UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Effet thermique de l'extension et de la détente du caoutchouc

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

JEAN-PAUL EHRBAR
Chimiste diplômé
Licencié ès sciences physiques

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle
1955

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs *Ch. G. Boissonnas*, *A. Perret* et *J. Rossel*, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 19 janvier 1955

Le doyen:

Dr *R. Chable*

Le présent travail a été effectué de 1949 à 1954 au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur *Ch. G. Boissonnas*.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes sentiments de vive reconnaissance pour les conseils pertinents et l'intérêt soutenu qu'il m'accorda tout au long de cette étude.

Je remercie également l'Institut Français du Caoutchouc de l'aide précieuse qu'il m'apporta en mettant à ma disposition plusieurs échantillons de caoutchouc de composition connue.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel.

Tirage à part des Helvetica Chimica Acta, Volume XXXVIII, fascicule I, 1955.

Effet thermique de l'extension et de la détente du caoutchouc

L'extension du caoutchouc provoque son échauffement, et sa détente, un refroidissement. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet thermique ou effet *Gough-Joule*, du nom des premiers auteurs qui le décrivirent[1])[2]). Il trouve sa cause dans deux facteurs distincts. D'une part, le travail d'extension est transformé en chaleur et l'inverse se produit lors de la détente. D'autre part, si le rapport d'allongement est assez considérable, l'extension peut provoquer la formation d'une phase cristalline dans la masse du caoutchouc et s'accompagner ainsi du dégagement de la chaleur latente de cristallisation correspondante. De même, lors de la détente, la disparition de la phase cristalline provoque l'absorption de la chaleur latente de fusion et l'échantillon se refroidit.

L'effet thermique du caoutchouc a déjà suscité de nombreux travaux, mentionnés notamment dans les ouvrages de *Davis & Blake*[3]) et de *Treloar*[4]). Seuls *Gleichentheil & Neumann*[5]) étudient la chaleur dégagée par l'extension isotherme d'un échantillon de caoutchouc immergé dans un calorimètre à mercure. Les autres auteurs (*Chauveau*[6]), *Williams*[7]), *Ariano*[8]), *Boone & Newmann*[9]), *Ornstein, Wouda & Eymer*[10]), *Dart, Anthony & Guth*[11])) utilisent une méthode directe qui consiste à suivre au moyen d'un couple thermo-électrique les variations de température d'un échantillon soumis à des extensions et des détentes brusques. Ces auteurs admettent que dans ces conditions, l'effet thermique est si rapide qu'il peut être considéré comme une transformation adiabatique, la chaleur reçue ou perdue par l'échantillon dans l'air ambiant étant tenue pour négligeable.

---

[1]) *J. Gough*, Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester **1**, 288 (1805).

[2]) *J. P. Joule*, Philos. Trans. **149**, 91 (1859).

[3]) *C. C. Davis & J. T. Blake*, The Chemistry and Technology of Rubber, p. 359. Reinhold Publ. Corp., New-York 1937.

[4]) *L. R. G. Treloar*, The Physics of Rubber Elasticity, p. 35. Clarendon Press, Oxford 1949.

[5]) *S. Gleichentheil & W. Neumann*, Öster. Chem. Z. **41**, 199 (1938).

[6]) *A. Chauveau*, C. r. hebd. Séances Acad. Sc. **128**, 388, 479 (1899).

[7]) *I. Williams*, Ind. Eng. Chem. **21**, 872 (1929).

[8]) *R. Ariano*, India Rubber J. **75**, 759 (1926).

[9]) *C. E. Boone & J. R. Newmann*, Ind. Eng. Chem. **18**, 539 (1926).

[10]) *L. S. Ornstein, J. Wouda* et *J. G. Eymer*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **33**, 273 (1930); Rubber Chem. Technol. **3**, 403 (1930).

[11]) *S. L. Dart, R. L. Anthony & E. Guth*, Ind. Eng. Chem. **34**, 1340 (1942); Rubber Chem. Technol. **16**, 178 (1943).

Dart, Anthony & Guth[1]) constatent que pour le caoutchouc synthétique, l'élévation de température consécutive à l'extension est plus grande que l'abaissement de température produit par la détente. Ils remarquent, sans en donner l'explication, que l'élévation de température constatée lors de l'extension est inférieure à l'abaissement de température qui accompagne la détente, alors que les valeurs des travaux correspondants sont dans un rapport inverse. Ce paradoxe peut s'expliquer, selon *Boissonnas*[2]), par le fait que de la chaleur se dégage encore longtemps après l'extension, mais que la détente s'accompagne d'un phénomène thermique plus rapide.

Il semble donc, au vu des résultats obtenus jusqu'ici, que pour étudier l'effet thermique du caoutchouc, il ne faut pas seulement tenir compte de l'élévation de température notée dans les premières secondes qui suivent l'extension, mais qu'il faut pouvoir suivre pendant un temps assez long, au moyen de corrections appropriées, l'élévation de température qui serait accusée par l'échantillon si l'extension était adiabatique. C'est le but que nous nous sommes proposé dans ce travail.

Nous verrons par la suite qu'une correction empirique des pertes thermiques peut s'appliquer avec assez de précision pendant une dizaine de minutes. Au delà, nous emploierons un procédé basé sur l'abaissement de température consécutif à la détente, en fonction de la durée à l'état d'extension, applicable jusqu'à des durées de 20 heures. D'autre part, un enregistrement de la longueur de l'échantillon et de la force appliquée en extension et en détente permettra de préciser le bilan du cycle thermodynamique.

Appareillage.

Le banc d'extension (fig. 1) sur lequel l'échantillon est étiré par ses deux extrémités à la fois, sa partie centrale ne se déplaçant pas, est recouvert d'une boîte de cuivre qui sert à diminuer les courants d'air; sa température, pratiquement constante et égale à celle de la salle, sert de température de référence. L'échantillon est constitué par une bande de caoutchouc découpé dans de la feuille, de telle sorte que repliée sur elle-même et collée, elle présente la forme d'une haltère. La partie rectiligne centrale contient une des soudures du couple thermoélectrique constantan-cuivre, l'autre soudure se trouvant sur la boîte de cuivre. Le couple est relié à un galvanomètre à miroir[3]) dont la déviation se lit sur une échelle gradnée; une déviation d'environ 8 cm correspond à une différence de température d'un degré entre les soudures. Deux traits distants de 4 cm. tracés sur l'échantillon, permettent de déterminer le rapport d'allongement.

L'enregistrement de la force appliquée se fait au moyen d'une jauge de contrainte *Philips* (G.M. 4472) collée sur un anneau fait d'une lame d'acier trempé (diamètre 7 cm; largeur 3 cm; épaisseur 0,8 mm). La déformation de l'anneau, placé sur le cable d'extension, modifie la résistance électrique de la jauge laquelle fait partie d'un pont de

[1]) *S. L. Dart, R. L. Anthony & E. Guth*, Ind. Eng. Chem. **34**, 1340 (1942); Rubber Chem. Technol. **16**, 178 (1943).

[2]) *Ch. G. Boissonnas*, Actes Soc. helv. des Sci. nat., Sion, **5**, 99 (1942).

[3]) Galvanomètre POT (*Cambridge Instrument Co.*, résistance intérieure 40 Ω).

Wheatstone relié à un galvanomètre[1]). Les déviations de celui-ci s'inscrivent sur un tambour tournant recouvert de papier photographique.

L'allongement de l'échantillon s'enregistre de la même manière, par un second galvanomètre[1]). Un fil de nylon relié au cable d'étirement actionne une poulie solidaire d'une résistance circulaire variable qui fait partie d'un pont de *Wheatstone* connecté au galvanomètre. On obtient ainsi, sur le même papier photographique, les mesures de la force appliquée et de l'allongement qui permettent de déterminer les travaux d'extension et de détente de l'échantillon étudié. Avant chaque opération, un étalonnage est nécessaire, au moyen de poids. Les extensions et les détentes furent effectuées à une vitesse aussi constante que possible, en 4 à 5 sec.

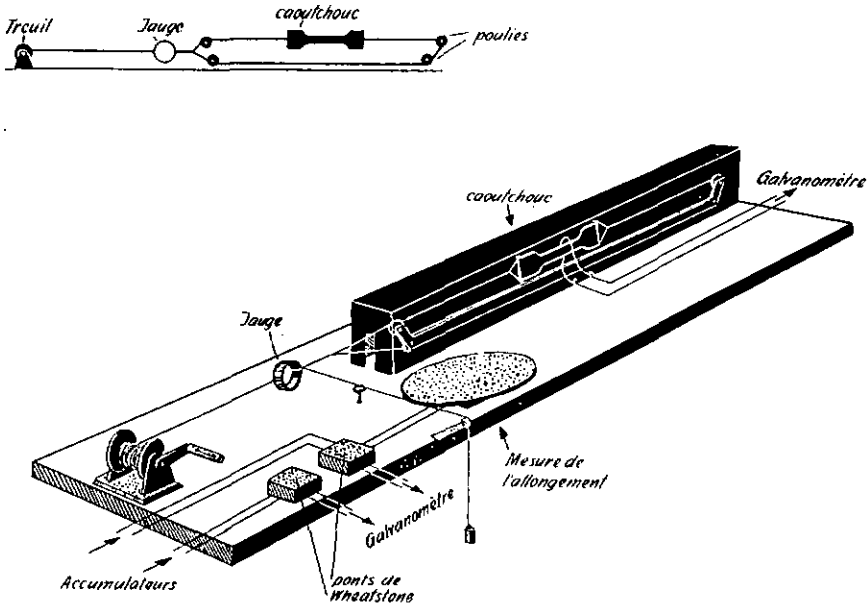

Fig. 1.
Dispositif d'étirement.

Correction des pertes thermiques.

Cet appareillage permet, lors d'une extension ou d'une détente, de connaître, en fonction du temps, la différence de température existant entre la boîte de cuivre (à température constante) et le caoutchouc. A partir de ces données, il s'agit de déterminer, pendant une durée aussi longue que possible, la température qu'atteindrait l'échantillon s'il ne cédait ni ne recevait de chaleur de l'extérieur, c'est-à-dire si l'extension ou la détente était adiabatique.

L'expérience montre que lorsqu'un échantillon de caoutchouc est échauffé par extension, sa perte thermique dans l'air ambiant se fait surtout par conduction et convection et relativement peu par rayonnement. Cela provient du fait que la différence de température entre l'échantillon et l'enceinte n'est que de quelques degrés. On peut alors tenter d'appliquer la loi de refroidissement de *Newton*

$$\mathrm{d}\Theta/\mathrm{d}t = -c\Theta,$$

[1]) Galvanomètre POT (*Cambridge Instrument Co.*, résistance intérieure 40 Ω).

où Θ est la différence de température, t le temps et c une constante. Si t_0 est le temps initial et t_n un temps quelconque, la chute de température de l'échantillon due à la perte thermique, pendant le temps $t_n - t_0$, sera égale à

$$\Delta\Theta = -c\int_{t_0}^{t_n}\Theta dt.$$

L'intégration se fait graphiquement en portant les valeurs expérimentales de Θ en fonction de t.

Pour déterminer c, un échantillon est maintenu au rapport d'allongement choisi, et échauffé par le passage d'un courant électrique dans un fil de constantan plié en zig-zag et noyé dans la masse. Après arrêt du chauffage, on note la courbe de refroidissement. Selon la loi de *Newton*, en portant ln Θ en fonction du temps, on devrait obtenir une droite dont la pente fournirait la valeur de c. L'expérience montre que c n'est pas constant, mais varie avec Θ, ce qui provient du fait que l'air contenu dans la boîte s'échauffe. Toutefois, l'étude de cet échauffement de l'air entourant l'échantillon montre qu'il est du même ordre de grandeur lors de l'extension ou lors du chauffage pour la détermination de c, de sorte que les valeurs de c obtenues expérimentalement pour chaque valeur de Θ peuvent être employées pour la correction des pertes de chaleur.

De cette manière, il est possible de constater (voir [1])) que lorsqu'on étire un échantillon de caoutchouc naturel, de la chaleur se dégage encore longtemps après l'extension, au moins pendant dix min. Par contre, lors de la détente, l'évolution thermique est effectivement plus rapide, le phénomène étant pratiquement terminé après une à deux min.

La précision des résultats est d'autant plus grande que le terme correctif $\Delta\Theta$ est plus petit. Lors de l'extension, l'évolution thermique étant relativement lente, nous avons appliqué la correction des pertes thermiques à une durée aussi longue que possible. Pour cela nous avons étiré l'échantillon à partir d'une température plus basse que celle de la salle, de telle sorte qu'après extension, sa température soit proche de la température ambiante. En revanche, lors de la détente, le phénomène étant rapide, les résultats sont assez précis, même s'il y a une grande différence de température entre le caoutchouc et l'enceinte. C'est pourquoi nous avons effectué la détente à partir de la température de la salle.

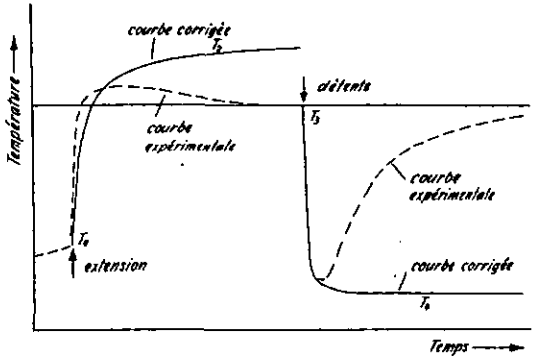

Fig. 2.

Cette méthode opératoire nécessite un refroidissement préalable de l'échantillon, qui peut être obtenu soit par détente préliminaire, soit par vaporisation d'éther à sa surface. Ces deux méthodes nous ont donné les mêmes résultats, mais nous avons adopté la première pour éliminer le risque d'une modification de structure du caoutchouc par gonflement.

[1]) *Ch. G. Boissonnas*, Actes Soc. helv. des Sci. nat., Sion, 5, 99 (1942).

Dans ces conditions, on peut appliquer la correction des pertes thermiques avec une précision suffisante jusqu'à dix min. après l'extension et suivre ainsi l'échauffement du caoutchouc en fonction du temps.

A titre de contrôle, nous avons vérifié le bilan d'un cycle extension-détente. Appelons w_e le travail que nous fournissons pour étirer l'échantillon et w_d le travail qu'il nous restitue lors de la détente, T_1 la température initiale, T_2 la température corrigée au temps t après l'extension, T_3 la température avant la détente, T_4 la température corrigée au temps t après la détente (voir fig. 2). Pour une transformation adiabatique, l'augmentation de l'énergie interne est égale au travail reçu. Nous avons donc pour l'extension:

$$E_{T_2} - E_{T_1} = w_e \qquad (1) \qquad\qquad E_{T_4} - E_{T_3} = -w_d, \qquad (2)$$

par addition de (1) et (2):

$$E_{T_2} - E_{T_1} + E_{T_4} - E_{T_3} = w_e - w_d. \qquad (3)$$

Si C_e représente la capacité calorifique de l'échantillon à l'état étiré et C_d sa capacité calorifique à l'état détendu, nous pouvons écrire:

$$E_{T_1} - E_{T_4} = C_d (T_1 - T_4) \qquad (4) \qquad\qquad E_{T_2} - E_{T_3} = C_e (T_2 - T_3) \qquad (5)$$

d'où en substituant dans (3)

$$-C_d (T_1 - T_4) + C_e (T_2 - T_3) = w_e - w_d. \qquad (6)$$

Du travail de *Mayor & Boissonnas*[1]), on peut déduire que dans les conditions de la plupart de nos expériences, soit un rapport d'allongement de 4,5 et une différence de température de 6° entre le caoutchouc et l'enceinte, C_e est d'environ 10% plus grand que C_d. Cette valeur se réduit à 2% pour des rapports d'allongement de 3,0. Cette estimation tient compte de la variation de chaleur spécifique due à la fois à l'allongement de l'échantillon et à la différence de température existant entre l'état détendu et l'état étiré.

Prenant pour base cette variation de la chaleur spécifique, nous avons vérifié l'équation (6), pour des durées allant jusqu'à dix min. après l'extension, avec une approximation supérieure à 5%, ce qui justifie l'application de la méthode de correction utilisée. Au-delà de cette durée, nous avons utilisé la méthode suivante:

L'échantillon est soumis à l'extension, maintenu à longueur constante pendant un temps t, puis détendu. L'abaissement de température $T_3 - T_4$ dû à la détente peut être déterminé avec une précision de 2 à 3% car, comme nous l'avons déjà dit, l'évolution thermique est rapide lors de la détente. A partir de cette valeur de $T_3 - T_4$ et connaissant w_e et w_d d'une part et les capacités calorifiques C_e et C_d d'autre part, ainsi que T_1, l'équation (6) permet de déterminer T_2 et par conséquent $T_2 - T_1$, l'élévation de température au temps t, consécutive à l'extension. Mais, les différences de température $T_1 - T_4$ et $T_2 - T_3$ intervenant dans l'équation (6) étant relativement faibles, il se trouve que le résultat que l'on obtient pour $T_2 - T_1$ dépend peu des valeurs de C_d et de C_e. Dans ces conditions, nous avons utilisé l'équation:

$$C\left[(T_2 - T_1) - (T_3 - T_4)\right] = w_e - w_d, \qquad (7)$$

où C est la capacité calorifique de l'échantillon, considérée comme constante, quel que soit le rapport d'allongement. Nous avons choisi pour C une valeur moyenne correspondant à une chaleur spécifique de 0,45 cal · g^{-1} · degré$^{-1}$.

Remarquons qu'après dix min. $w_e - w_d$ tend vers une valeur pratiquement constante, car alors, la relaxation ne se fait plus beaucoup sentir. Nous avons donc, dans ce qui suit, appliqué la correction des pertes thermiques jusqu'à dix min. et l'abaissement de température après détente jusqu'à 20 h. Au-delà de cette durée, on constate une diminution de l'abaissement de température lors de la détente, due probablement à une réorganisation plastique.

Résultats des mesures.

Nos mesures ont porté sur trois échantillons de caoutchouc naturel vulcanisé (n° 1, 2 et 3) et deux échantillons de caoutchouc synthétique (n° 4, néoprène; n° 5, butyl-caoutchouc). Les caractéristiques de ces échantillons sont données dans le tableau suivant:

[1]) *A. R. Mayor & Ch. G. Boissonnas*, Helv. **31**, 1514 (1948).

Echantillon n° 1. Provenance: *Lonstroff*, Genève.

Teneur en cendres 5,5%; soufre total 1,8%; poids spécifique 0,9675 g · cm^{-3}.

Echantillon n° 2. Provenance: *Institut Français du Caoutchouc*, Paris.

Composition:	gomme (feuille fumée) . .	100	soufre		3,5
	acide stéarique	0,5	mercaptobenzothiazole . . .		0,5
	oxyde de zinc.	6			

Vulcanisé 20 min. à 140°. Poids spécifique 0,9878 g · cm^{-3}.

Echantillon n° 3. Provenance: *Neff & Specker*, Zurich.

Teneur en cendres 2,4%; soufre total 2,1%; poids spécifique 0,9513 g · cm^{-3}.

Echantillon n° 4. Provenance: *Institut Français du Caoutchouc* (Paris).

Composition:	néoprène W[1]).	100	oxyde de Zn		5
	acide stéarique	0,5	néozone A		2
	oxyde de Mg	4	permalux		0,5

Vulcanisation: 30 min. à 143°. Poids spécifique 1,3161 g · cm^{-3}.

Echantillon n° 5. Provenance: *Institut Français du Caoutchouc* (Paris).

Composition:	butylcaoutchouc[2]) . . .	100	disulfure de tetraméthyl-thiurame		1
	acide stéarique	0,5	disulfure de benzothiazyle . . .		1
	oxyde de Zn	5	soufre		2

Vulcanisation 30 min. à 143°. Poids spécifique 0,9800 g · cm^{-3}.

Ces divers échantillons étaient découpés en haltères, comme décrit précédemment (voir p. 4), la partie centrale ayant une largeur de 1,5 cm, une épaisseur de 0,6 à 0,7 cm selon l'échantillon, la longueur entre repères étant de 4 cm.

Nous reproduisons dans les fig. 3, 4, 5, 6 et 7 les élévations de température dues à l'extension, en fonction de la durée à l'état d'extension. Le résultat de chaque expérience est donné par un cercle; il s'agit jusqu'à dix min. des valeurs corrigées des pertes thermiques, et au-delà de cette durée, des valeurs de $T_2 - T_1$ obtenues à partir de l'équation (7).

Interprétation des résultats.

L'examen des graphiques de la p. 9 (fig. 3, 4, 5, 6 et 7) montre que les échantillons de caoutchouc naturel présentent, lors de leur extension, un effet thermique se produisant pendant un temps assez long, puisque au bout d'une heure, l'échauffement n'est pas encore terminé. En revanche, chez les échantillons de caoutchouc synthétique, l'effet thermique se manifeste uniquement dans les premières minutes consécutives à l'extension. Ceci explique les divergences notées par *Dart, Anthony & Guth*[3]) (voir p. 4) et confirme l'explication de ce fait, donnée par *Boissonnas*[4]).

La forme des courbes: température en fonction du temps, relatives aux échantillons de caoutchouc naturel (fig. 3, 4, et 5) peut s'exprimer par la relation

$$\Theta/\Theta_0 = 1 - e^{-Kt}, \qquad (8)$$

où K est une constante, Θ l'élévation de température pour une durée quelconque à l'état d'extension, Θ_0 l'élévation de température extrapolée pour une durée infinie à l'état d'extension et t la durée à l'état d'extension.

[1]) Produit de *Dupont de Nemours.*

[2]) Produit de la *Standard Oil Company.*

[3]) *S. L. Dart, R. L. Anthony & E. Guth*, Ind. Eng. Chem. **34**, 1340 (1942); Rubber Chem. Technol. **16**, 178 (1943).

[4]) *Ch. G. Boissonnas*, Actes Soc. helv. des Sci. nat., Sion, **5**, 99 (1942).

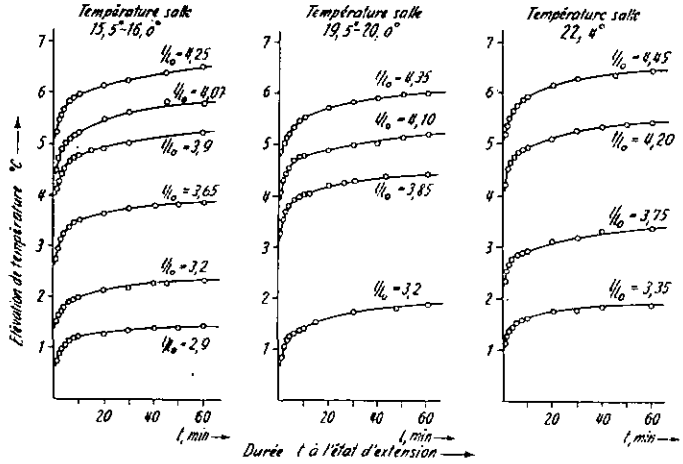

Fig. 3a. Fig. 3b. Fig. 3c.
Echantillon n° 1.

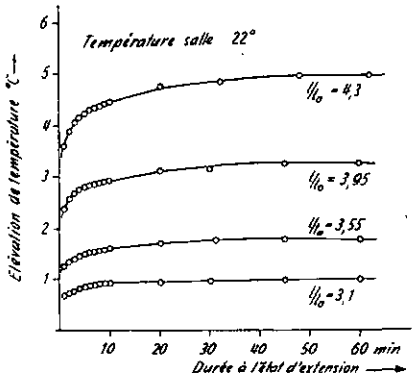

Fig. 4.
Echantillon n° 2.

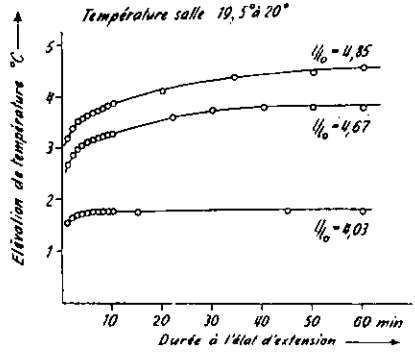

Fig. 5.
Echantillon n° 3.

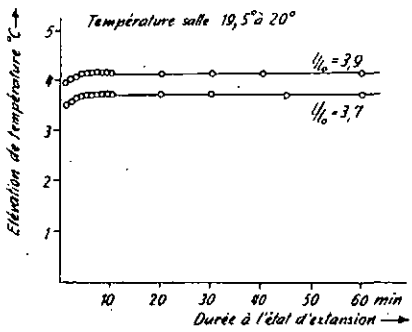

Fig. 6.
Echantillon n° 4.

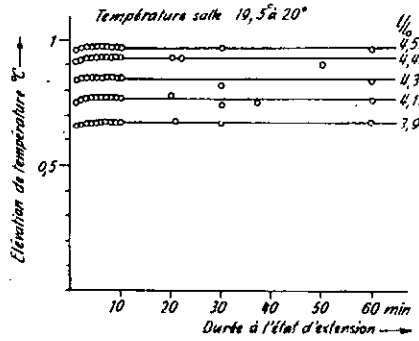

Fig. 7.
Echantillon n° 5.

Élévation de température consécutive à l'extension, en fonction de la durée à l'état d'extension, pour les divers échantillons.

Cette relation ne se vérifie toutefois que pour des durée à l'état d'extension supérieures à dix min. Les valeurs de K tirées des courbes des fig. 3, 4 et 5 sont consignées dans le tableau suivant.

Echantillon n°	Température de la salle ° C	Rapport d'allongement l/l_0	K	Echantillon n°	Température de la salle ° C	Rapport d'allongement l/l_0	K
1	15,5—16°	4,25	0,039	1	22,4°	4,45	0,030
		4,07	41			4,20	32
		3,9	35			3,75	39
		3,65	28			3,35	46
		3,2	35	2	21,7—22,1°	4,3	0,037
		2,9	41			3,95	37
1	19,5—20°	4,35	0,041				
		4,1	35	3	19,4—20,0°	4,85	0,039
		3,85	41			4,67	25
		3,2	46				

La valeur moyenne de K est de 0,038 $\pm$ 0,005. On constate que cette valeur varie peu en fonction de l'extension, de l'échantillon et de la température tout au moins entre 15° et 22°.

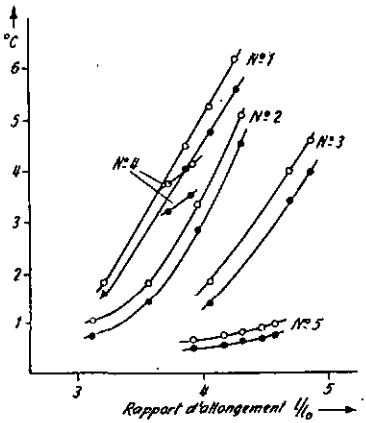

Fig. 8.

Variations de température, pour les divers échantillons, consécutives à l'extension et à la détente, extrapolées pour une durée infinie à l'état d'extension, en fonction du rapport d'allongement l/l_0. Afin de ne pas surcharger le graphique, seules les valeurs correspondant à une température de salle de 19,5—20,0° sont reportées pour l'échantillon n° 1.
o = extensions; • = détentes.

Thiessen & Wittstadt[1]) ont étudié la double réfraction d'un échantillon de caoutchouc en fonction de la durée à l'état d'extension.

[1]) *P. A. Thiessen & W. Wittstadt*, Z. physikal. Chem. **B 41**, 33 (1938); Rubber Chem. Technol. **12**, 736 (1939).

Ils ont obtenu des courbes de même forme, d'où nous avons pu tirer des valeurs de K du même ordre de grandeur que celles qui sont données ci-dessus.

Sur la fig. 8, pour chacun des échantillons, nous avons porté, en fonction du rapport d'allongement, l'élévation de température due à l'extension ainsi que l'abaissement de température dû à la détente, extrapolés pour une durée infinie à l'état d'extension (Θ_0; équat. (8)). L'effet thermique dépend beaucoup de la nature de l'échantillon. Connaissant le travail d'extension, on peut déduire la part de l'effet thermique due à la cristallisation lors de l'extension. Celle-ci est reportée sur la fig. 9 en fonction du rapport d'allongement. On constate que la différence de comportement des échantillons est due à la cristallisation.

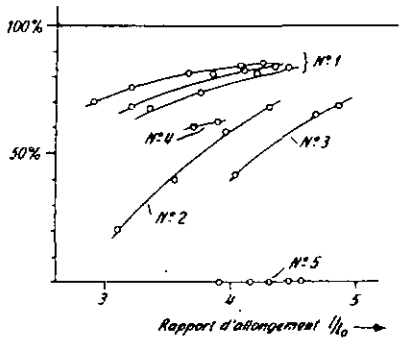

Fig. 9.

Part. en %, de l'effet thermique due à la cristallisation, en fonction du rapport d'allongement l/l_0, pour les divers échantillons.

L'échantillon n° 5 (butyl-caoutchouc) ne cristallise pas (voir fig. 9). Dans ce cas, l'élévation de température est due uniquement à la transformation du travail en énergie d'agitation moléculaire. Cette transformation est rapide, comme le montre la fig. 7. Il est donc possible d'interpréter la relation (8) qui n'intervient que pour des durées à l'état d'extension supérieures à dix min., comme se rapportant à la cristallisation en fonction de la durée à l'état d'extension. Cette vitesse de cristallisation correspondrait à une réaction du premier ordre dont la constante de vitesse K varierait peu avec l'échantillon ou le rapport d'allongement, et serait une constante caractéristique du caoutchouc naturel.

SUMMARY.

Samples of natural and synthetic rubber were stretched and the rise of temperature was followed by a thermocouple. The temperature evolution corresponding to an adiabatic process was evaluated.

The study of the time dependance of this thermal effect (*Gough-Joule* effect) shows that the crystallization of rubber after extension is slow and may be studied during several hours, the final stage of crystallization being probably a first order reaction whose velocity constant is nearly independant of strain and has a low temperature coefficient. On the other hand, the fusion following the release of the applied tension is rapid.