

# EXPERIENTIA

Vol. II - Nr. 4

Pag. 117-152

15. April 1946

## Les propriétés mécaniques du caoutchouc

Par KURT H. MEYER et A. J. A. VAN DER WYK, Genève

Il y a un peu plus d'un siècle que GOODYEAR a découvert la vulcanisation du caoutchouc, procédé qui consiste à mélanger la gomme avec un peu de soufre et à chauffer le mélange sous pression. Il créa ainsi une substance dont les propriétés mécaniques et surtout élastiques sont exceptionnelles. Par ce fait le caoutchouc vulcanisé est devenu une matière indispensable; sa fabrication a donné naissance à de grandes entreprises industrielles.

Non seulement les techniciens, mais aussi les hommes de science s'occupèrent bientôt des particularités de cette substance. Ces derniers se posèrent avant tout des questions telles que: quelle est la cause de la remarquable élasticité du caoutchouc? Quelles relations existent entre ses propriétés et sa constitution chimique? De quelle façon agit le soufre qui transforme une masse plastique en une substance avec laquelle on peut fabriquer des objets qui conservent leur forme, tout en restant élastiques?

Ces problèmes ont été souvent discutés et ces derniers temps un grand nombre de travaux leur ont été consacrés. Nous allons essayer d'en extraire l'essentiel; pour faciliter la lecture de ce résumé, nous croyons cependant utile de partir de notions élémentaires<sup>1</sup>.

### 1. Elasticité et thermodynamique

On appelle élastique un corps qui, après avoir subi une déformation par une contrainte mécanique, revient spontanément à sa forme primitive lorsque la force disparaît. Si les deux opérations: déformation et retour à la forme primitive sont conduites de telle façon qu'aucune perte d'énergie mécanique par suite de frottements n'ait eu lieu, le corps élastique restitue dans la deuxième opération la totalité du travail dépensé pendant la première; dans ce cas les deux opérations sont dites *réversibles*.

Un ressort d'acier et un ruban de caoutchouc sont deux exemples familiers d'objets élastiques, mais pour ces deux corps les causes de l'élasticité sont fondamentalement différentes. C'est JOULE qui le premier a reconnu cette différence. Il constata que la température d'un ressort d'acier qu'on allonge ou qu'on comprime, ne change pas, mais que celle d'un ruban de

caoutchouc s'élève lorsqu'il est étiré, et s'abaisse lorsqu'il revient à sa forme primitive.

En déformant un ressort d'acier, ce dernier accumule donc l'énergie qui lui a été fournie; nous dirons que son *énergie interne E* a augmenté. Par suite de l'extension qu'il a subi, le ressort est capable de fournir du travail mécanique en se contractant. La capacité de fournir du travail mécanique est appelée *énergie libre F*. Nous dirons donc que par l'extension du ressort, son énergie libre a augmenté de la quantité  $\Delta F$ . Comme la température est restée spontanément constante, il n'y a eu aucun phénomène thermique. Si la déformation a été une opération reversible, l'accroissement de l'énergie interne sera égale à celle de l'énergie libre.

Pour interpréter ce résultat en termes de la théorie moléculaire, rappelons que le ressort est constitué par de petits cristaux facilement visibles sous le microscope. Les atomes, dans un cristal, sont maintenus dans leurs positions respectives par des forces d'attraction et de répulsion interatomiques. Par une déformation élastique, on déplace les atomes les uns par rapport aux autres, on fait du travail contre ces forces interatomiques, exactement comme on fait du travail en élevant un poids contre la force de gravitation. Par l'énergie que nous lui fournissons, le cristal acquiert de l'énergie potentielle, tout comme une horloge actionnée par un poids que nous remontons.

Pour le caoutchouc, la situation est toute différente. Un ruban de caoutchouc s'échauffe, si on l'étire, comme on peut le constater facilement en le mettant en contact avec les lèvres; en le laissant se contracter ensuite, on percevra une baisse de température. Pour maintenir constante la température du caoutchouc, il est nécessaire de lui soutirer de la chaleur pendant l'étirage et de lui en fournir pendant la contraction. On a montré que, pour certains spécimens de caoutchouc vulcanisé (caoutchouc dit «idéal»), dans un domaine assez grand d'allongement (100 à 300%), la quantité de chaleur à enlever (étirage) ou à apporter (contraction) est précisément égale au travail fourni ou récupéré<sup>1</sup>. Son énergie interne ne change donc pas. Le caoutchouc étiré est tout de même capable de faire du travail mécanique en se contractant: son *énergie libre* a donc augmenté, mais il a perdu une quantité

<sup>1</sup> C'est le Prof. WEIGLE qui nous a demandé de résumer ce qu'on sait sur le caoutchouc et de mettre ces connaissances à la portée de tous.

<sup>1</sup> K. H. MEYER, E. VALKÓ et G. V. SUSICH, Koll. Z. 59, 218 (1932).

égale d'énergie inutilisable pour le travail. En thermodynamique, on note cette quantité de chaleur ou d'énergie inutilisable comme le produit de la température absolue et d'un facteur  $\Delta S$  où  $S$  est appelé *entropie*. Ainsi nous avons en résumé, lors d'une déformation reversible et à température constante:

*pour un cristal idéal:*

$$\Delta F = \Delta E \quad (\text{Augmentation de l'énergie libre} = \text{augmentation de l'énergie interne})$$

$$T\Delta S = 0 \quad (\text{Pas de changement de chaleur ou d'entropie})$$

*pour un caoutchouc idéal:*

$$\Delta E = 0 \quad (\text{Pas de changement de l'énergie interne})$$

$$\Delta F = -T\Delta S \quad (\text{Augmentation de l'énergie libre} = \text{perte d'énergie inutilisable; diminution de l'entropie}).$$

Ce comportement du caoutchouc qui semble extraordinaire comparé au ressort ne l'est pas, si on pense au comportement des gaz.

Lorsqu'on comprime un gaz en effet, il s'échauffe; pour ramener le gaz comprimé à la température primitive, il faut lui soustraire une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur. Si l'opération est conduite à température constante, cette quantité de chaleur est égale au travail fourni par la compression. L'énergie libre du gaz a donc augmenté, mais il a perdu une quantité égale d'énergie inutilisable et son entropie a diminué. Inversement, si le gaz comprimé se détend dans une machine, il a tendance à se refroidir. Pour maintenir sa température constante pendant la détente, il faut lui fournir une quantité d'énergie sous forme de chaleur qui est égale à la quantité d'énergie que l'on peut récupérer sous forme de travail mécanique de la machine. Dans les deux opérations: compression et détente, l'énergie interne du gaz n'a donc pas changé: comme pour le caoutchouc nous avons

$$\Delta E = 0 \quad (\text{Pas de changement d'énergie interne})$$

$$\Delta F = -T\Delta S \quad (\text{Augmentation de l'énergie libre} = \text{perte d'énergie inutilisable; diminution de l'entropie}).$$

Ainsi nous arrivons à la conclusion, paradoxale en apparence, que le comportement élastique du caoutchouc ressemble à celui d'un gaz et non pas à celui d'un ressort ou d'un cristal. Essayons de comprendre cela du point de vue moléculaire.

## 2. Probabilité (entropie)

On sait que dans un gaz les molécules sont en mouvement constant. Ce que nous appelons température n'est autre que la mesure de cette agitation ther-

mique; la force avec laquelle le gaz agit sur les parois d'un récipient est due aux collisions des molécules.

L'analogie des propriétés thermodynamiques du gaz idéal et du caoutchouc idéal nous montre que la force élastique de ce dernier est due au même phénomène, c'est-à-dire à l'*agitation thermique des molécules*<sup>1</sup>; tandis que l'élasticité du ressort n'est due qu'au déplacement statique des molécules dans les cristaux comme nous le disions plus haut.

Regardons donc d'un peu plus près l'élasticité des gaz, autrement dit la tendance du gaz comprimé à prendre un volume toujours plus grand. Pour expliquer ce phénomène on pourrait dire ceci: supposons qu'à un moment donné les molécules soient réunies dans une moitié seulement du volume offert au gaz. Un instant après on retrouvera les molécules distribuées également dans tout le volume (à cause des mouvements thermiques) et au cours du temps on n'observera plus jamais (en réalité presque plus jamais) tout le gaz réuni dans un coin de la chambre seulement. Et l'on voit bien pourquoi il doit en être ainsi. L'état premier est extrêmement improbable, l'état de «distribution égale» ou de «désordre total», par contre, est très probable. Les phénomènes naturels tendent évidemment vers des états de plus en plus probables, c'est là une façon d'exprimer le deuxième principe de la thermodynamique. On exprime la probabilité  $W$  d'un état par le *nombre de façons de réaliser cet état*. Ainsi admettons que je sois dans un hôtel ne possédant qu'une chambre et que je demande de combien de façons je puis réaliser l'état «Je suis dans une chambre». La réponse est évidente: d'une seule façon. Si toutefois l'hôtel avait dix chambres, la réponse aurait été: de dix façons. L'on voit bien ainsi que plus le volume est grand, plus la probabilité de l'état du gaz qui remplit le volume est grande. C'est pour cela que le gaz occupe un volume aussi grand que possible. Mais comment peut-on mesurer expérimentalement la probabilité d'un état ou la variation de la probabilité lors de la transition d'un état à un autre état? Comme BOLTZMANN l'a montré, l'entropie  $S$  n'est qu'une façon d'exprimer la probabilité: car  $S = R \ln W$ ;  $\Delta S = R \Delta \ln W$  où  $R$  est la constante des gaz. La variation  $\Delta S$  de l'entropie lors de la compression d'un gaz ou lors de l'étirage du caoutchouc peut être calculée connaissant la chaleur perdue, que l'on peut mesurer et qui est égale au produit  $T \cdot \Delta S$  comme nous l'avons exposé plus haut.

Or, l'expérience nous montre que lors de l'étirage du caoutchouc à température constante son entropie diminue, par conséquent la probabilité de l'état «étiré» est moins grande que celle de l'état «non étiré»; la tendance à la contraction provient précisément de cette différence des probabilités (rappelons que  $\Delta F = -T\Delta S$ ).

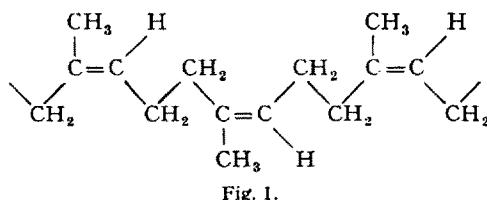
<sup>1</sup> J. JOULE, Phil. Trans. 149, 107 (1859); — E. WÖHLISCH, Verb. phys.-med. Ges. Würzburg NF. 51, 53 (1926).

Cependant le volume du caoutchouc ne change pas lors de l'étirage: la différence des probabilités ne provient donc pas du volume.

En effet nous allons voir que l'étirage augmente l'ordre, arrange les molécules d'une façon plus régulière. Or, un arrangement régulier est moins probable qu'un arrangement irrégulier. Admettons une société de dames et de messieurs, qui s'asseyent rapidement autour d'une table, chaque personne sur une chaise quelconque. Il est très peu probable qu'il en résultera l'arrangement ordonné, où une dame alterne avec un monsieur; un arrangement irrégulier est beaucoup plus probable, comme on peut du reste le calculer. Ce cas particulier est généralisable et permet d'affirmer que plus un arrangement est irrégulier plus sa probabilité est grande. Nous pouvons donc chercher l'explication de l'origine de la force élastique du caoutchouc étiré dans une moins grande probabilité de cet état par suite d'un arrangement moléculaire plus régulier.

### 3. Origine de la force élastique

Pour que l'explication probabiliste ait un sens, il faut pouvoir préciser en quoi consiste la régularité plus grande de l'arrangement moléculaire dans le caoutchouc étiré. Rappelons que la molécule de caoutchouc est constituée par de longues chaînes d'atomes de carbone<sup>1</sup>, dans lesquelles trois liaisons simples alternent avec une double liaison de configuration cis<sup>2</sup> (fig. 1).



Ces molécules caténiformes ou filiformes, appelées aussi chaînes à valences principales, peuvent prendre les formes les plus diverses grâce à la rotation libre qui caractérise la liaison simple; une molécule isolée changera même constamment de forme par suite des mouvements thermiques de rotation autour des liaisons C—C (comparer fig. 2).

Il n'est cependant ni nécessaire ni même plausible de supposer que la rotation autour des valences soit entièrement libre, surtout, si la molécule caténiforme se trouve dans une phase condensée. Pour qu'une telle molécule prenne, au cours d'une observation prolongée, toutes les formes possibles, il suffit d'admettre que de temps en temps chacune de ces liaisons C—C puisse tourner autour de son axe pendant une durée qui peut être courte par rapport à celle pendant laquelle la rotation d'une liaison donnée ne se produit pas. A chaque instant il n'y a donc qu'une fraction assez faible des liaisons en rotation; un peu plus tard c'est autour

d'autres liaisons C—C de la même molécule que la rotation a lieu.

Entre deux liaisons en rotation à un moment donné se trouve donc un certain nombre de liaisons immobiles à cet instant, c'est-à-dire une portion de la chaîne qui paraît rigide. La chaîne même paraît ainsi se mouvoir par sections rigides que l'on appelle segments. Un segment donné ne persiste pas comme tel; après un certain temps une des liaisons qu'il contient entrera à son tour en rotation, tandis que l'une de celles qui le limitent deviendra immobile. Néanmoins on peut parler de la longueur moyenne des segments; elle est mesurée par le nombre total de liaisons divisé par le nombre de liaisons effectivement en rotation à un instant donné.

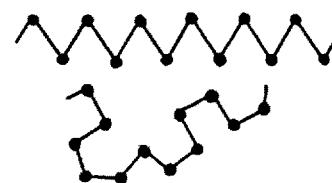


Fig. 2.

L'étude des propriétés thermodynamiques de solutions de molécules caténiformes a montré que celles-ci se comportent comme si elles étaient constituées par des segments d'une longueur de 20 à 30 liaisons<sup>1</sup>; une valeur analogue a été déduite de l'étude de la viscosité<sup>2</sup>.

A l'état primitif, non déformé, toutes les formes possibles que l'on appelle isomères de constellation ont la même probabilité d'état; mais si l'on étire le caoutchouc, on oblige ces molécules caténiformes à s'allonger et à s'orienter parallèlement à la direction de l'étirage. Ainsi, certaines parties de différentes molécules prendront une forme de longueur maximum. Comme il n'y a qu'une possibilité de réalisation de cette forme, mais beaucoup de formes en lignes brisées, le nombre de possibilités d'arrangements moléculaires, soit la probabilité du caoutchouc, doit subir au total une diminution lors de l'étirage. Par suite des mouvements thermiques de rotation autour des liaisons C—C, les parties orientées des chaînes tendent à reprendre une forme plus irrégulière. Cela explique la tendance à la contraction du caoutchouc étiré (Théorie de K. H. MEYER, v. SUSICH et VALKO<sup>3</sup>).

### 4. Constitution chimique de différentes substances élastiques

D'après ce qui précède, la grande déformabilité élastique reposerait uniquement sur la présence, dans le corps examiné, de molécules longues et flexibles. S'il en est ainsi, il faut que cette même structure moléculaire se retrouve dans toutes les substances élastiques. Cette conclusion a été vérifiée par l'étude de la constitution de toute une série de substances. C'est

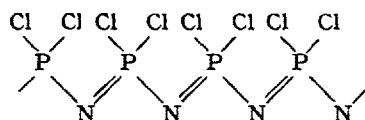
<sup>1</sup> K. H. MEYER et A. J. A. VAN DER WYK, Helv. chim. acta 27, 854 (1944).

<sup>2</sup> A. TOBOLSKI, R. E. POWELL et H. EVRING, dans «The Chemistry of Large Molecules», Interscience Publishers Inc., p. 179, New York 1945.

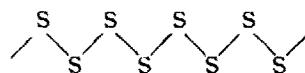
<sup>3</sup> K. H. MEYER, G. V. SUSICH et E. VALKO, Koll. Z. 59, 218 (1932); W. T. BUSSE, J. phys. Chem. 34, 208 (1932); E. KARRER, Phys. Rev. 39, 857 (1932).

<sup>1</sup> C. O. WEBER, The Chemistry of India Rubber, London 1902.  
<sup>2</sup> K. H. MEYER et H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1934 (1928).

ainsi qu'un composé inorganique de formules  $(\text{PNCl}_2)_n$ , et que l'on appelle caoutchouc minéral, est constitué par des molécules caténiformes:

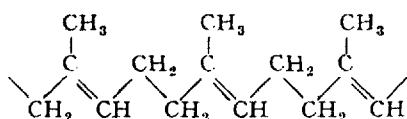


constitution qui a été confirmée par l'étude röntgenographique<sup>1</sup>. Les molécules du soufre élastique qui prend naissance lorsqu'on refroidit du soufre rapidement après l'avoir porté à une température élevée, sont également de forme allongée<sup>2</sup>.

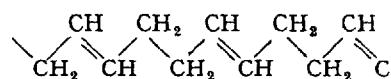


Dans les substances naturelles, douées de propriétés élastiques, on a retrouvé également des molécules caténiformes, p. ex. dans les fibres élastiques qui déterminent l'élasticité de nos artères, dans les fibrilles des muscles au repos, dans le fromage fondu et dans le gutta-percha. De même, les molécules de toute une série de substances synthétiques sont constituées par des molécules très allongées et flexibles. Voici quelques exemples:

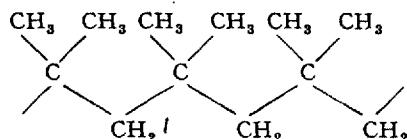
Gutta-percha (poly-transisoprène):



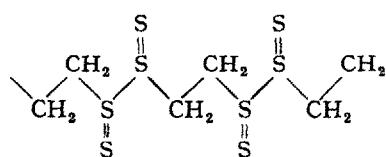
Buna (poly-butadiène):



Butyl-caoutchouc (poly-isobutylène):



Thiokol (poly-thiodisulfure d'éthylène):



### 5. L'état gommoïdal

S'il est exact de dire que toute substance douée des propriétés élastiques, caractéristiques du caoutchouc, est constituée par des molécules caténiformes, l'inverse

n'est pas vrai. L'expérience a montré qu'il existe de nombreuses substances composées de molécules caténiformes, mais qui ne possèdent pas de propriétés élastiques bien marquées. En effet, toute une série de ces substances se trouvent à l'état cristallisé; les chaînes moléculaires forment des faisceaux, dont les éléments sont arrangés en un réseau cristallin, comme le révèle l'examen aux rayons X. Les maillons des chaînes sont alors immobilisés par les forces de réseaux. Les polymères caténiformes cristallisés, comme la cellulose, le sélénium cristallisé et le caoutchouc après un repos prolongé, ne sont pas élastiques.

A côté de ces substances cristallisées, il y en a d'autres, p. ex. le sélénium amorphe, l'acétate de cellulose, le polystyrène, qui se présentent dans un état amorphe comparable au verre.

La seule présence de molécules caténiformes ne suffit donc pas pour provoquer la déformabilité élastique: il faut en plus que les segments de chaînes moléculaires aient la possibilité de se déplacer par rapport aux segments des chaînes voisines, comme le peuvent les molécules dans un liquide qui s'écoule.

Dans les substances élastiques, les segments des molécules caténiformes sont donc liés à un certain nombre de leurs voisins par les mêmes liaisons qu'on trouve dans les liquides, tandis qu'entre chaque segment et les deux voisins de la même chaîne moléculaire, on trouve des liaisons à valence principale, du même type que dans les solides à très grande cohésion. A l'échelle moléculaire, nous trouvons donc une anisotropie de liaisons qui se traduit à l'échelle macroscopique par un état d'aggrégation particulier qui tient à la fois de l'état liquide et de l'état solide et que nous appelons: *état gommoïdal*.

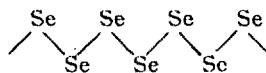
Comme le glissement des molécules d'un liquide qui s'écoule, le déplacement de segments voisins dans un morceau de caoutchouc qui se déforme, est freiné par le phénomène appelé «viscosité». En règle générale cette viscosité augmente considérablement, si la température s'abaisse. Si l'on refroidit rapidement un liquide à une température suffisamment basse pour que sa viscosité dépasse disons  $10^8$  poises (poise = unité cgs de la viscosité), on obtient l'état vitreux. Inversement, en chauffant une substance qui se trouve à température ordinaire à l'état vitreux et dans laquelle les liaisons entre les particules sont toutes de même nature, comme le verre ordinaire ou la poix, on obtient un liquide ordinaire.

Si nous refroidissons énergiquement un corps qui se trouve à l'état gommoïdal, le caoutchouc p. ex., on peut produire l'état vitreux; inversement toute substance composée de molécules caténiformes peut être amenée de l'état vitreux à l'état gommoïdal pour autant qu'il est possible, en élévant sa température, d'abaisser sa viscosité au-dessous d'environ  $10^8$  poises. En partant de ces considérations, on a trou-

<sup>1</sup> K. H. MEYER, W. LOTMAR et G. PANKOW, Helv. chim. acta 19, 930 (1939).

<sup>2</sup> K. H. MEYER et Y. GO, Helv. chim. acta 17, 1081 (1934).

vé que le sélénium amorphe dont les molécules sont constituées par des chaînes d'atomes<sup>1</sup>



devient élastique lorsqu'il est chauffé<sup>2</sup>.

On peut également diminuer la viscosité en ajoutant un dissolvant ou une substance qui fait gonfler le polymère; par ce moyen, on peut de nouveau passer de l'état solide (cristallisé ou vitreux) à l'état gommoïdal. Dans la nature vivante, on trouve de nombreux exemples de substances élastiques, constituées par des molécules caténiformes, entre lesquelles des molécules d'eau se sont logées; citons les fibrilles des muscles, les fibres élastiques, l'enveloppe des érythrocytes.

#### 6. Déformation et état d'aggrégation; viscosité à petites déformations

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que l'état gommoïdal doit avoir certaines propriétés caractéristiques en commun avec l'état liquide et d'autres avec l'état solide; cherchons maintenant par quelles propriétés il diffère de ces deux derniers.

Considérons un liquide très visqueux, p. ex. un verre juste au-dessus de sa température de ramollissement. Imposons à un morceau de cette substance une déformation, p. ex. en l'étrirant. Aux premiers instants de la déformation, les molécules sont écartées des positions d'équilibre qu'elles occupaient, ce qui donne naissance à une force élastique qui s'oppose à la force déformante, exactement comme cela se passe dans un cristal. Mais tandis que dans le cristal ou dans un ressort les mouvements s'arrêtent là, de sorte que la force élastique persiste et l'énergie dépensée reste accumulée, les molécules d'un liquide continuent à se mouvoir en glissant les unes par rapport aux autres. Si l'on maintient constante la déformation, l'objet se relaxe: la force élastique diminue au fur et à mesure que davantage de molécules auront trouvé un nouveau «creux de potentiel», c'est-à-dire jusqu'à ce que la force élastique soit tombée à zéro. Dans leur mouvement, les molécules sont freinées par la viscosité ou frottement interne qui provoque un dégagement irréversible de chaleur, donc une dissipation de l'énergie de déformation. A la fin de l'opération on a changé la forme de l'objet, mais non sa structure moléculaire: l'objet s'est déformé plastiquement, c'est-à-dire irréversiblement. Toute l'énergie dépensée a été dissipée.

Si par contre on maintient constante la force déformante, le «morceau» de liquide continue à se déformer;

peu de temps après le début de l'opération un état stationnaire s'établit, dans lequel la vitesse de déformation est constante et dépend de la force déformante et de la viscosité. Pour maintenir l'état stationnaire, il faut constamment dépenser de l'énergie mécanique qui est continuellement transformée irréversiblement en chaleur: l'objet coule.

Prenons maintenant un morceau d'une substance à l'état gommoïdal et imprimons lui une déformation. Si nous maintenons celle-ci constante, l'expérience montre qu'ici encore la force diminue d'abord, mais cette fois elle tend vers une valeur finie différente de zéro. En peu de temps il s'établira un état d'équilibre; pour le maintenir aucune dépense d'énergie n'est nécessaire. Le «module d'élasticité» (quotient de la force [par unité de surface] par l'allongement [par unité de longueur]) sera donc plus grand au début de l'opération, avant la relaxation («module dynamique»), qu'après («module statique»). C'est ainsi que l'on a trouvé<sup>1</sup> un module de  $2,4 \cdot 10^7$  dynes/cm<sup>2</sup> après  $\frac{1}{40}$  sec contre le module statique d'environ  $1 \cdot 10^7$  dynes/cm<sup>2</sup>.

L'interprétation de ces faits expérimentaux est facile.

Lorsque un objet à l'état gommoïdal est déformé, les choses se passent au début comme dans un liquide visqueux. Les segments des chaînes sont écartés de leurs positions d'équilibre, ce qui donne naissance à une force élastique. Grâce à la flexibilité des chaînes, leurs segments vont céder à cette force élastique et, en glissant par rapport à leurs voisins vers une nouvelle position d'équilibre, provoquer un dégagement irréversible de chaleur, dû à la viscosité. Cependant le fait qu'un segment donné ne peut pas s'écartez de ses deux voisins qui appartiennent à la même chaîne, limite ses possibilités de déplacement, entrave qui n'existe pas dans un véritable liquide. Il en résulte que la constellation de chaque chaîne en est affectée: les segments vont s'aligner plus ou moins complètement. Les chaînes moléculaires adoptent donc une forme plus droite, c'est-à-dire moins irrégulière. Comme nous avons vu, cette diminution de l'irrégularité donne naissance à une nouvelle force élastique, celle précisément qui est caractéristique de l'état gommoïdal; elle ira en augmentant jusqu'à ce qu'elle compense la force appliquée. A ce moment, la déformation s'arrête.

La viscosité qui freine la déformation réversible c'est-à-dire la viscosité lors de petites déformations, a été déterminée à l'aide de l'amortissement d'oscillations de torsion lentes et extrêmement petites, imposées à un fil de caoutchouc<sup>2</sup>. Elle s'élève à environ  $10^6$  poises; elle est 100 millions de fois plus grande que la viscosité de l'eau et correspond à celle d'une graisse très consistante.

<sup>1</sup> A. J. BRADLEY, Phil. Mag. [6] 48, 47 (1921).

<sup>2</sup> A. J. A. VAN DER WYK, Proc. Rubber Technology Conf., p. 985, London 1938.

<sup>2</sup> A. J. A. VAN DER WYK, Proc. Rubber Technology Conf., p. 985, London 1938.

Cette viscosité a une grande importance technique, car la température d'un objet soumis à des déformations répétées et rapprochées, comme un pneu p. ex., s'élève d'autant plus que la viscosité est plus grande. On a constaté que la viscosité des caoutchoucs synthétiques est plus grande que celle du produit naturel de sorte que l'on a été obligé, p. ex. pour la fabrication de pneus pour camions, d'ajouter au produit synthétique une certaine proportion de caoutchouc naturel pour éviter un échauffement excessif pendant l'usage.

On peut aussi abaisser la viscosité en ajoutant des «plastifiants» p. ex. de l'acide stéarique, mais on est limité dans la proportion de ces adjonctions, si l'on ne veut pas compromettre la solidité du matériel.

### 7. Grandeur de la force élastique

La flexibilité des molécules caténiformes est liée, comme nous l'avons vu, à la libre rotation autour des liaisons simples. D'autre part, la force élastique provient de l'arrangement moins probable des chainons dans un objet déformé. Toute molécule caténiforme à liaisons simples se comportera donc de façon semblable lors de la déformation d'un corps gommoïdal. Une même déformation donnera lieu à un arrangement analogue des chainons, il en résultera une même diminution de la probabilité et donc une même force élastique. En d'autres termes, la force élastique doit être indépendante de la nature chimique ou du poids moléculaire de la substance gommoïdale examinée; elle ne doit pas varier sensiblement, si la chaîne moléculaire présente quelques ramifications ou liaisons transversales avec d'autres molécules.

Ces conclusions se trouvent confirmées par l'expérience<sup>1</sup>. Dans le tableau suivant nous avons porté les modules d'élasticité  $\epsilon$  (quotient de la force par  $\text{cm}^2$  de section et de l'allongement par  $\text{cm}$  de longueur).  $M$  signifie le poids moléculaire moyen de la substance examinée, déterminée par une méthode osmotique ou autre et  $M^*$  le poids moléculaire moyen de la portion de la chaîne entre deux liaisons latérales ou «ponts».

Tableau 1

#### A. Polymères constitués de molécules filiformes libres (non réticulés)

	$M$	$\epsilon$
Caoutchouc mastique non vulcan.	130 000	$0,7 \cdot 10^7$ dynes/cm <sup>2</sup>
Caoutchouc de Latex non vulcan.	400 000	$1,2 \cdot 10^7$ „ „
Poly-isobutylène	250 000	$0,8 \cdot 10^7$ „ „
Poly-chlorophosphorénitrile	—	$2,0 \cdot 10^7$ „ „
Soufre élastique	> 3 000 000	$0,6 \cdot 10^7$ „ „

#### B. Polymères constitués de molécules liées entre elles par des liaisons transversales (réticulés)

	$M^*$	$\epsilon$
Caoutchouc faiblement vulcanisé (3% de soufre, dont 1,5% comb.)	2 000	$1,2 \cdot 10^7$ dynes/cm <sup>2</sup>
Caoutchouc vulcanisé (7% de soufre, dont 3% comb.)	1 000	$1,2 \cdot 10^7$ „ „
Buna 85 vulcanisé (7% de soufre, dont 3% comb.)	1 000	$1,2 \cdot 10^7$ „ „
Néoprène vulcan. (10% d'oxyde de magnésium)	?	$2,0 \cdot 10^7$ „ „

#### C. Polymères d'origine biologique

	$M^*$	$\epsilon$
Fibrilles musculaires <sup>1</sup>	—	$0,8 \cdot 10^7$ dynes/cm <sup>2</sup>
Fibres élastiques	—	$1,4 \cdot 10^7$ „ „

On voit d'après ce tableau combien le module d'élasticité est peu sensible à des variations très grandes de la nature chimique et en particulier du poids moléculaire de la substance examinée.

### 8. Limites de la déformation

A l'état non déformé, les molécules caténiformes d'une substance gommoïdale ont, d'après notre hypothèse, des formes très irrégulières. Elles doivent former des espèces de pelotes qui s'interpénètrent complètement, car le poids spécifique du caoutchouc amorphe est à peine différent du poids spécifique du caoutchouc cristallisé, dans lequel les chaînes sont toutes orientées parallèlement.



Fig. 3. Fils moléculaires entrelacés dans un morceau de caoutchouc étiré au maximum.

La texture moléculaire rappelle ainsi celle du feutre ou de l'ouate. Lorsqu'on étire un peu d'ouate, chaque fil est sollicité par tous ses voisins; des parties plus ou moins grandes de chaque fil vont s'orienter parallèlement à la direction de l'étirage, mais d'autres forment des plis et des boucles qu'on ne peut supprimer lentement qu'en appliquant une force beaucoup plus grande qui conduit rapidement à une rupture (comp. fig. 3).

<sup>1</sup> Les fibrilles forment environ 30% de la fibre, dont le module a été déterminé à  $0,25 \cdot 10^7$  dynes/cm<sup>2</sup>. (F. J. M. SICHEL, Z. cell. comp. Physiol. 5, 2 (1934)).

Il n'y a aucune raison pour supposer qu'en principe les choses se passent différemment avec des fils de dimensions moléculaires. En effet, le comportement à l'étirage des polymères caténiformes à l'état gommoïdal est entièrement conforme à ce modèle. Après un allongement de 5 à 7 fois de la longueur initiale, le module d'élasticité augmente rapidement, et on se trouve tout près de la limite de rupture.

### 9. Relations quantitatives

Les conceptions exposées ci-dessus ont inspiré plusieurs travaux, dans lesquels différents auteurs ont essayé d'appliquer la mécanique statistique au problème de la déformation élastique du caoutchouc et de substances analogues.

A la base de tous ces travaux se trouvent deux hypothèses qui nous paraissent inacceptables: d'après la première, la force déformante n'agit sur chaque molécule qu'en quelques endroits déterminés, p. ex. aux

extrémités de la chaîne ou bien, si les chaînes portent des liaisons transversales, aux ponts à valence principale qui relient deux chaînes voisines. En réalité la force déformante agit par l'intermédiaire de tous les segments voisins sur tous les segments de la chaîne considérée. Au cours de ces calculs on admet en outre implicitement ou explicitement que les segments d'une molécule caténiforme se comportent p. ex. dans un morceau de caoutchouc étiré exactement comme si la molécule faisait partie d'un gaz infiniment raréfié. Cette dernière hypothèse, dont la valeur nous paraît tout aussi douteuse que celle de la première, permet d'appliquer des méthodes de calcul qui s'apparentent étroitement à la théorie cinétique classique. Malgré cela, les résultats des différents auteurs ne sont point concordants, chacun d'eux ayant introduit encore d'autres «simplifications» dans ses calculs. Nous allons citer les valeurs, calculées par différents auteurs, du module d'élasticité  $\epsilon$  en fonction du poids moléculaire  $M$  (ou du poids de la partie de la molécule située entre deux points d'attaque de la force déformante,  $M^*$ ), de la densité  $\rho$  et de la température absolue  $T$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits.

Auteur		Remarques
W. KUHN <sup>1</sup> (1936)	$\epsilon = 7 \frac{RT\rho}{M}$	Polymères caténiformes non réticulés
W. KUHN <sup>2</sup> (1938)	$\epsilon = 7 \frac{RT\rho}{M^*}$	Polymères caténiformes réticulés
W. KUHN <sup>3</sup> (1945)	$\epsilon = \frac{24}{5} \frac{RT\rho}{M^*}$	Polymères caténiformes réticulés
F. H. MÜLLER <sup>4</sup> (1941)	$\epsilon = \frac{3}{5c} nkT \sqrt{\frac{m}{M^*}}$	Polymères caténiformes réticulés  $c$ = facteur numérique, environ = 1 $n$ = nombre d'Avogadro par cm <sup>3</sup> $k$ = constante de Boltzmann $m$ = poids moléculaire du résidu monomère
J. T. WALL <sup>5</sup> (1942)	$F = \frac{RT}{M^*} \rho \left( \frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right)$	$F$ = force élastique exercée sur un cylindre de 1 cm <sup>2</sup> de section qui a été allongé de $l_0$ à $l$
H. PELZER <sup>6</sup> (1938)	$\epsilon = \frac{FkT\sqrt{2}}{b \left( \frac{M^*}{m} \right)^{\eta_s}} \left( fN \frac{\rho}{m} \right)^{\eta_s}$	$F$ = fraction du nombre de chaînes actives dans la direction de la traction par rapport au nombre total de chaînes par cm <sup>2</sup> de section $k$ = constante de Boltzmann $b$ = longueur du résidu monomère $m$ = poids moléculaire de ce dernier $f$ = nombre de liaisons à rotation libre dans le résidu
E. GUTH <sup>7</sup> (1941)	$\epsilon = \frac{3qkT}{\frac{M^*}{m} b \cos \frac{\alpha}{2}} \left[ 1 + 2 \frac{l_0^3}{l^3} \right]$	$q$ = nombre de chaînes par cm <sup>2</sup> de section normale à la direction de traction $m$ = poids moléculaire du résidu monomère $b$ = longueur de ce dernier $\alpha = 109^\circ 36'$ (angle tétraédrique) $l/l_0$ = allongement relatif de l'objet

<sup>1</sup> W. KUHN, Koll. Z. 78, 258 (1936).

<sup>2</sup> W. KUHN, ib. 85, 3 (1939).

<sup>3</sup> W. KUHN, Exper. I, 6 (1945).

<sup>4</sup> F. H. MÜLLER, Koll. Z. 95, 171 (1941).

<sup>5</sup> J. T. WALL, J. chem. Physics 10, 182 (1942).

<sup>6</sup> H. PELZER, Sitz.-Ber. Akad. Wiss., Wien, IIb, 147, 72 (1938).

<sup>7</sup> E. GUTH, Industr. Eng. Chem. 33, 625 (1941).

Nous constatons que toutes ces équations<sup>1</sup> s'accordent à indiquer que  $\epsilon$  dépend de  $M$  et de  $M^*$ , ce qui est en contradiction absolue avec l'expérience, comme le montre le tableau 1. Mais puisque on accorde actuellement beaucoup d'intérêt à ces formules et qu'on les retrouve même déjà dans des ouvrages didactiques, nous croyons utile d'insister sur le fait qu'aucune ne représente les faits expérimentaux.

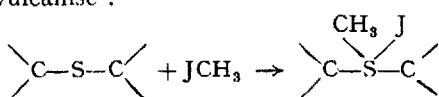
### 10. Déformation plastique et vulcanisation

Si l'on étire un morceau de caoutchouc non vulcanisé et que l'on maintient constante la déformation, on constate que la force élastique diminue lentement: l'objet se *relaxe*. En même temps, la birefringence décroît. Cela indique que les chaînes moléculaires d'abord étirées et orientées se désorientent à nouveau. Si après un certain temps on supprime la force déformante, le morceau de caoutchouc ne revient plus à sa forme primitive: la déformation est devenue permanente (déformation dite «plastique»), mais les propriétés de l'échantillon déformé sont celles d'un caoutchouc amorphe. Les molécules entières se sont donc déplacées en glissant les unes sur les autres et ont repris leur forme irrégulière primitive. L'hypothèse de la rigidité («Formbeständigkeit») des molécules caténiformes ne paraît guère compatible avec ces phénomènes.

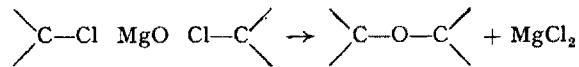
La viscosité qui s'oppose à la relaxation ou déformation plastique est plus grande que la viscosité s'opposant à la déformation élastique; elle peut prendre des valeurs allant jusqu'à l'infini. Elle dépend de la longueur des chaînes moléculaires, du degré de déformation, de la température, du traitement préalable de l'échantillon, etc.

Cette déformabilité plastique constituait précisément une des difficultés principales de l'utilisation du caoutchouc brut; elle est supprimée par la *vulcanisation*.

Cette opération, qui consiste en principe à traiter le caoutchouc par du soufre, conduit d'après C. O. WEBER<sup>2</sup> à la formation de ponts de soufre entre deux atomes de carbone appartenant à deux molécules différentes. Ces ponts peuvent être mis en évidence par la réaction de l'iode de méthyle avec le caoutchouc vulcanisé<sup>3</sup>.



Le néoprène (poly-chloroprène), un caoutchouc synthétique, ne se vulcanise pas avec du soufre, mais avec de l'oxyde de magnésium:



Par la vulcanisation, les fils moléculaires sont reliés entre eux en un réseau très lâche et irrégulier, appelé

<sup>1</sup> Voir aussi les équations proposées par P. FLORY et REHNER, J. chem. Phys. 11, 512 (1943), et par L. R. G. TRELOAR, Trans. Far. Soc. 62, 83 (1946).

<sup>2</sup> C. O. WEBER, The Chemistry of India rubber, London 1902.

<sup>3</sup> K. H. MEYER et W. HOHENEMSER, Helv. chim. acta 18, 88 (1935).

aussi réticule ou filet tridimensionnel<sup>1</sup> (fig. 4). Pratiquement toutes les molécules font partie de ce réticule et forment ainsi une ou plusieurs molécules spacieuses géantes pour lesquelles la notion de «poids moléculaire» cesse d'avoir un sens.

Dans un caoutchouc vulcanisé, on ne trouve donc pratiquement plus de chaînes libres de se déplacer entièrement les unes par rapport aux autres. De cette manière, on explique à la fois la résistance à la déformation plastique et l'insolubilité de la gomme vulcanisée.

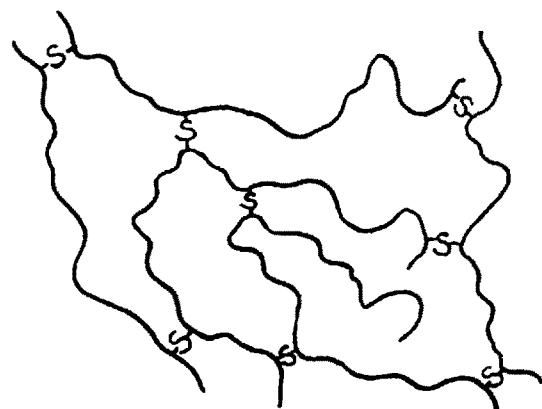


Fig. 4. Etablissement des ponts de soufre entre les molécules caténiformes par la vulcanisation.

Cependant, au début de la vulcanisation du caoutchouc ou par une vulcanisation très faible, on n'obtient pas le stade «filet». Considérons en effet une molécule caténiforme quelconque; au début de la réaction elle se fixera par un seul pont à une de ses voisines, de sorte que le premier effet de la vulcanisation est la production de molécules deux fois plus grandes. Ce processus continue avec accroissement progressif du poids moléculaire. Mais au fur et à mesure que le nombre de ponts augmente, les chances d'établissement d'une liaison entre deux atomes de carbone appartenant à la même molécule s'accroissent. Il y a alors formation de structures cycliques, puis d'un espèce de filet dont les mailles, très grandes d'abord, deviennent de plus en plus serrées pour aboutir finalement à la formation d'un véritable solide qu'on appelle ébonite et qui contient environ 30% de soufre. A ce moment, l'élasticité typique a naturellement disparu.

Pour des déformations modérées, le module d'élasticité n'est d'abord que très peu changé par la vulcanisation. Mais lorsqu'on étire au delà d'une certaine limite, variable avec le pourcentage de soufre combiné et qui correspond à l'extension complète des mailles du filet moléculaire, le module augmente brusquement. En d'autres termes: une vulcanisation moyenne ne change pas ou change peu la force élastique, mais diminue les limites de l'extensibilité.

<sup>1</sup> K. H. MEYER et H. MARK, Ber. dtseh. chem. Ges. 61, 1948 (1928).

La vulcanisation peut être accentuée par l'adjonction de suie et d'oxyde de zinc finement divisé. Les particules solides se fixent aux segments voisins et jouent ainsi le rôle des noeuds du filet. En variant les proportions de soufre, de suie et d'oxyde de zinc, on peut ainsi grandement modifier les propriétés mécaniques d'objets en caoutchouc.

### 11. Transformations irréversibles: rupture des chaînes

Au lieu d'analyser les propriétés mécaniques en soumettant le caoutchouc à l'étirage, nous aurions pu choisir un autre mode de déformation, comme le cisaillement. Après avoir soumis dans un appareil spécial, nommé «rhéomètre», le caoutchouc à un cisaillement très poussé, on constate que ses propriétés ont changé irréversiblement. Son poids moléculaire a fortement baissé, de 500 000 à 150 000 p. ex. En outre, la benzine dans laquelle le caoutchouc primitif n'est pas complètement soluble, le dissout maintenant avec facilité. Une certaine proportion des valences principales ont donc été rompues; le caoutchouc a été «dégradé».

Dans la technique, on fait passer le caoutchouc brut, avec éventuellement des substances de remplissage ou des ingrédients de vulcanisation, entre deux rouleaux d'acier chauffables à la vapeur, qui tournent à des vitesses différentes, de sorte qu'il est soumis à un cisaillement très énergique. Ce procédé, dit «mastication», dégrade le caoutchouc et le rend plastique, ce qui en facilite le moulage.

Soumis au cisaillement dans le rhéomètre à 97° C, ce caoutchouc dégradé se déforme d'abord rapidement, avec une vitesse qui correspond à une viscosité de 10<sup>3</sup> poises; puis cette vitesse de déformation tend progressivement vers une valeur très petite. Si à ce moment on augmente le couple, la vitesse s'accroît dans des proportions considérables. En d'autres termes: la viscosité du caoutchouc diminue, si la force déformante augmente (tandis que celle des liquides ordinaires en est indépendante). MOONEY<sup>1</sup> trouve p. ex. que la viscosité à 97° C tombe à un centième de sa valeur lorsque la force augmente dans la proportion de 1 à 10.

Qualitativement, ce comportement s'explique facilement: lorsque le caoutchouc «coule», la forme des molécules est certainement influencée par la force déformante. Il n'est pas étonnant que ce changement de texture provoque une variation de la viscosité.

Il nous paraît inutile de chercher, pour des propriétés aussi complexes, des relations numériques, déduites de modèles. On a par exemple émis l'hypothèse que les substances gommoïdales sont constituées par un certain nombre de composants, caractérisé chacun par des liaisons et donc par une élasticité et une viscosité particulières<sup>2,3</sup>. Chacun de ces composants est représenté par un modèle, constitué par un ressort (correspondant au module d'élasticité) et un amortisseur

(symbolisant le coefficient de viscosité). En connectant en parallèle ou en série ces modèles, on obtient un système mécanique qui peut représenter certaines particularités dynamiques du caoutchouc, mais est entièrement en défaut pour traduire p. ex. la variation de la viscosité avec la force déformante. Par ailleurs, dans un pareil système mécanique, l'amortissement (c'est-à-dire la viscosité) est égale à la somme des amortissements de chaque composant. Or, l'expérience a montré que même dans les mélanges liquides les plus simples, la viscosité du mélange n'est pas égale à une somme de viscosités partielles<sup>1</sup>; la superposition est beaucoup plus compliquée<sup>2</sup>.

### 12. La cristallisation du caoutchouc

Après une longue période de repos, en hiver particulièrement, le caoutchouc naturel devient dur: il gèle. Au microscope on ne peut guère distinguer des facettes cristallines, mais le diagramme aux rayons X est celui d'une poudre cristalline, mélangée à une proportion variable de matière amorphe. Les cristaux sont très petits ou imparfaits. La partie amorphe cimente ces cristallites; la grande solidité de l'ensemble montre que ce ciment doit être constitué par des portions de chaînes qui ne sont pas figées dans les cristallites, mais les relient entre eux en passant d'un domaine cristallisé dans un domaine amorphe, puis dans un autre cristallite. La cohésion des cristallites entre eux est donc du type à valences principales. S'il n'en était pas ainsi, la cohésion du caoutchouc cristallisé ne serait pas plus grande que celle d'un morceau de paraffine.

Les cristallites n'ont donc pas de surfaces définies. Ce sont plutôt de petites régions dans lesquelles l'arrangement des molécules caténiformes est tout à fait régulier. De chaque cristallite, les chaînes moléculaires sortent donc comme les franges d'un tapis. En étudiant la gélatine et le collagène, GERNGROSS, HERRMANN et ABITZ<sup>3</sup> ont reconnu cette sorte particulière de cristallites et leur ont donné le nom de «micelles à franges» («Fransenmizellen») (fig. 5).

Ces textures en micelles à franges ont été observées dans de nombreux polymères naturels, comme les fibres collagènes des tendons, les fibres cellulosaques, les fils de soie naturelle ou encore les grains d'amidon.

Dans le caoutchouc, la vitesse de cristallisation est très petite. On peut énormément accélérer ce processus en étirant le caoutchouc. Manifestement la cristalli-

<sup>1</sup> A. J. A. VAN DER WYK, Nature 138, 845 (1935).

<sup>2</sup> Nous attirons l'attention sur les travaux fondamentaux sur la mécanique des corps déformables de KARL WEISSENBERG<sup>4</sup>. Ces travaux, qui sont beaucoup trop peu connus, comprennent une analyse complète des relations quantitatives générales ou spéciales qu'il est possible de formuler.

<sup>3</sup> O. GERNGROSS, K. HERRMANN et W. ABITZ, Biochem. Z. 228, 409 (1930). Application de leur théorie au caoutchouc: K. H. MEYER, E. VAIKÓ et G. v. SUSICH, I. c.

<sup>4</sup> K. WEISSENBERG, Abh. preuß. akad. Wiss. physik.-mathem. Klasse 27, 605 (1931); Arch. Soc. phys. et nat. Genève 17, 44, 180 (1935).

<sup>1</sup> M. MOONEY, Physics 413 (1936).

<sup>2</sup> K. BENNEWITZ et H. RÖRGER, Physik. Z. 40, 416 (1939).

<sup>3</sup> W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) 42, 1 (1939).

sation est considérablement facilitée par l'orientation parallèle de portions de chaînes par suite de l'étirage.

Ici encore, d'autres substances élastiques ne se comportent pas différemment. Ainsi le sélénium ou le soufre à l'état gommoïdal cristallisent rapidement, si on les étire. Le comportement du contenu visqueux et élastique de la glande séricigène du ver à soie est particulièrement intéressant<sup>1</sup>: il se laisse étirer à environ sept fois sa longueur et se contracte ensuite comme un morceau de caoutchouc, si on le lâche tout de suite.

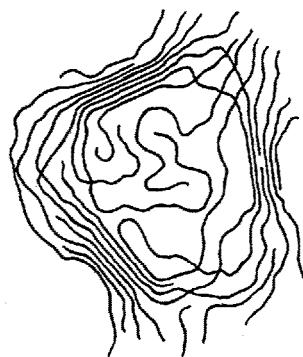


Fig. 5. Micelles à franges dans un morceau partiellement cristallisé.

Mais si on maintient la déformation pendant quelques secondes seulement, le fil se durcit et ne se contracte plus: sa cristallisation peut alors être mise en évidence à l'aide des rayons X.

C'est du reste de cette façon que le fil de soie naturelle comme aussi les fils des toiles d'araignée prennent naissance: le contenu des glandes séricigènes, éjecté à travers un orifice très fin, est étiré par l'animal et cette déformation provoque la cristallisation. Un procédé analogue est employé pour la fabrication de la soie artificielle: La solution cellulosa est expulsée à travers un trou fin dans un bain coagulant qui la transforme en une masse élastique; celle-ci est étirée au fur et à mesure de sa naissance en un fil qui est d'autant mieux cristallisé que l'étirage a été plus énergique.

Une cristallisation partielle influence les propriétés mécaniques d'une substance gommoïdale: les segments des chaînes fixées par des forces de réseau ne peuvent plus se déplacer. L'effet ainsi produit est comparable à celui que l'on obtient par la vulcanisation; dans les deux cas la relaxation est limitée et la déformation plastique se trouve diminuée. Cette explication rend compte d'un phénomène paradoxal: quand un morceau de caoutchouc non vulcanisé est soumis à une faible tension constante, il continue à s'allonger, il coule. Mais si on le soumet à une tension beaucoup plus grande, sa longueur se stabilise rapidement à cause de la cristallisation partielle qui supprime la plasticité.

Il résulte de tout ce qui précède que presqu'aucune relation quantitative valable n'a pu être tirée de l'étude du caoutchouc. Ceci est dû en partie à la complexité du matériel. En effet, chaque morceau de caoutchouc est un individu distinct. Il peut se différencier d'autres échantillons par le poids moléculaire moyen, la répartition des poids moléculaires, le degré de vulcanisation, le traitement mécanique pendant la fabrication, etc. Nous croyons qu'il sera indispensable d'étudier d'abord les propriétés de substances de constitution plus simple et mieux définie, p. ex. de liquides composés d'une seule sorte de molécules caténiformes d'un poids moléculaire de l'ordre de  $10^3$  et d'avancer ensuite dans le domaine des polymères synthétiques et naturels.

\*

Dans cet exposé sommaire nous avons laissé de côté un grand nombre de phénomènes intéressants et peut-être même importants du point de vue technique. En outre les méthodes expérimentales de mesure de l'entropie, de l'élasticité, de la viscosité et de la plasticité n'ont à dessein pas été traitées. Nous avons voulu rendre facile un premier contact avec cette partie de la science qui s'occupe de l'état gommoïdal et montrer à quel point cet état est fréquent dans la nature organisée.

Cependant nous désirons attirer l'attention du lecteur sur le danger qu'il peut y avoir à suivre de trop près le «modèle» mécanique qui nous a servi à expliquer de façon qualitative les propriétés du caoutchouc. Car s'il est souvent utile de concrétiser les notions d'une théorie générale à l'aide de modèles macroscopiques, il paraît impossible de baser une théorie exacte sur des modèles. Le modèle reste toujours un modèle, et n'est qu'une approximation de la réalité.

#### Summary

A survey of recent work on the theories of the peculiar mechanical behaviour of substances with rubber-like properties is given. All the theories are based on the assumption that these substances (including rubber itself) are composed of very long, flexible chain-molecules. Any segment of a chain is linked to two neighbouring segments by bonds similar to those which are present in typical solids and to all other neighbours by linkages like the bonds prevailing between the particles of liquids. The chain molecules are intermingled so as to form a kind of a felt.

This state of aggregation is intermediate between the solid and the liquid; it is called the rubber-like state (état gommoïdal). Elasticity, viscosity and plastic flow as well as the influence of crystallization, vulcanization and degradation are discussed in terms of this theory.

<sup>1</sup> K. H. MEYER et J. JEANNERAT, Helv. chim. acta 22, 22 (1939).