grand) nous obtenons une courbe à accroissements périodiques. Si sur le même graphique nous portons la valeur de aF (en ordonnée) pour les éprouvettes réelles, nous obtenons des courbes qui sont confondues avec la précédente jusqu'à l'ordonnée F_1 et qui s'en détachent ensuite vers le haut jusqu'au point figuratif de la rupture correspondant à l'ordonnée F_2 , la différence $F_2 - F_1$ étant constante. La « partie détachée » de la courbe est déterminée par les équations différentielles :

pendant la « montée en charge » :

$$b \frac{dF}{dt} + 2c F_1 F - cF^2 = C'' - CF_1^2 + mt$$

pendant la durée du palier :

$$b \frac{dF}{dt} + 2c F_1 F - cF^2 = C' - cF^2$$

Cette seconde équation est intégrable. Nous avons donné aux constantes des valeurs telles que l'équation s'écrive :

$$\frac{dF}{dt} - 4F^2 + 2(F - C) = 0$$

Dans ces conditions l'intégration donne :

$$t = \frac{1}{2} \int \frac{dF}{C - F - 2F^2}$$

$$= \frac{1}{4} \left(\frac{C - 0,125}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{Arctg} \left[(F - 0,25) \left(\frac{C - 0,125}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

si $C > 0,125$

ou

$$= \frac{1}{4} \left(\frac{0,125 - C}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{Argth} \left[(F - 0,25) \left(\frac{0,125 - C}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

si $C < 0,125$

Pour la montée en charge, nous avons opéré par « cheminement » numérique. Les résultats, pour différentes valeurs des constantes, constituent l'annexe I.

On constate que la densité de probabilité théorique de rupture varie d'une manière considérable entre le maximum, qui se situe au début du palier, ou au voisinage immédiat et le minimum, qui se situe au début de la montée ou au voisinage. Le rapport de ces densités est du même ordre que dans le modèle linéaire correspondant. Par contre, l'introduction d'une phase non-linéaire tend à égaliser très nettement les densités de probabilité moyenne des

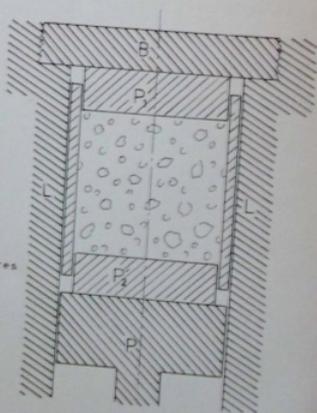
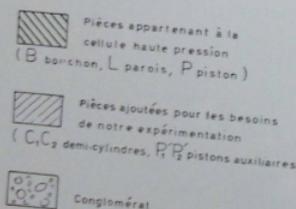


Fig. 8

ruptures dans le palier et dans la montée : elle provoque un certain retard dans la chute de la densité au début du palier et dans son relèvement au début de la montée en charge.

environ d'un conglomérat obtenu par compression préalable de gravillons tendres dans une cellule haute pression. La variation du taux de compression préalable fournissait le paramètre λ .

EXPERIMENTATION

Choix du phénomène étudié

Pour dégrossir la question du point de vue expérimental, nous avons choisi un phénomène de rupture qui puisse être obtenu sous une charge de quelques dizaines de newtons, avec une assez grande dispersion. Il s'agit de la rupture par traction d'une section de 60 cm²

Dispositifs expérimentaux et mode opératoire (figure 8)

Les gravillons sont renfermés dans un cylindre formé de deux moitiés se raccordant suivant deux génératrices opposées, dont le frottement sur les parois latérales de la cellule est réduit autant que possible par interposition de

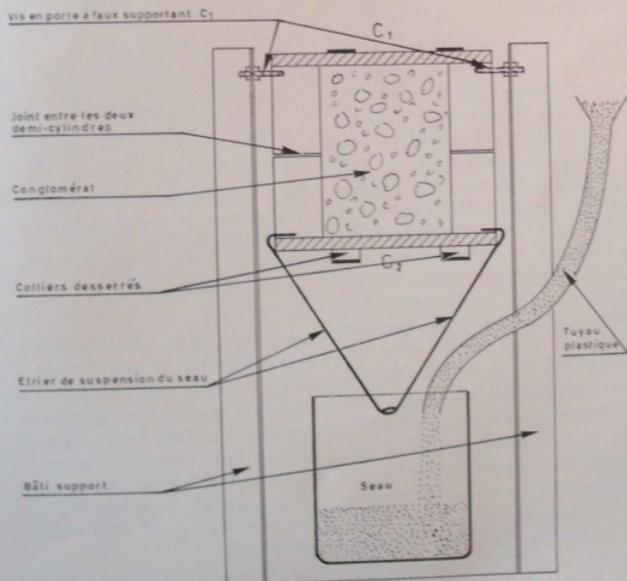


Fig. 9

graisse au sulfure de molybdène. De cette façon les pistons P_1 , P_2 devraient se déplacer à peu près symétriquement par rapport à C_1 , C_2 à partir d'une certaine pression (la graisse n'étant vraiment efficace qu'à haute pression). En réalité il est difficile de vérifier cette assertion, car nous n'avons pas trouvé le moyen de suivre les mouvements des demi-cylindres pendant la compression. Quand on ouvre la cellule, on constate en général qu'ils ont monté, non de la moitié de la montée du piston inférieur comme l'exigerait la symétrie, mais d'une quantité inférieure de plusieurs millimètres à cette moitié ; en outre, ils sont souvent décalés entre eux de 1, 2 et même parfois jusqu'à 3 mm. Mais ces variations semblent acquises pendant les 10 premières tonnes de la compression : elles ne sont pas en moyenne plus fortes quand la compression est poussée jusqu'à plus de 50 tonnes que lorsqu'elle est limitée à 20 tonnes. Dans ces conditions, on peut vraisemblablement compter sur une assez faible dissymétrie du compactage de l'éprouvette.

Après compression et décompression, puis dévissage du bouchon B , l'ensemble C_1 , C_2 et conglomérat est expulsé par le jeu du piston P , et au cours de sa sortie il est cerclé par des colliers à ruban-cremaillère. Il est alors suspendu comme l'indique la figure 9 et un seau est suspendu à la partie inférieure. Les colliers sont alors desserrés avec précaution et la charge commence, au moyen de grains de plomb versés dans le seau. Lorsque le conglomérat se rompt, le demi-cylindre inférieur tombe sur les colliers desserrés, la chute est ainsi limitée à 3 ou 4 mm, suffisante pour produire un choc très net, mais assez réduite pour qu'il tombe au plus quelques fragments de gravillon dans le seau. Si la rupture se produit au cours d'un palier, on note l'instant au moyen d'un chronomètre ; si elle se produit au cours d'une montée, on étrangle immédiatement le tuyau d'arrivée des plombs, qui est en matière plastique, et on pèse le seau. On admet (des vérifications ont été faites) que le plomb s'écoule d'un débit uniforme, sauf « incident de coincement » qui ne risque guère de passer inaperçu. Dans nos essais, la quantité de plomb versée au cours de chaque montée en charge était de 1 kilogramme et la durée d'écoulement

18 secondes (contre 1 minute pour la durée du palier).

Nous avons examiné s'il fallait tenir compte d'un effet dynamique. En 1 seconde 55 g de plomb tombent dans le seau. L'impulsion vers le bas, qu'ils lui communiquent, est égale à 0,055 V (V vitesse de chute, évaluée au maximum à 2 m/s d'après divers essais et raisonnements) soit 0,11 newton-seconde, ce qui correspond à une force supplémentaire de 0,11 newton, soit 11 grammes-force environ. Mais nous avons vérifié que pendant la der-

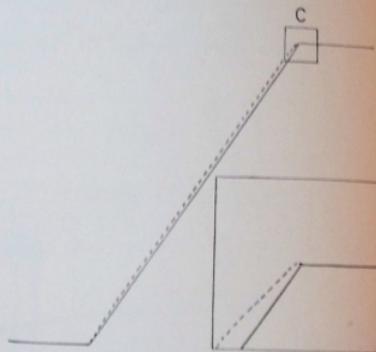


Fig. 10. — Variations de la charge en fonction du temps en trait plein la charge statique, en trait pointillé la charge comprise l'effet dynamique - Le détail du carré C est grossi 5 fois

nière seconde le débit décroît progressivement. En définitive, le supplément de force est à peine sensible aux approches du palier et il n'est pas certain que le niveau du palier soit dépassé. S'il l'est c'est au plus de 2 g environ, comme l'ont montré certains essais directs sur la balance. De toute façon, cette correction est d'un ordre de grandeur inférieur aux erreurs résultant du retard de l'arrêt de l'écoulement des plombs.

En définitive, nous estimons que les instants de rupture en palier ont été déterminés à une demi-seconde près et dans la montée également à une demi-seconde près, correspondant à 28 g de charge.

Résultats obtenus

Pour le moment, nous ne disposons que d'une population de 103 essais. Des conclusions intéressantes semblent pourtant s'en dégager.

En cours d'expérimentation le calibre des gravillons a été changé (39 éprouvettes réalisées au moyen de gravillon de 12 mm et 64 au moyen de gravillon de 6 mm) mais non leur nature. Il n'en est résulté aucun changement des caractères statistiques de la répartition en phase des ruptures, bien que la résistance moyenne ait un peu varié à égalité de compression préalable. Les valeurs de la compression préalable ont été soumises à des variations systématiques, généralement de 25 t à 45 t. Nous

avons obtenu le tableau I ci-après. La courbe des fréquences est donnée figure 11 (fréquences cumulées observées, courbe de lissage, fréquences instantanées déduites de la courbe lissée).

Si nous faisons la statistique comparée des ruptures en paliers nous trouvons les résultats donnés tableau II.

Les différences ne sont pas significatives. Les quartiles pour l'ensemble tombent à 4 s, 12 s, 30 s et dans chacune des classes les fréquences dans les limites de ces valeurs sont :

gros	6	7	4 ou 5	6 ou 7
petits	10	9	11 ou 12	9 ou 10

TABLEAU I
Résultats obtenus

		Gros gravillon																								
Rupture en palier (24 éprouvettes)	0 ^a	2	3	5	8	10	11	13	15	22	26	30	36	42	44	45	48	57								
	0 ^a	2		5	8																					
		2		5																						
Rupture en montée (15 éprouvettes)	Poids brut dans le seau depuis la fin du palier précédent			0	0,373	0,393		0,605	0,660	0,713	0,760	0,822														
			0,827	0,833	0,870		0,924	0,927	0,953	0,970																
	Poids net		0	0,33	0,37		0,54	0,63	0,65	0,71	0,74															
		0,77	0,79	0,85		0,86	0,87	0,89	0,92																	
		Petit gravillon																								
Rupture en palier (40 éprouvettes)	0 ^a	1	2	4	5	6	7	8	12	15	16	19	20	21	23	24	30	34	35	36	37	39	40	50	54	57
	0		2	4	5		7		12				19	20	23											
	0		2	4																						
	0			4																						
Rupture en montée (24 éprouvettes)	Poids brut depuis la fin du palier précédent			0,300	0,340	0,343	0,443		0,453	0,480	0,523	0,553														
			0,620	0,650	0,673	0,743		0,753	0,763	0,783	0,843															
			0,853	0,875	0,883	0,913	0,950	1,000	1,000																	
Poids net		0,28	0,30	0,32	0,41			0,46	0,50	0,53																
		0,59	0,63	0,65	0,72			0,73	0,76	0,79																
		0,83	0,85	0,85	0,87	0,96	0,97	0,98																		

TABLEAU II

Statistique comparée des ruptures en paliers

	de 0 à 59 s	de 10 à 19 s	de 20 à 29 s	de 30 à 39 s	de 40 à 49 s	de 50 à 59 s
gros	11	4	2	2	4	1
petit	18	6	6	6	1	3
	29	10	8	8	5	4

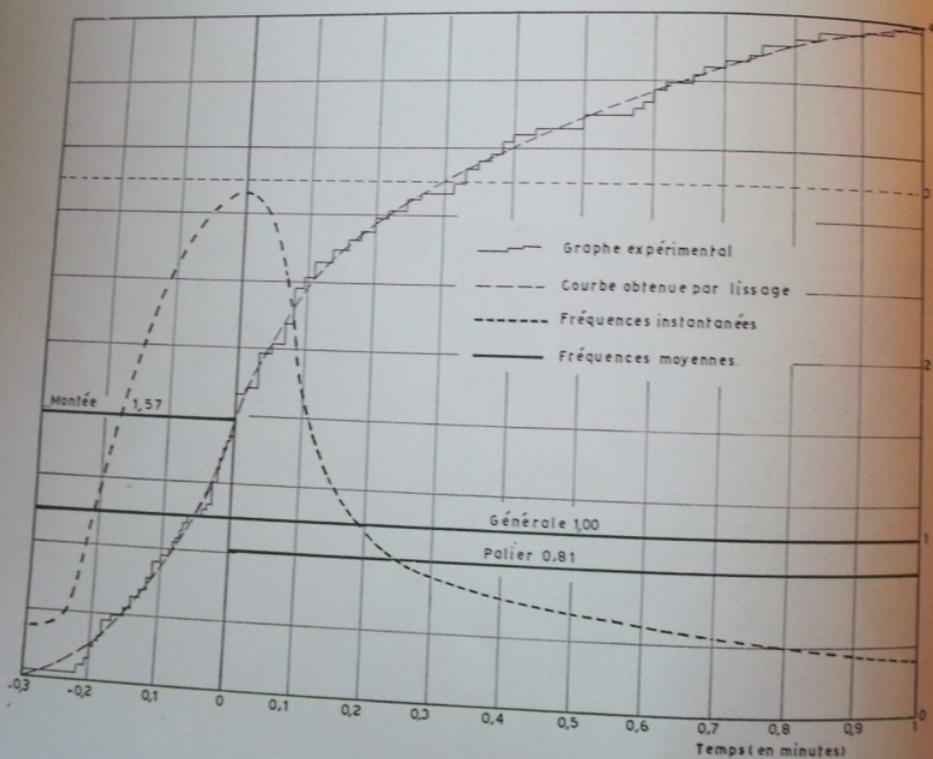


Fig. 11

Pour les ruptures en montée nous obtenons les quartiles suivants pour l'ensemble 0,46 - 0,72 - 0,85. Les fréquences dans ces limites sont :

	3	4	3 ou 4	4 ou 5
gros				
petits	6 ou 7	5 à 7	5 à 8	4 à 6

Les différences ne sont pas non plus significatives.

La proportion $\frac{\text{nombre de ruptures en palier}}{\text{nombre de ruptures en montée}}$

est presque la même pour les deux sortes de gravillon : $\frac{24}{15}$ soit 1,6 pour le gros, $\frac{40}{24}$ soit 1,67 pour le petit ; pour l'ensemble elle est 1,65 environ. Elle est presque exactement la moitié de $\frac{T_p}{T_m}$ qui est égal à 3,33.

COMPARAISON AVEC LES MODELES AJUSTES

Les courbes relatives aux modèles ajustés figurent en annexe. L'allure de la courbe des fréquences instantanées (densité de probabilité) de rupture pendant la durée du palier est assez

voisine de celle de la courbe expérimentale, pour l'un des modèles au moins ; mais dans ce modèle, la densité moyenne pendant la durée du palier est presque égale à celle obtenue pendant la montée, alors que dans l'expérience nous avons trouvé une variation du simple au double.

D'ailleurs, le modèle qui s'ajuste bien à l'expérience en ce qui concerne les portions de courbe relatives au palier s'ajuste mal en ce qui concerne les portions de courbe relatives à la montée. Il semble qu'en réalité on doit plutôt partir d'un modèle à faible amortisseur, dans lequel la fréquence instantanée de rupture diminue très rapidement dès le début du palier et se relève très rapidement dès le début de la montée en charge, et le compléter par un « organe temporisateur » dont les propriétés restent encore à préciser.

Mais seule une détermination très précise de la courbe expérimentale, qui suppose l'étude d'une population beaucoup plus nombreuse que celle qui a fait l'objet des présents travaux, peut guider une telle recherche, compte tenu, il est vrai, des idées théoriques que l'on peut concevoir sur le mécanisme de la rupture.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.J. MOELIER. — Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur.

Première thèse : Etude expérimentale de la déformation des roches. (Soutenue le 4 juin 1964).

Publiée par la *Revue de l'Institut Française du*

Pétrole et Annales des Combustibles liquides, 1964, vol. XIX, n° 10-11, octobre-novembre.

- [2] I.J. GRUNTFEST et G.E. MELLER. — Analog Study of the Dynamics of a Non-linear Maxwell Model System.

Transactions of the Society of Rheology 10,2, 529-543 (1966).

ANNEXE I

Ajustement de modèles

Modèle n° 1

Caractéristiques

Durée du palier : 1 minute
 Durée de la montée : 18 secondes = 0,3 minute
 Augmentation de la charge entre deux paliers : 0,5
 Amplitude (en ce qui concerne la charge) de la phase non-linéaire du modèle : 0,125
 Amortissement dans la phase linéaire : $e^{-0,2t}$ en 1 minute.

Résultats

Densité maximale de probabilité de rupture : 2,55 environ
 Densité minimale de probabilité de rupture : 0,22 environ
 Rapport approximatif : 11,5
 Densité moyenne en montée : 1,19 environ
 Densité moyenne en palier : 0,915 environ
 Rapport : 1,25 environ

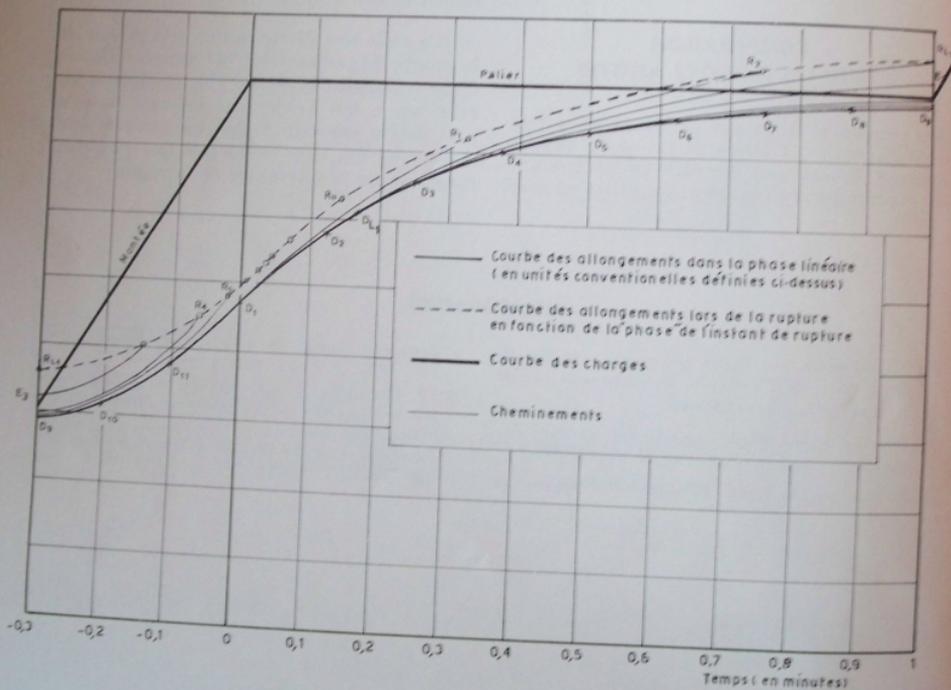


Fig. 12

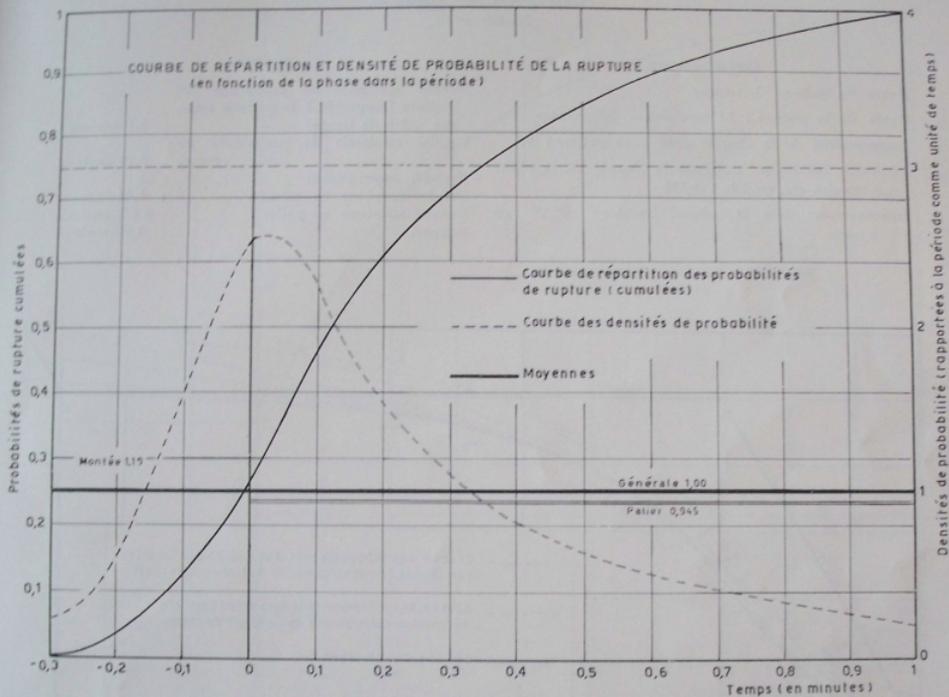


Fig. 13

ANNEXE 2

Ajustement de modèles

Modèle n° 2

Caractéristiques

Durée du palier : 1 minute
 Durée de la montée : 18 secondes = 0,3 minute
 Augmentation de la charge entre deux paliers : 0,5
 Amplitude (en ce qui concerne la charge) de la phase non-linéaire du modèle : 0,125
 Amortissement dans la phase linéaire : $e^{-4,5t}$ en 1 minute.

Résultats

Densité maximale de probabilité de rupture (rapportée à la période comme unité de temps) : 3,1 environ
 Densité minimale de probabilité de rupture : 0,15 environ
 Rapport approximatif : 21
 Densité moyenne en montée : 1,42 environ
 Densité moyenne en palier : 0,875 environ
 Rapport : 1,62 environ

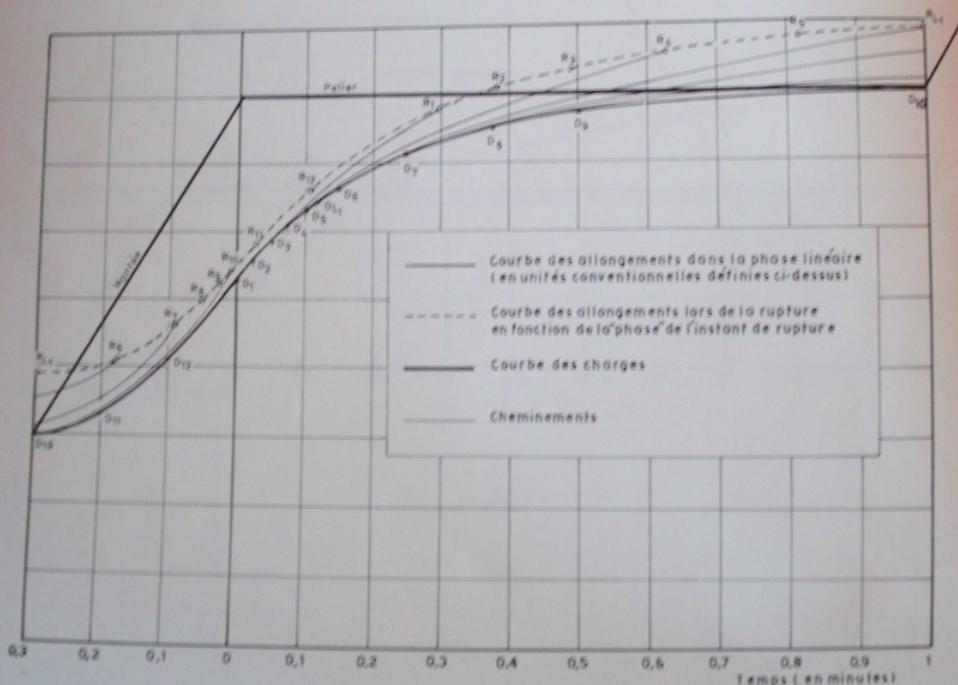


Fig. 14

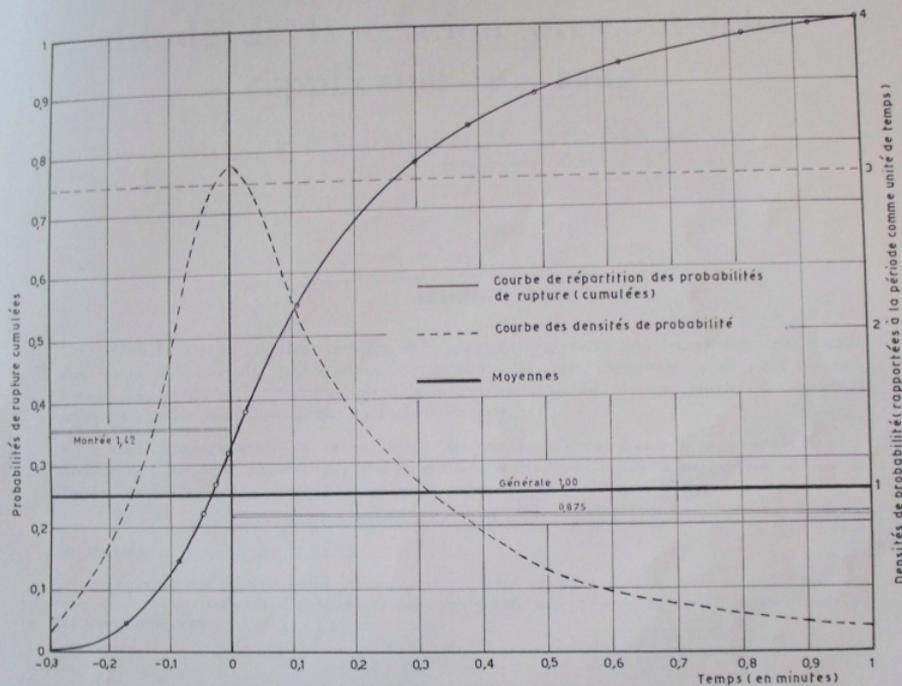


Fig. 15

Etude de la relation pression-débit applicable au sang⁽¹⁾

par J.-F. STOLTZ, A. LARCAN
et M. STOLTZ

RESUME

L'étude de la relation pression-débit pour le sang revêt une importance très grande dans la connaissance des phénomènes circulatoires. En effet, l'existence d'un seuil de contrainte peut certainement entraîner dans la microcirculation le blocage partiel de certaines zones par simple modification du seuil de contrainte.

Cette étude consiste en la recherche des courbes d'écoulement du sang, et en la vérification des résultats obtenus par des viscosimètres co-axiaux. Elle a permis de vérifier la bonne approximation donnée par la loi de Casson ($\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2} = s \dot{\gamma}^{1/2}$).

D'autre part, une relation approchée est dérivée en partie de la théorie de Krieger et Maron ($\tau_s^{1/2} = \tau_0^{1/2} + 2 \sqrt{2 s \bar{u}^{1/2}}$).

La méthode expérimentale décrite est générale et peut être utilisée chaque fois que l'on cherche des courbes d'écoulement pour un fluide non Newtonien pouvant être considéré comme homogène.

SYMBOLES UTILISES

L	: longueur du tube	τ	: contrainte de cisaillement
D	: diamètre du tube	τ_s	: contrainte de cisaillement à la paroi du tube
R	: $D/2$ rayon du tube	τ_0	: seuil de contrainte (Yield stress des anglo-saxons)
r	: distance de l'axe à un point du tube	$\dot{\gamma}$: vitesse de déformation
y	: $R - r$	$\dot{\gamma}_s$: vitesse de déformation à la paroi du tube
C	: concentration globulaire = hémocrite (entre 0 et 1)	s	: coefficient de l'équation de Casson.
ΔP	: pression (dynes/cm ²)		
Φ	: débit		
\bar{u}	: vitesse réduite = $\frac{4 \Phi}{\pi D^2}$		

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 11 décembre 1963.

L'étude théorique de la relation pression-débit pour le sang est très importante pour la connaissance générale des phénomènes circulatoires. En effet, l'existence d'un seuil de pression [4] peut entraîner dans la microcirculation [7, 14] le « blocage » partiel de certains territoires par simple modification pathologique du seuil de contrainte.

Le but de cette étude est d'étudier la relation pression-débit pour le sang [2] en lui gardant un caractère suffisamment général [8] car la méthode décrite est très simple et pourrait s'appliquer toutes les fois que l'on cherche à utiliser des données viscosimétriques [9, 15]. Le sang étant une suspension, nous supposons qu'on peut le considérer comme homogène [17].

LE PROBLEME THEORIQUE

De nombreux résultats obtenus à l'aide de viscosimètres rotatifs ou capillaires montrent que le sang obéit avec une très bonne approximation à la loi empirique de CASSON [5] liant

la contrainte de cisaillement (Scott Blair [16]; Merrill et Coll [11, 12]; Larcen et Stoltz [10, 18, 19]).

$$\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2} = s \dot{\gamma}^{1/2} \quad (1)$$

Cette équation permet de calculer facilement le débit par intégration sur le diamètre [20].

$$\frac{\Phi}{\pi R^3} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (2)$$

avec

$$\tau_p = \frac{\Delta P \cdot D}{4L} \quad (3)$$

$$\text{et } f(\tau) = \dot{\gamma}$$

τ_p est la contrainte de cisaillement à la paroi et sa valeur donnée par l'équation (3) est obtenue facilement par un simple bilan des forces exercées sur un élément cylindrique de fluide supposé incompressible et homogène.

On a donc ici :

$$\frac{\Phi}{\pi R^3} = \frac{1}{s^2 \tau_p^3} \int_{\tau_0}^{\tau_p} \tau^2 [\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2}]^2 d\tau$$

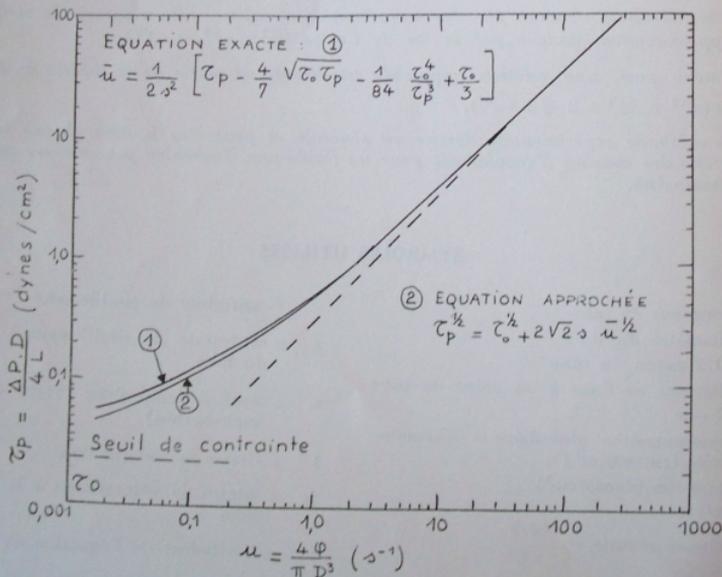


Fig. 1

Ce qui donne après intégration et passage à la vitesse réduite \bar{u}

$$\bar{u} = \frac{l}{2s} \left[\frac{\tau_p}{4} - \frac{4}{7} \sqrt{\tau_0 \tau_p} - \frac{l}{34} \frac{\tau_0^2}{\tau_p^2} + \frac{\tau_0}{3} \right] \quad (4)$$

Cette équation donnant \bar{u} est telle que :

- 1) $\tau_p = \tau_0$ si $\bar{u} = 0$
- 2) A de grandes valeurs de τ_p (ou de \bar{u}), le fluide est presque Newtonien (on retrouve la loi de POISEUILLE qui s'écrit avec nos variables $\tau_p = 8\eta\bar{u}$).
- 3) $\frac{d\bar{u}}{d\tau_p} = \frac{d^2\bar{u}}{d\tau_p^2}$ si $\tau_p = \tau_0$

C'est cette courbe théorique d'écoulement qu'il faut vérifier pour le sang. Nous pouvons simplifier l'équation 2 et en chercher une forme approchée [2]. En effet, en accord avec KRIEGER et MARON [9], on peut écrire :

$$\gamma_p = \frac{\Phi}{\pi R^2} \left[3 + \left(\frac{\partial \text{Log } \Phi}{\partial \text{Log } \Delta P} \right)_{R, L} \right] \quad (5)$$

Soit ici en remplaçant Φ par \bar{u} :

$$\gamma_p = 2\bar{u} \left[3 + \left(\frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial \text{Log } \tau_p} \right)_{R, L} \right] \quad (6)$$

En combinant (1) et (6), il vient :

$$s \left[2 \left(3 + \frac{d \text{Log } \bar{u}}{d \text{Log } \tau_p} \right) \right]^{1/2} \bar{u}^{1/2} \quad (7)$$

En supposant que $\frac{d \text{Log } \bar{u}}{d \text{Log } \tau_p} = N$ est une constante (on peut constater que N approche 1 pour de grandes valeurs de \bar{u}), on aura :

$$\tau_p^{1/2} = \tau_0^{1/2} + 2 \sqrt{2s} \bar{u}^{1/2} \quad (8)$$

Nous avons tracé sur la figure 1 les deux courbes d'écoulement données par 4 et 8 sur une échelle Log - Log pour une valeur particulière de τ_0 et s .

On constate alors que la différence est sensible pour les faibles valeurs de \bar{u} . D'autre part, si \bar{u} est grand, la courbe tend asymptotiquement vers une droite de pente 1, ce qui représente un comportement quasi-newtonien (1, 3, 6, 12].

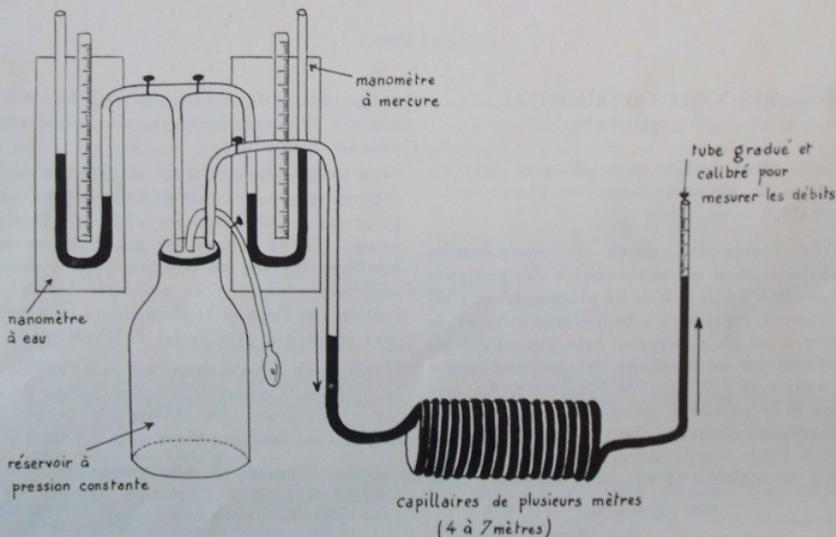


Fig. 2

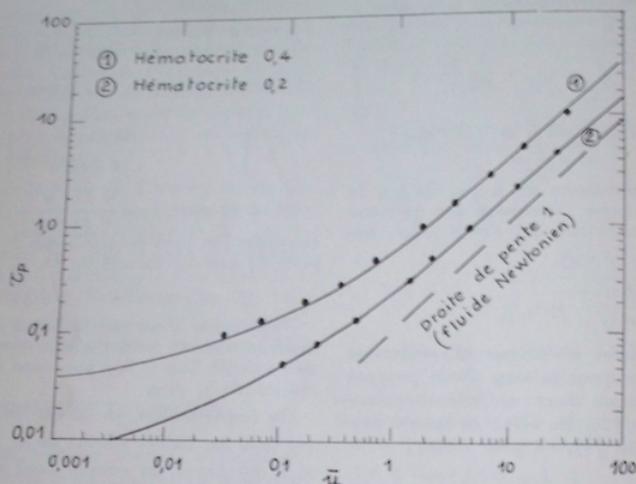


Fig. 3. — Courbe d'écoulement du sang

PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET RESULTATS

Nous avons étudié essentiellement des suspensions de globules rouges en plasma autologue^(*).

Afin d'avoir une gamme de concentration globulaire, nous avons procédé à des centrifugations et à des transferts de plasma. L'appareil de mesure représenté schématiquement sur la figure 2 est de conception très simple. Il est constitué par un capillaire de plusieurs mètres (7 mètres et 1,57 mm de diamètre). Ce système nous permet d'obtenir avec un matériel peu coûteux de très faibles gradients de pression à l'aide d'un réservoir et d'une pompe. Deux manomètres (à eau et à mercure) nous

ont permis de faire varier la pression de 3 cm d'eau à 80 cm de mercure (plus d'une atmosphère).

La mesure des débits est réalisée à l'aide de différentes pipettes calibrées. Toutes les manipulations ont été réalisées à 25°. On pourrait penser que le fait de ne pas avoir un tube rectiligne modifie les résultats [2]. Cependant, nous avons procédé au préalable à une calibration par l'eau et la glycérine et les résultats sont en accord avec la loi de POISEUILLE.

Nos résultats expérimentaux sont résumés sur la figure 3. Comme la pression variait de 1 à 500, nous avons été obligés de porter nos résultats sur un graphique Log - Log.

Enfin, dans un dernier temps, nous avons cherché à vérifier l'équation approchée (8). C'est pourquoi nous avons porté $\tau^{1/2}$ en fonction de $\bar{u}^{1/2}$. Les résultats sont résumés sur la figure 4.

(*) Le sang provenait de donneurs sains du Centre de Transfusion sanguine de Nancy (Directeur : Professeur Ag. Streiff).

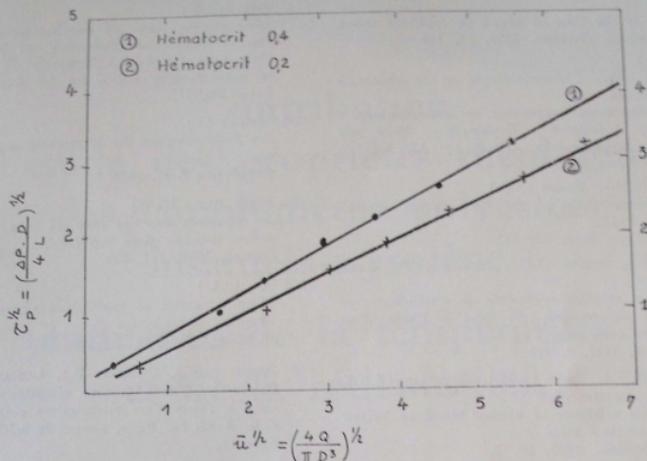


Fig. 4

CONCLUSION

Le tracé des courbes d'écoulement [13] pour le sang nous a permis de vérifier les résultats obtenus avec des viscosimètres coaxiaux, c'est-à-dire de vérifier l'exactitude de la loi de CASSON. La méthode simple ainsi décrite est générale et peut être utilisée chaque fois que l'on cherche les courbes d'écoulement pour un fluide non Newtonien pouvant être considéré comme homogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARRAS (J.P.). — Ecoulement stationnaire d'une suspension d'érythrocytes humains au travers d'un tube de section circulaire uniforme. Thèse Agrégation, 1967 — Imprimerie St-Paul, Fribourg.
- [2] BENIS (A.M.). — The flow of human blood through mode of the microcirculation. Thèse Mass. Inst. Technol. 1964.
- [3] BENIS (A.M.), LACOSTE (J.), LOCKHART (A.). — Notion de base en rhéologie : leur application à la circulation pulmonaire. Bull. Phys. Path. resp. 1968, 4, 103.
- [4] BOMBLED (J.P.). — Recherches sur les propriétés rhéologiques des suspensions minérales concentrées. Cahier du Groupe français de Rhéologie, 1966, 1, 35.
- [5] CASSON (N.). — A flow equation for pigment oil suspensions of printing ink type. In : Rheology of disperse systems. Edited by C.C. MILL - Pergamon Press, London. New York, Los Angeles, 1959.
- [6] CERNY (L.C.). — A region of Newtonian flow for whole blood. Bio-rheology, 1963, 1, 159.

- [7] ISKENSBERG (I.).
A Note of the flow of blood in capillary tubes.
Bull. mathem. Biophys. 1953, 15, 149.
- [8] JOLY (L.)
Relations entre l'hémorhéologie et la rhéologie fondamentales.
First International Conference on hemorheology.
University of Iceland — Reykjavik — 10-16 July 1966.
In hemorheology edited by AL Copley-Pergamon Press 1967-41.
- [9] KRISCHER (I.M.), MARON (S.H.)
Direct determination of the flow curves of non newtonian fluids.
J. Appl. Phys. 1952, 23, 147.
- [10] LARCAN (A.), STOLTZ (J.F.), STOLTZ (M.), GENETET (B.)
Etude de la relation contrainte de cisaillement — vitesse de déformation du sang à l'aide d'un viscosimètre cône-plan.
Aggressologie, 1967, 8, 471.
- [11] MERRILL (E.W.), BENIS (A.M.), GILLILAND (E.R.), SHERWOOD, SALZMAN (E.W.)
Pressure-flow relations of human blood in hollow fibers at low-flow rates.
J. appl. Physiol., 1965, 20, 5.
- [12] MERRILL (E.W.), PELLETIER (G.A.)
Viscosity of human blood: transition from Newtonian to non Newtonian.
Journ. of Applied Physiology, 1967, 23, 178.
- [13] REDINSCH (W.)
Blood flow through large and small channels.
Bull. N.Y. Acad. Med. 1966, 42, 113.
- [14] RIVLIN (R.S.)
Some simple flows of non-Newtonian fluids.
First International conference on hemorheology.
University of Iceland - Reykjavik - 10-16 July 1966.
In hemorheology edited by AL Copley-Pergamon Press 1967-157.
- [15] SCHURZ (J.)
Die Möglichkeiten der interpretation von flieskurven.
Rheologica Acta, 1958, 1.
- [16] SCOTT BLAIR (G.W.)
An equation for the flow of blood, plasma and serum through glass capillaries.
Nature, 1959, 183, 613.
- [17] SOO (S.L.)
Fluid dynamics of multiphase systems.
Blaisdell publish. Co
Waltham, Toronto, London, 1967.
- [18] STOLTZ (J.F.), GENETET (B.), LARCAN (A.)
Recherche d'une équation viscosimétrique pour le sang à l'aide d'un viscosimètre cône-plan.
C.R. Acad. Sc. Paris, séance du 3-7-1967, série D., page 64.
- [19] STOLTZ (J.F.), LARCAN (A.)
An investigation of the flow rate curves of a Casson fluid. — Application to blood
Journal of colloid and interface Science 1969-30-574.
- [20] WILKINSON (W.L.)
Non Newtonian fluids,
Pergamon Press, 1960, vol. 1.

Contribution à l'étude des propriétés rhéologiques des copolymères polyesters insaturés-styrolène

Influence de la température et de la réticulation

II. — Propriétés rhéothermiques et rhéoptiques

par J.-C. ROSSO

Faculté des Sciences
de Marseille-Luminy

RESUME

L'étude porte sur une série de polyesters insaturés copolymérisés avec du styrolène dont la réticulation est réglée en faisant varier la proportion de diacide insaturé par rapport à la quantité totale de diacide, ainsi que la teneur en styrolène.

Les chaleurs de déformation sont étudiées à l'aide de couples thermo-électriques pour les expériences de courte durée, à l'aide d'un microcalorimètre CALVET pour les expériences de longue durée. Les expériences de torsion mettent en évidence l'étroite dépendance des phénomènes observés avec les différents états physiques ; elles permettent d'apprécier les effets dus aux désorganisations et aux réorganisations moléculaires intervenant au cours de la déformation.

Les expériences de biréfringence permettent de donner une expression analytique des phénomènes en fonction de la déformation et de la contrainte ainsi qu'une interprétation qualitative des résultats.

A — INTRODUCTION

Le fluage des composés macromoléculaires, en entraînant une évolution microgéométrique de la structure, due aux réarrangements des chaînes et groupements moléculaires, provoque des échanges d'énergie calorifique et des variations d'anisotropie optique. Il était donc intéressant d'obtenir des renseignements sur l'évolution de la structure des copolymères polyesters insaturés-styrène, en fonction du temps, de la température et de la réticulation, par des mesures de chaleurs de déformation et de variation de biréfringence.

Les travaux concernant les propriétés rhéothermiques des composés macromoléculaires sont peu nombreux [3, 4, 5]. Jusqu'à présent, ces phénomènes étaient étudiés à l'aide de couples thermoélectriques collés sur les éprouvettes. Nous avons utilisé cette dernière méthode pour les expériences de fluage de courte durée, mais pour les longues durées nous avons employé le microcalorimètre CALVET qui permet d'établir des bilans énergétiques très précis.

La méthode de « biréfringence mécanique » adoptée pour étudier les propriétés rhéoptiques des copolymères est une méthode optique classique. Nous l'avons utilisée principalement dans le but d'obtenir des renseignements sur l'orientation et les mouvements relatifs des chaînes macromoléculaires principales, et de leurs groupements latéraux.

Les résultats exposés ici, complètent ceux de

la publication précédente [6] dans laquelle seuls les effets purement mécaniques du fluage sont étudiés.

Les copolymères polyesters insaturés styrène sont décrits dans une publication antérieure [6]. Nous rappellerons simplement que les polyesters sont des succinofumarates de diéthylène glycol ou de 1-2 propylène glycol et que le degré de réticulation des copolymères est réglé en faisant varier la proportion diacide saturé-diacide insaturé des chaînes de polyesters.

Dans la suite de l'exposé, nous avons utilisé les notations suivantes :

m : proportion moléculaire de diacide insaturé par rapport à la quantité totale de diacide. Nous l'appellerons degré de réticulation.

s : proportion moléculaire de styrène par rapport à la quantité totale de diacide.

DG : appellation des succino-fumarates de diéthylène glycol.

PG : appellation des succino-fumarate de 1-2 propylène glycol.

DGAP et *PGAP* : appellations respectives des phtalo-succino-fumarates de diéthylène glycol et de 1-2 propylène glycol (les proportions de radicaux acides étant les suivantes : acide insaturé : *m*, acide succinique : $(1 - m - 0,3)$, acide phtalique : $0,3$).

B — CHALEURS DE DEFORMATION DETERMINEES A L'AIDE D'UN COUPLE THERMOELECTRIQUE

I — METHODE EXPERIMENTALE

Les variations de température dues aux déformations du copolymère sont mesurées à l'aide d'un couple thermoélectrique unique *BTE-CTE* de section 0,1 mm. La soudure froide plonge dans la glace fondante, l'autre est fixée à la surface de l'éprouvette à l'aide d'un ruban adhésif. Les variations de force électromotrice sont enregistrées sur un potentiomètre « *Kipp Micograph BD 1* ». Il a été tenu compte dans le calcul, des variations de la f.e.m. en fonction

de la température d'utilisation. (Il y avait de plus, avant sollicitation, compensation de la f.e.m. par un montage potentiométrique alimenté par une batterie d'accumulateurs).

Les expériences sont effectuées à diverses températures, supérieures à l'ambiante, et nous avons utilisé une enceinte thermostatique à résistances électriques. Afin d'éviter les courants de convection, ainsi que les variations cycliques de température dues au fonctionnement intermittent des relais, nous avons placé l'éprouvette dans une gaine isolante.

Les contraintes de traction sont obtenues à l'aide du dispositif servant au fluage et décrit précédemment [6].

Les expériences de compression sont réalisées sur des éprouvettes cylindriques, assez courtes, de manière à éviter le flambage. Le dispositif a été conçu dans le but d'obtenir une contrainte de compression uniforme.

Pour les expériences de torsion, nous nous sommes servis du dispositif mécanique construit pour le microcalorimètre [1].

Cette méthode ne convient que pour les expériences ne dépassant pas une durée de 1 mn.

II — RESULTATS EXPERIMENTAUX

1° Expériences de traction

Quelle que soit la température de l'expérience, nous avons toujours constaté, lors de la déformation instantanée, un refroidissement de l'éprouvette, de l'ordre du millième de degré, proportionnel à la contrainte :

$$\text{soit : } \Delta T = - h \sigma$$

Le coefficient h augmente avec la température et il est pratiquement indépendant de la réticulation.

Ce phénomène étant semblable à celui que l'on observe pour les métaux, nous avons comparé les résultats expérimentaux aux valeurs obtenues par la formule thermo-dynamique classique des chaleurs de déformation relatives aux faibles allongements

$$\Delta T = - \frac{\alpha T \sigma}{c \rho}$$

α : coefficient de dilatation linéaire

T : température absolue

c : chaleur spécifique (exprimée en énergie par unité de masse et par degré)

ρ : masse spécifique.

Dans le domaine vitreux, la valeur expérimentale et la valeur théorique sont en très bon accord. Lorsque l'on atteint la zone de transition les écarts deviennent plus importants, mais les ordres de grandeurs restent les mêmes.

Le tableau I donne les valeurs de h en fonction de la température pour le copolymère DG ($m = 0,4$ $s = 1,2$) ainsi que la valeur calculée $\alpha T/c\rho$ (avec $\alpha = 1,516 \cdot 10^{-4}$ pour l'état vitreux et $2,18 \cdot 10^{-4}$ pour l'état de transition, $\rho = 1,221$ $c = 1,812 \cdot 10^7$ CGS, $T_g = 43^\circ \text{C}$).

2° Expériences de compression

C'est un phénomène contraire à celui observé pour la traction qui se produit ; quelle que soit la température de l'expérience, c'est un échauffement proportionnel à la contrainte qui accompagne la déformation instantanée de l'éprouvette.

Les facteurs de proportionnalité h qui augmentent avec la température sont identiques à ceux obtenus en traction.

3° Expériences de torsion

Les expériences de torsion conduisent à des résultats très différents de ceux obtenus pour la traction et la compression.

Pour l'état vitreux, la déformation instantanée entraîne un refroidissement de l'éprouvette de l'ordre de 10^{-3} degrés.

Pour les températures supérieures à la température de transition vitreuse, c'est toujours un dégagement de chaleur qui se produit.

TABEAU I

T°C	20	30	40	49	63	77	99
h (10^{-8} CGS)	0,206	0,214	0,228	0,260	0,310	0,350	0,380
$\frac{\alpha T}{c \rho}$ (10^{-8} CGS)	0,200	0,207	0,214	0,317	0,331	0,344	0,366

D'autre part, les effets thermiques sont, quels que soient le couple de torsion exercé et la température de l'expérience, proportionnels au carré de la contrainte σ appliquée à la surface de l'éprouvette.

$$\Delta T = p \sigma^2$$

($\sigma = 2C/\pi R^3$, R : rayon de l'éprouvette, C : moment du couple).

Lorsque le composé est vitreux, p est négatif et varie avec la température en présentant un maximum (en valeur absolue). Il est positif et croît avec la température pour l'état caoutchoutique ; il s'annule au voisinage de T_g .

Le tableau II donne les valeurs de p en fonction de la température pour le copolymère DG ($m = 0,4$ $s = 1,2$).

III — INTERPRETATION DES RESULTATS

Pour tenter d'expliquer et de relier entre elles, les expériences de traction, compression et torsion, nous avons été amenés à comparer nos résultats à ceux obtenus par JOULE, DART et GUTH [2, 3] sur le caoutchouc vulcanisé soumis à des contraintes de traction. Dans ce cas la courbe de variation de ΔT , en fonction de la contrainte est de forme parabolique, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta T = -h\sigma + k\sigma^2$$

Nous avons émis une hypothèse qui consiste à appliquer cette même formule aux copolymères soumis à des contraintes de traction ou de compression. Si nous admettons que le facteur h est, en valeur absolue, beaucoup plus grand que le facteur k , la déformabilité est insuffisante pour rendre le terme $k\sigma^2$ opérant, et la variation de température reste pratiquement proportionnelle à la contrainte.

De plus, il faut noter que la contrainte de cisaillement σ en un point peut être remplacée par une traction σ superposée à une compres-

sion perpendiculaire de même valeur absolue, toutes deux appliquées à un élément de matière dont les faces sont inclinées à 45° . En tenant compte de l'hypothèse précédente, nous avons alors :

$$\Delta T = 2k\sigma^2$$

k serait égal à $p/2$ et prendrait une valeur négative pour les copolymères vitreux et une valeur positive au-dessus de la température de transition vitreuse.

Le paramètre h , toujours négatif, qui intervient dans les formules relatives à la traction ou à la compression est tout-à-fait semblable, principalement pour les copolymères vitreux, à celui que fournit la thermodynamique classique pour la déformation des corps. Le changement de température s'opère dans un sens tel qu'il s'oppose à la déformation que l'on cherche à produire (l'éprouvette se dilate quand on la chauffe, elle se refroidit quand on l'étire).

Le paramètre k semble, au contraire, lié au désordre moléculaire créé par la déformation.

Lorsque le copolymère est vitreux, k (ou p) est négatif, la déformation perturbe l'ordre établi à petite distance et amène un refroidissement de l'éprouvette.

A l'état caoutchoutique, l'ordre à petite distance n'existe plus ou plus exactement, il est tellement mobile qu'il n'intervient plus ; lorsque le réseau se déforme il tend vers une configuration plus ordonnée qu'au repos. Les chaînes moléculaires tendent à devenir parallèles les unes aux autres, k est positif.

Dans la zone de transition, la réorganisation vers une configuration ordonnée est suffisamment rapide pour que k soit encore positif.

Le fluage en torsion permet ainsi de mieux isoler les phénomènes d'ordre-désordre occasionnés par les déformations. Ce sont ces résultats, auxquels se sont ajoutés des raisons d'ordre pratique, qui nous ont conduit à exclure des expériences microcalorimétriques, les fluages en traction et en compression.

TABLEAU II

$T^\circ C$	20	24	29,5	35	45	60	90	110
p ($10^{-3}CGS$)	-0,0921	-0,105	-0,115	-0,105	+ 0,500	+ 2,050	+ 6,210	+ 7,610

C — CHALEURS DE DEFORMATION DETERMINEES A L'AIDE DE MESURES MICROCALORIMETRIQUES

I — METHODE EXPERIMENTALE

Dans cette étude, seul le fluage en torsion a été considéré.

Nous avons vu que les résultats obtenus à l'aide de couples thermoélectriques sont très satisfaisants lorsqu'il s'agit de mesurer une variation brusque de température, due, par exemple, à la déformation instantanée d'une éprouvette soumise au fluage. Il n'en est plus de même lorsque l'on veut connaître la cinétique thermique relative à la déformation retardée de composés viscoélastiques. Nous avons donc adopté comme moyen de mesures, le microcalorimètre CALVET.

Deux microcalorimètres à deux cellules [7] ont été utilisés, l'un fonctionnant à une température unique de 30° C avec une très grande sensibilité (2,5.10⁶ mm W), l'autre 10 fois moins sensible fonctionnant à température variable entre 25° C et 120° C. Afin de pouvoir soumettre les éprouvettes des copolymères au fluage en torsion, un montage mécanique a été adjoint [1].

La plupart des expériences ont été effectuées sur des copolymères à la température de 30° C. Nous avons étudié systématiquement l'influence du degré de réticulation *m* et de la teneur en styrène *s* ainsi que l'influence de la durée d'application de la contrainte. Pour quelques composés, nous avons fait varier la température de l'expérience entre 25° C et 100° C de manière à passer progressivement de l'état vitreux à l'état d'élasticité caoutchoutique.

La nature des phénomènes étudiés nous a conduit à comparer la quantité de chaleur dégagée à l'énergie mécanique fournie à l'éprouvette pendant le même temps.

Au moment de l'application de la contrainte de torsion, l'énergie mécanique apportée est égale au demi produit de cette contrainte par la déformation instantanée supposée élastique. Par la suite, cette énergie mécanique est augmentée du produit de la contrainte par la déformation différée. La suppression de la con-

trainte ôte à l'éprouvette une énergie égale au demi produit de la contrainte par la diminution de déformation instantanée. Ultérieurement, la déformation dite de recouvrance n'intervient plus dans l'expression de l'énergie mécanique qui reste constante.

A cause de l'inertie thermique du microcalorimètre, certaines corrections ont dû être apportées aux courbes directement enregistrées. La quantité de chaleur *Q* recueillie depuis le début de l'expérience est donnée par l'expression :

$$Q = \frac{a}{v} S(o, t) + by + c \frac{dy}{dt} \quad (1)$$

S(*o*, *t*) est l'aire de la courbe enregistrée entre l'origine et l'instant *t*; *y* la déviation du galvanomètre; *v* la vitesse de déroulement de l'enregistreur; *a*, *b*, *c* des constantes de l'appareil garni de l'éprouvette.

La puissance calorifique *q* est alors :

$$q = \frac{dQ}{dt} = ay + b \frac{dy}{dt} + c \frac{d^2y}{dt^2} \quad (2)$$

II — RESULTATS EXPERIMENTAUX

1° Influence de l'état physique des copolymères sur la nature des phénomènes observés

Les phénomènes observés peuvent être classés en plusieurs catégories, selon que le produit se trouve à l'état vitreux, dans la zone de transition ou à l'état d'élasticité caoutchoutique.

Bien que l'on ne puisse pas définir correctement par cette méthode, les températures de transition, les différents états physiques se trouvent dans les limites de températures définies par les expériences de fluage [1, 6].

a) Etat vitreux

Les quantités de chaleur *q* dégagées par unité de temps et données par la formule (2) sont représentées sur la figure 1 (les quantités de chaleurs correspondant à un échauffement de l'éprouvette sont positives).

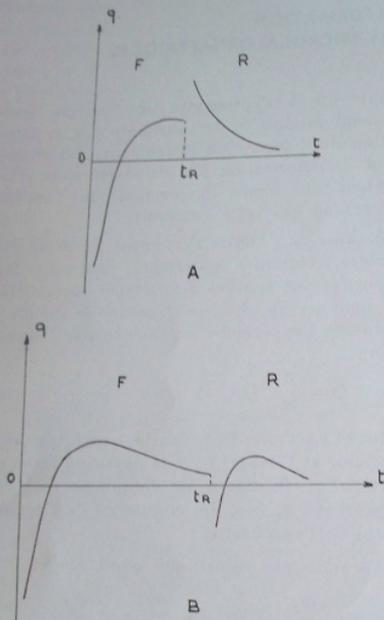


Fig. 1. — Variation des quantités de chaleur en fonction du temps pour les copolymères vitreux

L'application de la contrainte provoque une brusque absorption de chaleur, d'autant plus importante que le produit est plus fortement réticulé et que l'on se trouve plus éloigné de la température de transition vitreuse. Le fluage se poursuit ensuite avec un dégagement de chaleur qui diminue dans le temps.

Lors de la recouvrance, les phénomènes calorifiques dépendent du temps t_R d'application de la contrainte.

Pour les temps d'application les plus courts, la libération de l'éprouvette entraîne un brusque dégagement de chaleur qui diminue ensuite pour tendre vers zéro (figure 1 A).

Au contraire, à partir d'une certaine valeur du temps d'application de la contrainte, qui

varie avec la température de l'expérience et la nature du copolymère, la libération de l'éprouvette entraîne un phénomène identique à celui observé lors du fluage : une absorption suivie d'un dégagement de chaleur (figure 1 B).

b) Etat de transition

La figure 2 représente les énergies calorifiques dégagées par unité de temps lors du fluage et de la recouvrance.

On voit que l'application de la contrainte, contrairement à ce qui a été observé pour les produits vitreux, provoque un dégagement de chaleur qui décroît dans le temps.

La suppression de la contrainte entraîne un brusque refroidissement, suivi d'un lent dégagement de chaleur qui décroît dans le temps. Ce dégagement de chaleur est d'autant plus important que l'on se trouve plus éloigné de la température de transition caoutchoutique.

c) Etat d'élasticité caoutchoutique

Les résultats obtenus dans la zone d'élasticité caoutchoutique sont conformes à la théorie [2] des élastomères moyennement déformés.

L'application de la contrainte provoque, avec la déformation instantanée, un brusque dégagement de chaleur qui cesse presque aussitôt.

La suppression de la contrainte ne provoque qu'une brusque absorption de chaleur. Cette quantité de chaleur absorbée est pratiquement égale à la quantité de chaleur fournie lors du fluage.

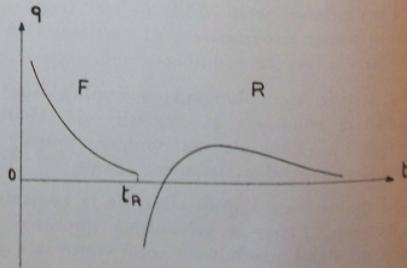


Fig. 2. — Variation des quantités de chaleur en fonction du temps pour les copolymères se trouvant dans la zone de transition

TABLEAU III

copolymère	t (mn)									
	10	20	30	50	70	100	150	200	240	
$m = 0,1$ F	0,840	0,860	0,875	0,900	0,910	0,925	0,940	0,950	0,960	
$s = 1,2$ R	0,935	0,950	0,960	0,975	0,980	0,990	1	1	1	
$m = 0,2$ F	0,770	0,800	0,815	0,840	0,850	0,860	0,880	0,890	0,895	
$s = 1,2$ R	0,860	0,880	0,905	0,925	0,935	0,940	0,950	0,960	0,970	
$m = 0,3$ F	0,925	0,950	0,965	0,975	0,980	0,985	0,990	0,990	0,990	
$s = 0,9$ R	0,970	0,980	0,985	0,990	0,995	1	1	1	1	
$m = 0,3$ F	0,570	0,615	0,650	0,700	0,750	0,800	0,830	0,850	0,865	
$s = 1,2$ R	0,670	0,700	0,720	0,750	0,770	0,795	0,820	0,840	0,850	
$m = 0,3$ F	-0,030	+0,040	0,090	0,140	0,170	0,210	0,250	0,280	0,300	
$s = 1,5$ R	0,320	0,350	0,370	0,410	0,450	0,500	0,555	0,600	0,630	
$m = 0,4$ F	-0,250	-0,180	-0,120	-0,055	0	0,065	0,130	0,180	0,200	
$s = 1,2$ R	0,270	0,300	0,325	0,370	0,405	0,455	0,525	0,590	0,610	
$m = 0,5$ F	-0,720	-0,640	-0,580	-0,500	-0,460	-0,410	-0,330	-0,290	-0,260	
$s = 1,2$ R	-0,100	-0,020	0,040	0,150	0,240	0,320	0,405	0,480	0,535	
$m = 0,6$ F	-0,800	-0,740	-0,700	-0,630	-0,570	-0,500	-0,460	0,410	-0,400	
$s = 1,2$ R	-0,250	-0,190	-0,140	+0,020	0,100	0,180	0,280	0,330	0,360	
$m = 0,7$ F	-0,860	-0,810	-0,760	-0,700	-0,650	-0,580	-0,510	-0,480	-0,460	
$s = 1,2$ R	-0,370	-0,320	-0,260	-0,140	-0,100	+0,030	0,160	0,220	0,260	

2° Relation entre énergie mécanique et énergie calorifique

a) Influence de la réticulation

Le rapport de l'énergie thermique dissipée Q (intégrée depuis le début de l'expérience : formule (1) à l'énergie mécanique W fournie à l'éprouvette, peut-être considéré comme indépendant de la contrainte appliquée. Il ne dépend que du temps, de la température et de la nature du produit.

L'énergie thermique est donc proportionnelle au carré de la contrainte de torsion.

Le tableau III donne pour différents copolymères DG les variations du rapport Q/W en fonction du temps pour une durée d'application de la contrainte de 4 heures à la température de 30° C ; il fournit les bilans énergétiques de l'opération.

Lorsque les expériences de recouvrance sont poursuivies pendant un temps suffisamment long, on s'aperçoit que, même pour les produits vitreux, le bilan énergétique de l'opération est nul : toute l'énergie mécanique reçue par l'éprouvette est convertie en chaleur.

b) Influence de la température

Les résultats montrent que tout se passe comme si à une augmentation de température correspondait une diminution du degré de réticulation. Lors de l'application de la contrainte, le rapport Q/W est négatif lorsque le produit est vitreux, puis prend une valeur positive dans la zone de transition pour devenir très rapidement égal à 1, lorsque la température de transition caoutchoutique est atteinte.

Le tableau IV donne les résultats obtenus à diverses températures pour un copolymère DG ($m = 0,4$; $s = 1,2$).

TABLEAU IV

T°C \ t (mn)		t (mn)								
		10	20	30	50	70	100	150	200	240
25	F	-0,360	-0,320	-0,260	-0,200	-0,150	-0,080	0,010	0,040	0,060
	R	0,180	0,210	0,240	0,280	0,320	0,370	0,460	0,520	0,540
30	F	-0,250	-0,180	-0,120	0	0,065	0,130	0,180	0,200	0,200
	R	0,270	0,300	0,325	0,370	0,405	0,455	0,525	0,590	0,610
50	F	0,350	0,400	0,470	0,505	0,620	0,680	0,740	0,800	0,830
	R	0,860	0,880	0,905	0,925	0,945	0,950	0,960	0,965	0,970
80	F	0,890	0,860	0,875	0,900	0,910	0,930	0,940	0,950	0,960
	R	0,940	0,950	0,960	0,975	0,980	0,990	1	1	1
100	F	0,990	1	1	1	1	1	1	1	1
	R	1	1	1	1	1	1	1	1	1

3° Influence du temps d'application de la contrainte sur les effets thermiques accompagnant la recouvrance des composés vitreux

Nous avons vu que le signe de l'effet thermique qui accompagne la recouvrance des copolymères vitreux dépendait du temps d'application de la contrainte de torsion. En effet, la libération de l'éprouvette entraîne, soit un dégagement de chaleur pour les temps t_B les plus courts, soit un refroidissement pour les grandes valeurs de t_B .

La valeur du temps correspondant à l'inversion du phénomène augmente avec le degré de réticulation et la teneur en styrène, et diminue avec la température. Pour les copolymères DG, elle est de l'ordre de 1 h pour $m = 0,4$, de 16 h pour $m = 0,5$ et de 32 h pour $m = 0,7$.

Afin d'évaluer quantitativement le phénomène, nous avons rapporté arbitrairement la quantité de chaleur Q_B dégagée pendant les dix premières minutes qui suivent la suppression de la charge, à l'énergie mécanique W_F fournie à l'éprouvette pendant les dix minutes qui suivent l'application de la charge. La figure 3 indique comment varie, à la température de 30° C, le rapport Q_B/W_F en fonction du temps t_B d'application de la contrainte pour divers degrés de réticulation de copolymères DG ($s = 1,2$). Les courbes montrent clairement que le rapport d'abord positif tend exponentiellement vers une limite négative.

4° Etude des variations d'énergie interne

L'étude des variations d'énergie interne nous a paru nécessaire à la compréhension des phénomènes ordre-désordre accompagnant les déformations des copolymères. Afin de pouvoir comparer numériquement les différents résultats entre eux, nous avons calculé les variations du rapport de l'énergie interne par unité de volume au carré de la contrainte :

$$\frac{\Delta U_e}{\sigma_e^2} = \left(J - \frac{J_0}{2} \right) \left(1 - \frac{Q}{W} \right)$$

J_0 : complaisance instantanée

J : complaisance à l'instant t .

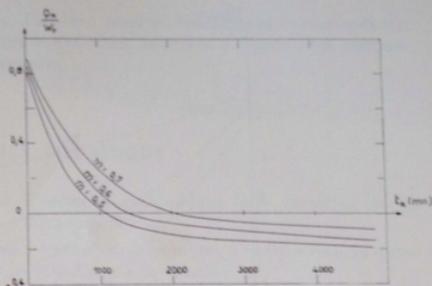


Fig. 3. — Influence du temps d'application de la contrainte sur les effets thermiques de la recouvrance

Selon l'état physique du copolymère, la variation d'énergie interne correspondant à la déformation instantanée est positive ou nulle.

Pour les copolymères vitreux, ΔU croît puis, si le temps d'application de la contrainte est suffisamment long, passe par un maximum et décroît. Lors de la recouvrance, l'énergie interne décroît constamment et tend vers zéro d'autant plus vite que la réticulation est plus faible.

Lorsque les copolymères se trouvent dans la zone de transition, l'énergie interne, après une augmentation brutale, diminue constamment, avec accélération du phénomène lors de la suppression de la contrainte.

Pour les copolymères caoutchoutiques, la variation d'énergie interne reste pratiquement nulle.

La figure 4 représente pour différents copolymères DG, les variations de $\Delta U_e/\sigma_e^2$ en fonction du temps à la température de 30° C.

Lorsque l'on fait varier la température, les évolutions de $\Delta U_e/\sigma_e^2$ restent identiques à celles représentées sur la figure 4 : une augmentation de température équivaut à une diminution de réticulation. De plus, la variation d'énergie interne instantanée, d'abord croissante lorsque le copolymère est vitreux, passe par un maximum vers la température de transition vitreuse, puis diminue pour tendre vers zéro, lorsqu'on approche de l'état caoutchoutique.

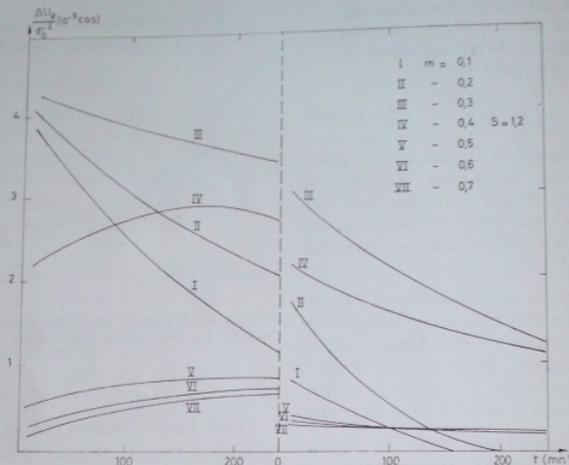


Fig. 4. — Influence de la réticulation sur les variations d'énergie interne en fonction du temps

III — INTERPRETATION DES RESULTATS

Les expériences réalisées à l'aide de thermocouples sur les copolymères vitreux, nous avaient permis de constater que la déformation instantanée désorganisait l'ordre établi à petite distance et entraînait un refroidissement de l'éprouvette. Les mesures microcalorimétriques confirment cette observation et montrent qu'un dégagement de chaleur succède au refroidissement, lorsque le fluage est poursuivi suffisamment longtemps. Ce dernier résultat semble dû aux forces visqueuses qui freinent la déformation, au réarrangement des groupements latéraux constitués principalement par les noyaux benzéniques du styrolène (comme on le verra à propos des expériences de biréfringence) et enfin au fait que le réseau tend petit à petit vers un état ordonné. A la désorganisation première des groupements macromoléculaires correspond une augmentation d'énergie interne supérieure à l'énergie mécanique fournie ; à l'organisation vers un état ordonné qui lui succède, correspond une diminution d'énergie interne.

Les phénomènes de recouvrance (figures 1 et 3) recourent aussi ces résultats. Si la durée d'application de la charge est suffisamment longue, l'ordre à petite distance qui a eu le temps de se recréer, est à nouveau désorganisé par la suppression de la contrainte, ce qui entraîne une nouvelle absorption de chaleur. Par contre, une libération suivant de près la mise en charge permet à la plupart des éléments qui n'ont pu encore se réorganiser de reprendre leur position initiale avec un dégagement de chaleur.

Lorsque les composés sont caoutchoutiques, l'effort de torsion est entièrement supporté par le réseau tridimensionnel. La déformation entraîne immédiatement une configuration plus ordonnée qu'au repos. Comme pour les caoutchoucs vulcanisés, la variation d'énergie interne est nulle.

Dans la zone de transition, le phénomène est analogue à celui d'un copolymère caoutchoutique dont les déformations seraient freinées par des forces visqueuses, ce qui entraîne une décroissance continue de ΔU . La recouvrance

met, aussi, en évidence ces forces visqueuses par le dégagement de chaleur qui suit le refroidissement consécutif à la libération de l'éprouvette (figure 2).

Tous ces résultats confirment et complètent les expériences réalisées à l'aide d'un thermocouple.

D — BIREFRINGENCE MECANIQUE

I — METHODE EXPERIMENTALE

La biréfringence mécanique est liée à l'évolution de l'anisotropie optique des corps soumis au fluage. Le dispositif expérimental permettant d'effectuer les mesures comprend :

- une lampe à vapeur de mercure avec un filtre permettant d'isoler la raie verte,
- un polariseur dont l'axe est incliné à 45°.
- l'éprouvette tendue verticalement dans une enceinte thermostatée,
- une lame quart d'onde dont l'axe est incliné à 45°,
- un analyseur que l'on peut tourner à la main jusqu'à extinction du faisceau lumineux.

Si σ est l'angle dont il faut tourner l'analyseur pour obtenir l'extinction, la biréfringence est donnée par la formule

$$\Delta n = n_x - n_y = \frac{\lambda \sigma}{\pi e}$$

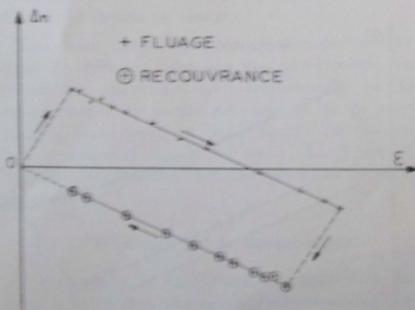


Fig. 5. — Variation de Δn en fonction de la déformation pour les copolymères vitreux qui ne donnent pas d'écoulement visqueux.

n_x : indice correspondant à la direction de la traction

n_y : indice correspondant à la direction perpendiculaire à la traction

λ : longueur d'onde

e : épaisseur de l'éprouvette.

Les expériences sont effectuées à diverses températures et l'allongement des éprouvettes soumises aux contraintes de traction est déterminé en même temps que la biréfringence.

II — RESULTATS EXPERIMENTAUX

1° Relation entre la biréfringence et la déformation

Les phénomènes diffèrent suivant l'état physique du copolymère.

Pour les copolymères vitreux la biréfringence instantanée est positive, puis elle décroît en fonction du temps pour devenir négative.

Au-dessus de la température de transition vitreuse la biréfringence est négative dès le début de l'expérience.

a) Cas des copolymères ne donnant pas d'écoulement visqueux

Etat vitreux

Les points expérimentaux relatifs au fluage se placent sur une droite coupant l'axe des allongements (figure 5).

Pour la recourvance, les valeurs obtenues se placent sur une seconde droite parallèle à la première et passant par l'origine.

Le quadrilatère décrit par le point représentatif Δn (x) à l'application de la charge, pendant le fluage, à la suppression de la charge et pendant la recourvance, est un parallélogramme.

Etat de transition

Lorsque le copolymère est dans la zone de transition, les deux droites définies pour l'état vitreux se confondent et passent par l'origine. Il y a proportionnalité entre Δn et la déformation, aussi bien pendant le fluage que pendant la recouvrance (figure 6).

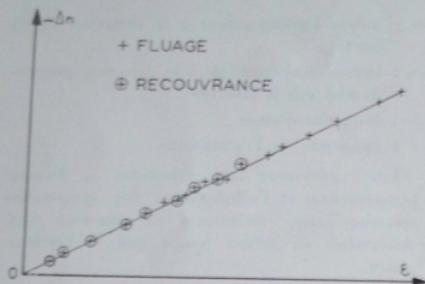


Fig. 6. — Variation de Δn en fonction de la déformation pour les copolymères qui se trouvent dans la zone de transition et ne donnent pas d'écoulement visqueux.

Etat d'élasticité caoutchoutique

Dans la zone d'élasticité caoutchoutique, le phénomène reste identique à celui observé dans la zone de transition, à ceci près que la biréfringence ne varie pratiquement pas dans le temps et qu'elle redevient nulle aussitôt après la suppression de la contrainte.

Le diagramme se réduit à deux points dont l'un se trouve à l'origine.

b) Cas des copolymères donnant un écoulement visqueux

Etat vitreux

Lors du fluage, la biréfringence n'est plus une fonction linéaire de l'allongement et l'écart avec la linéarité est d'autant plus grand que la température est plus élevée (figure 7).

Lors de la recouvrance, on retrouve la linéarité, mais les points expérimentaux se placent sur une droite qui ne passe plus par l'origine comme dans les cas précédents.

Le fait que le retour soit linéaire est très intéressant. En attendant un temps assez long, la biréfringence s'annule, la droite coupe l'axe

des allongements en un point D qui donne l'allongement permanent OD . Voilà donc une méthode qui permet d'obtenir, sans attendre trop longtemps, par simple prolongation de la droite définie par quelques points expérimentaux, l'allongement permanent dû à l'écoulement non recouvrable.

D'autre part, si l'on retranche de l'allongement : l'écoulement non recouvrable supposé proportionnel au temps et égal à $BB' = OD$ lorsqu'on arrive jusqu'en B , les points figuratifs retombent approximativement sur des droites parallèles à celles du retour : AB' pour l'aller, $C'D$ pour le retour (figure 7), ce qui permet de retrouver le parallélogramme observé pour les copolymères ne présentant pas d'écoulement visqueux. Ce phénomène a aussi été observé pour le polystyrène [8, 9].

Le fait que l'allongement non recouvrable n'intervienne pas dans les variations de la biréfringence est recoupé par les phénomènes observés pour les liquides. En effet, un polymère fondu par exemple qui se déforme à vitesse constante possède une biréfringence elle-même constante. Il s'agit d'un régime permanent sans changement de structure, les chaînes glissant simplement les unes sur les autres.

Etat de transition et état visqueux

Au dessus de la température de transition, la biréfringence, négative dès le début de l'expérience, n'est plus proportionnelle à l'allongement. Le diagramme précédent est totalement déformé et parfaitement inexploitable.

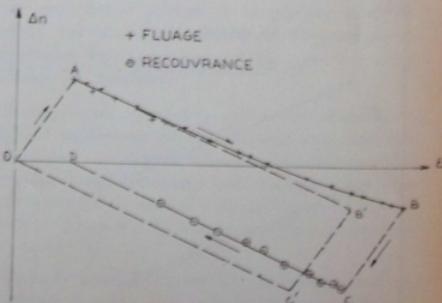


Fig. 7. — Variation de Δn en fonction de la déformation pour les copolymères vitreux qui donnent un écoulement visqueux

2° Influence du degré de réticulation et de la teneur en styrène

Pour les copolymères ne donnant pas d'écoulement visqueux, les pentes des droites représentant les variations de la biréfringence en fonction de l'allongement et définies par le rapport $\beta = -d\Delta n/d\varepsilon$, possèdent des propriétés caractéristiques importantes permettant en particulier de définir un paramètre ne dépendant que du degré de réticulation et de la teneur en styrène.

Le domaine de linéarité pour Δn en fluage, au sens boltzmannien du terme, est limité comme dans le cas des déformations [6, 1]. Mais quels que soient la contrainte appliquée et l'allongement obtenu, d'une part la biréfringence instantanée est proportionnelle à la déformation instantanée et, d'autre part, lorsque le fluage se poursuit, le paramètre $\beta = -d\Delta n/d\varepsilon$ est pratiquement constant.

Bien qu'une réticulation croissante élève la température de transition vitreuse et par cela même modifie l'allure des phénomènes observés, le rapport β est aussi indépendant de la température et reste constant pour un copolymère déterminé. Ainsi lorsque l'on passe de l'état vitreux à l'état de transition en augmentant la température, l'écart entre les courbes biréfringence-déformation relatives au fluage avec celles relatives à la recouvrance (figure 5) diminue de plus en plus pour s'annuler finalement en donnant une courbe unique (figure 6) ; ce déplacement se fait par une simple translation de la droite de fluage.

Les deux propriétés précédentes permettent donc de définir, pour chaque copolymère, un paramètre caractéristique indépendant de la température, de la déformation et de la contrainte, mais fonction de la nature du polyester, c'est-à-dire de m et de s . La figure 8 illustre les résultats obtenus pour les copolymères DG.

3° Influence de la température

a) Variation du coefficient de BREWSTER au bout d'un temps donné — Détermination des températures de transition

La méthode qui permet de déterminer le plus correctement, l'influence de la tempéra-

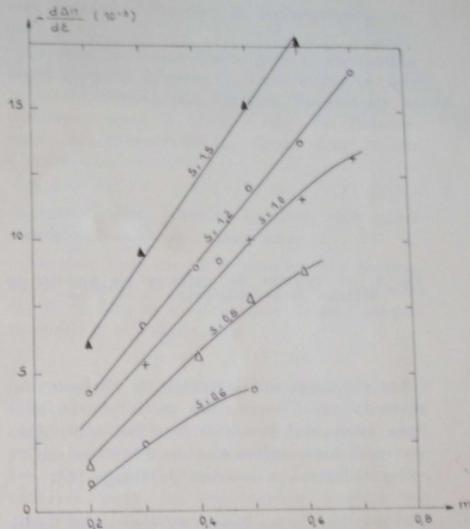


Fig. 8. — Variation du paramètre β en fonction du degré de réticulation pour différents teneurs en styrène

ture sur la biréfringence, consiste à suivre l'évolution du coefficient de BREWSTER (rapport $\Delta n/\sigma$ pour un temps donné). Les déterminations ont été effectuées une minute après l'application de la charge, temps pour lequel la biréfringence est bien définie et reste dans la majorité des cas, dans le domaine de la linéarité.

Le rapport $\Delta n/\sigma$, qui ne dépend que de la température et de la composition du copolymère, permet de définir, comme dans le cas du fluage, trois zones distinctes correspondant respectivement à l'état vitreux, à l'état de transition et à l'état d'élasticité caoutchoutique.

La figure 9 donne un exemple du phénomène observé (copolymère DG, $m = 0.4$, $s = 1.2$). Le palier supérieur correspond à la zone vitreuse et le palier inférieur à la zone d'élasticité caoutchoutique.

Ce genre de diagramme permet donc de définir pour chacun des composés les températures de transition vitreuse et de transition caoutchoutique.

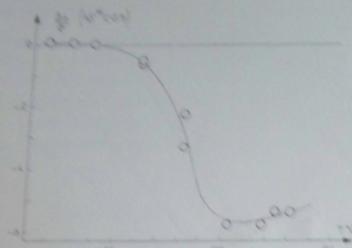


Fig. 9. — Variation du coefficient de Brewster en fonction de la température ($t = 1$ mn)

Les températures de transition vitreuse sont obtenues par l'intersection de la courbe avec l'axe horizontal $\Delta n/\sigma = 0$. Elles sont, dans ces conditions, inférieures de 8°C environ, à celles déduites des courbes de fluage [6].

b) Variation du coefficient de BREWSTER limite

Nous appellerons ici coefficient de BREWSTER limite la valeur du coefficient de BREWSTER obtenue par extrapolation vers un allongement nul. Ce paramètre sera représenté par α dans la suite de l'exposé.

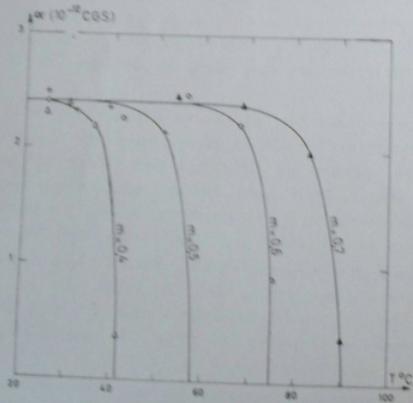


Fig. 10. — Variation du coefficient α en fonction de la température pour différents degrés de réticulation (D.G., $s = 1,2$)

La valeur de la biréfringence limite est obtenue sur les diagrammes biréfringence - déformation par l'intersection des droites relatives au fluage avec l'axe des ordonnées Δn (figure 5). Cette valeur est donc positive pour les composés vitreux et nulle pour les composés se trouvant dans la zone de transition ou à l'état d'élasticité caoutchoutique.

Pour des charges faibles, α reste indépendant de la contrainte, mais varie avec la température et la composition du copolymère. Les valeurs sont identiques dans le cas du fluage et de la relaxation.

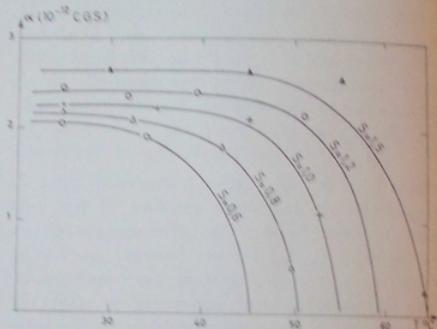


Fig. 11. — Variation du coefficient α en fonction de la température pour différents teneurs en styrène (D.G., $m = 0,5$)

Les variations de α sont représentées sur les figures 10 et 11. La figure 10 permet de suivre l'évolution de α pour différents degrés de réticulation, la quantité de styrène étant constante ($s = 1,2$) et la figure 11 donne les variations de α pour différents teneurs en styrène, le paramètre m étant constant ($m = 0,5$).

Dans tous les cas, α reste pratiquement constant pour les températures les plus basses, et ceci est particulièrement visible pour les copolymères fortement réticulés ou chargés en styrène, puis il décroît très brutalement pour devenir nul. Cette étude permet donc de suivre de très près l'évolution de la biréfringence aux abords de la température de transition vitreuse. L'intersection des courbes avec l'axe des températures permet de déterminer aussi la

température de transition vitreuse, mais elle reste assez mal définie du fait de l'extrapolation, qui est difficile à effectuer avec précision.

4° Comparaison des résultats obtenus pour les différents copolymères

Les phénomènes observés pour les copolymères DGAP, PG, PGAP sont en tous points identiques à ceux des copolymères DG.

Indépendamment de son influence sur les températures de transition et sur les vitesses de déformation, la structure chimique du polyester influe sur les valeurs numériques de α et β . La présence de propylène glycol a pour effet de diminuer ces paramètres ; au contraire, le remplacement d'une certaine proportion de radicaux succiniques par des radicaux phtaliques augmente les paramètres (ces comparaisons ne sont évidemment valables que pour des copolymères ayant même degré de réticulation et même teneur en styrène).

Le tableau V donne quelques valeurs de α et β obtenues à 25°C pour les quatre copolymères étudiés ($m = 0,5$ $s = 1,2$).

TABLEAU V

Nature du copolymère	DG	DGAP	PG	PGAP
α (10^{-12} CGS)	2,5	2,7	1,9	2,2
β (10^{-3})	15,1	16,0	13,5	14,0

III — MISE EN EQUATION DES RESULTATS

La forme des diagrammes biréfringence-déformation (figure 5) ainsi que des paramètres α et β , suggèrent, pour les phénomènes observés dans la zone vitreuse, une fonction linéaire du type :

$$\Delta n = \alpha(T) \sigma - \beta \varepsilon(T, t),$$

expression dans laquelle nous avons : β constant et caractéristique du copolymère, α fonction de la température et du copolymère. (Dans le cas du fluage σ est constant et ε varie

avec le temps. Pendant la recouvrance σ est nul).

Lorsque le fluage donne lieu à un écoulement visqueux (figure 7), nous avons vu que la biréfringence était fonction linéaire de la différence entre la déformation ε et l'écoulement non recouvrable ε_0 . Il est donc permis d'écrire dans ce cas :

$$\Delta n = \alpha(T) \sigma - \beta [\varepsilon(T, t) - \varepsilon_0(T, t)]$$

expression dans laquelle ε_0 garde une valeur constante lors de la recouvrance.

Lorsque l'on atteint la température de transition vitreuse le paramètre α tend vers zéro et, de ce fait, la biréfringence devient proportionnelle à la déformation :

$$\Delta n = -\beta \varepsilon(T, t)$$

Cette formule reste valable aussi bien pour l'état de transition que pour l'état d'élasticité caoutchoutique avec un facteur de proportionnalité indépendant de la température. Par contre, elle ne rend plus compte des phénomènes observés pour les copolymères donnant un écoulement visqueux, qu'il nous a été impossible de mettre en équation.

IV — INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS

Avant d'exposer nos conclusions, il est nécessaire de signaler que les polyesters purs donnent une biréfringence toujours positive et que le polystyrène se comporte de la même manière que les copolymères visqueux [8, 9]. On peut donc penser que les effets prépondérants sont donnés par les molécules de styrène entrant dans la composition des copolymères.

Les changements de signe de la biréfringence peuvent être expliqués par la présence des groupements latéraux constitués par des noyaux benzéniques, qui sont très encombrants et ne réussissent pas à se placer tout de suite perpendiculairement à la chaîne, lorsque celle-ci subit un changement d'orientation. Les effets égaux, mais opposés produits lors de l'allongement et de la recouvrance instantanée, permettent de penser que les noyaux benzéniques conservent l'orientation occupée précédemment dans l'espace et que leur réarrangement ne se produit qu'après un certain retard, c'est-à-dire pendant

l'allongement ou la recouvrance retardée. Un brusque allongement provoque une anisotropie « homogène », tous les segments de chaîne se rapprochent très légèrement de la direction de traction, la biréfringence est positive. Puis, lentement les noyaux benzéniques tournent et tendent à se placer perpendiculairement à la nouvelle direction de la chaîne, ce qui diminue, annule, puis rend négative la biréfringence. Lors de la recouvrance, la brusque diminution d'allongement provoquée par le recroquevillement des chaînes principales, tend à diminuer la biréfringence sans affecter l'orientation des groupements latéraux, puis lentement le retour à la position initiale se fait de manière homogène avec réarrangement simultané de tout le réseau.

Que l'on trouve une relation linéaire entre la biréfringence et la contrainte est une chose normale. Mais on est surpris par une relation linéaire entre la biréfringence et l'allongement

retardé. Cela pourrait que l'allongement retardé est lié à la rotation des noyaux benzéniques, qui est elle-même responsable de la diminution de la biréfringence. On est donc conduit à penser qu'à mesure que les noyaux se redressent, la chaîne principale est de moins en moins gênée dans son extension et peut s'allonger dans de meilleures conditions, dans la direction de la traction. Cet allongement est d'ailleurs recouvrable, car après suppression de la tension, l'agitation thermique amène la chaîne à retrouver une configuration pelotonnée.

Lorsque la température croît et que l'on atteint les domaines de transition et d'élasticité caoutchoutique, l'agitation thermique est suffisante pour que les noyaux benzéniques gardent ou reprennent instantanément leur position perpendiculaire à la chaîne principale du polystyrène.

E — CONCLUSION

Ces résultats mettent en évidence, tout comme l'étude précédente [6], l'étroite dépendance des phénomènes observés avec les différents états physiques possibles des copolymères (vitreux, de transition, caoutchoutique ou visqueux).

Les deux méthodes utilisées, permettent d'apprécier les effets dus aux désorganisations et aux réorganisations moléculaires en cours de déformation.

Les phénomènes calorifiques semblent liés à la déformation de tout le réseau, tandis que la biréfringence illustre tout particulièrement les effets des noyaux benzéniques.

Il faut aussi noter que les interprétations des phénomènes thermiques et optiques, observés dans la zone vitreuse, ne vont pas à l'encontre l'une de l'autre. En effet, le déplacement du noyau benzénique de sa position perpendiculaire à la chaîne principale, vers une position oblique, ne peut se faire que par une absorption d'énergie calorifique et le réarrangement progressif qui intervient par la suite ne peut se traduire que par une restitution de cette énergie.

LABORATOIRE DE CHIMIE P.C.
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE LUMINY
ROUTE DE CASSIS
MARSEILLE 9

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.C. ROSSO. — Thèse Doctorat es Sciences Physiques n° AO 1287 Paris 1967.
- [2] L.R.G. TRELOAR. — *The Physics of Rubber Elasticity* Clarendon Press Oxford 1949.
- [3] DART, ANTHONY et GUTH. — *Ind. Erg. Chim.* 34, 1942, p. 1340.
- [4] M. CHATAIN. — Thèse Université Paris 1962.
- [5] F.H. MULLER et N. WEIMANN. — *J. Polym. Sci.* 6, 1963, p. 117.
- [6] J.C. ROSSO. — *Cahiers du G.F.R.* t. II, n° 1, Janv. 1969, p. 87.
- [7] E. CALVEY et H. PRAT. — *Microcalorimétrie — applications physico-chimiques et biologiques* Masson et Cie — Paris 1956.
- [8] B. PERSOZ. — *Bull. G.A.M.A.C.* 6 n° 3, 1961, p. 2.
- [9] B. PERSOZ. — *C.R. Acad. Sci.* 252, 1961, p. 3109.

- Institut National des Sciences Appliquées, Bibliothèque Centrale, 20, avenue Albert-Einstein, 69 — Villeurbanne.
- Institut National des Sciences Appliquées, Département de Génie Civil, avenue de Ranguell, 31 — Toulouse.
- Institut National des Sciences Appliquées, Département Mécanique, avenue de Ranguell, 31 — Toulouse.
- Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique, 3, rue Fernand-Hainaut, 93 — Saint-Ouen.
- Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, 9, rue La Pérouse, 75 — Paris (16^e).
- Institut Textile de France, 35, rue des Abondances, 92 — Boulogne.
- Le Joint Français, 84-116, rue de Carrières, 95 — Bezons.
- Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, bd Lefebvre, 75 — Paris (15^e).
- Laboratoire du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, B.P. n° 27 à 60 — Creil.
- Laboratório de Engenharia de Angola, Caixa Postal 6500 Luanda, Angola.
- Laboratoire du Génie Electrique, 2, rue Camichel, 31 — Toulouse.
- Laboratoire de Mécanique des Fluides, 2, rue Boussingault, 67 — Strasbourg.
- Laboratoire de Mécanique des Sol. Faculté des Sciences, Domaine Universitaire, B.P. n° 29, 38 — Saint-Martin-d'Hères.
- Laboratoire Rhône-Alpes, B.P. n° 269, 38 — Grenoble.
- Lhomargy, S.A., 3, bd de Bellevue, 91 — Draveil.
- Michelin et Cie, place des Carmes, 63 — Clermont-Ferrand.
- Minerais et Métaux, Services Techniques, 28, rue Arthur-Rozier, 75 — Paris (19^e).
- National Lending Library for Science and Technology, Walton, Boston Spa (Yorkshire), Angleterre.
- Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, 29, av. de la Division Leclerc, 92 — Châtillon.
- L'Oréal, 1, avenue Saint-Germain, 93 — Aulnay-sous-Bois.
- Pêchiney-Saint-Gobain, Centre de Recherches, 12, rue des Gardinoux, 93 — Aubervilliers.
- Produits Chimiques Pêchiney-Saint-Gobain, 63, rue de Villiers, 92 — Neuilly-sur-Seine.
- Régie Nationale des Usines Renault, 10, avenue Emile-Zola, 92 — Billancourt.
- Sangamo Controls Limited, North Bersted, Bognor Regis, Sussex, Angleterre.
- Service ERNUTH, Direction des Etudes et Recherches, E.D.F., Centre des Renardières, 77 — Ecuelles.
- Service Etudes Physiques, Société Rhodiacéta, 45, rue Sergent-Michel-Berthet, 69 — Lyon (8^e).
- Service d'Etudes sur la Séparation des Isotopes de l'Uranium, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91 — Gif-sur-Yvette.
- SICPA France, B.P. n° 66, 74 — Annemasse.
- Société Anonyme Jean Lamy et Cie, 45, rue Anatole-France, 69 — Villeurbanne.
- Société Commerciale Paulstra, Laboratoire Central, Route de Pérignonas, 28 — Châteaudun.
- Société d'Equipeement Industriel Electro-Mécanique, 8, rue Polonceau, 75 — Paris (8^e).
- Société Ethylène-Plastique, Centre de Recherches, B.P. n° 1, 62 — Mazingarbe.
- Société Kléber-Colombes, 12, rue des Sablons, 75 — Paris (16^e).
- Société Minière et Métallurgique de Penarroya, 12, place Vendôme, 75 — Paris (1^{er}).
- S.N.C.F. Direction des Installations Fixes, 42, rue de Châteaudun, 75 — Paris (9^e).
- Société Nationale des Pétales d'Aquitaine, Centre de Recherches de Lacq, B.P. n° 34, 64 — Lacq.
- Société Prolabo, 12, rue Pelée, 75 — Paris (11^e).
- Société Rhône-Poulenc, Atelier d'Applications de Vénissieux, 11, avenue de la République, 69 — Vénissieux.
- Techn. Hogeschool, Bibliotheek, Weg — en Waterbouwkunde, Oostplantsoen 25, Delft (Hollande).
- Unilever Research Laboratory, The Frythe, Welwyn, Hertfordshire, (Angleterre).