

TENTATIVE D'EXPRESSION DU PHÉNOMÈNE D'HYSTÉRÉSIS DE TRACTION, POUR UN POLYMÈRE ÉLASTIQUE CRISTALLISABLE (1)

Par JACQUES CLOUAIRE.

Ingénieur A. M., Ingénieur Docteur, Ingénieur du Caoutchouc I. F. C.

Sommaire. — L'étirement d'un polymère élastique cristallisable (tel que le caoutchouc naturel vulcanisé, type « pure gomme ») dans les conditions habituelles des dynamomètres commerciaux, présente les caractères suivants :

- 1° Irréversibilité thermodynamique des phénomènes.
- 2° Liaison héréditaire entre la valeur de la tension à un instant donné et les déformations antérieurement imposées.

On exprime la tension résultant d'un allongement donné, à un instant donné, en tenant compte de l'élasticité de la phase cristallisée, de celle de la phase demeurée amorphe, et de la vitesse de cristallisation à cet instant; un terme additionnel tient compte de ce que l'on appelle le frottement interne.

Les résultats obtenus montrent que la nature même du phénomène de cristallisation par étirement (tendance vers un état de cristallisation partielle, dépendant de l'allongement imposé, et de toutes les déformations précédemment subies) explique le phénomène d'hystérésis de traction particulier à ces corps.

I. Caractères expérimentaux de l'hystérésis.

— Des essais expérimentaux (1) portant sur l'étude de l'hystérésis développée par des échantillons de caoutchouc naturel vulcanisé, soumis à des tractions et rétractions alternées, l'allongement pouvant aller jusqu'au voisinage de la rupture, ont permis de dégager les caractères principaux de ce phénomène, et, à leur lumière, de tenter l'interprétation qui fait l'objet de cet article.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- 1° Utilisation d'éprouvettes Schœpper standard;
- 2° Tractions et rétractions effectuées sur dynamomètre Lhomme et Argy; à une vitesse d'extension de 30 cm : min;
- 3° Tractions et rétractions se répétant sans interruption susceptible de provoquer des effets de reprise élastique;
- 4° Cycles décrits pour toutes les amplitudes possibles, exprimées selon un multiple entier de 100 pour 100 d'allongement relatif, pour des allongements compris entre 0 et 700 pour 100 (voir tableau I);
- 5° Nombre de cycles le plus élevé possible, ne dépassant pas cependant 2 000, mais plus limité en général (50 à 200), à cause de la rupture prématurée des échantillons.

(1) Ce Mémoire développe les principales conclusions d'ordre théorique auxquelles ont conduit les recherches effectuées par l'auteur à l'Institut Français du Caoutchouc.

6° Conditions de température ambiante et d'état hygrométrique contrôlée à $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, et 60 pour 100 ± 10 pour 100 (ces valeurs n'entraînant pas de variations décelables des quantités mesurées) (2).

TABLEAU I
Allongement maximum

	0%	100%	200%	300%	400%	500%	600%	700%	Amplitude
0%	0-0	0-100	0-200	0-300	0-400	0-500	0-600	0-700	0%
100%		100-100	100-200	100-300	100-400	100-500	100-600	100-700	100%
200%			200-200	200-300	200-400	200-500	200-600	200-700	200%
300%				300-300	300-400	300-500	300-600	300-700	300%
400%					400-400	400-500	400-600	400-700	400%
500%						500-500	500-600	500-700	500%
600%							600-600	600-700	600%
700%								700-700	700%

Essai de relaxation

Les observations peuvent se résumer aux principaux faits suivants :

1° L'hystérésis, mesurée comme l'aire d'un cycle (exprimée en unités d'énergie) rapportée à l'énergie fournie par la machine dynamométrique à l'éprouvette, lors de la traction, croît avec l'amplitude des cycles.

(2) L'essentiel des résultats d'essais obtenus a été publié dans la *Revue Générale du Caoutchouc* à laquelle on pourra se reporter pour plus amples détails expérimentaux.

J. CLOUAIRE. — *Rev. Gén. Caout.*, 1949, **26**, 85-90.

2° Pour une amplitude donnée, localisée dans le domaine des allongements de façon définie, l'hystérésis diminue lorsque le nombre de cycles augmente.

3° En général, les cycles successifs ne se superposent pas les uns aux autres, mais se déplacent vers les tensions plus basses.

Bien qu'on n'ait pu mettre en évidence une limite à cette migration, son importance diminue lorsque le nombre de cycles augmente.

4° A amplitude égale, l'hystérésis est sensiblement indépendante de la localisation dans le domaine des allongements alors que la migration augmente lorsqu'on se déplace vers les allongements plus grands.

5° La migration est d'autant plus accusée que l'amplitude est grande.

6° Le repos prolongé entre les cycles successifs entraîne le retour lent vers les valeurs déjà observées. Ainsi, pour des cycles décrits entre 0 et 700 pour 100, le premier et le deuxième étant décrits sans interruption, et le troisième après un repos de durée variable de l'éprouvette, en l'absence de toute tension imposée, au bout de 8 jours, ce troisième cycle est superposé au deuxième. Au bout de 30 semaines, ce troisième cycle est compris entre le deuxième et le premier. Il semble toutefois que le retour aux conditions exactes de l'origine soit très lent, sinon impossible.

7° Il semble *a priori* que l'on pourrait délimiter la zone d'allongements, de 0 à la rupture, en deux régions :

a. au-dessous d'un allongement sensiblement égal à 200 pour 100, l'hystérésis est faible, et la migration négligeable.

b. au-dessus de cet allongement, la migration s'accuse suivant les principes mentionnés ci-dessus, et l'hystérésis augmente considérablement.

On rapprochera de ces faits les observations suivantes :

a. le volume d'un mélange de caoutchouc du type gomme pure, vulcanisé, reste sensiblement constant jusqu'à un allongement de 200 pour 100 environ, et varie ensuite (1), (2), (3), (4).

b. les diagrammes de rayons X montrent que la cristallisation devient notable, pour des allongements supérieurs à 200 pour 100 (5), (6).

c. des diagrammes de rayons X ont montré que, pour un allongement donné, la cristallisation se poursuit dans le temps, lors même que la tension diminue (7).

d. les éprouvettes tendues dans les conditions définies précédemment exhibent une augmentation de température notable (de 5 à 10°C) pour des allongements supérieurs à 200 pour 100 environ (1), (8).

e. les théories statistiques de l'élasticité, conduisant à des équations comme celle de F. T. Wall, par exemple, ne sont sensiblement vérifiées par l'expérience que pour des allongements au plus égaux à 200 pour 100 (9).

2. Conditions d'élasticité des hauts polymères cristallisables. — Loin de considérer, comme on l'a fait parfois, l'hystérésis comme une irrégularité gênante, nous la tiendrons comme une des manifestations fondamentales de la nature de l'élasticité des hauts polymères cristallisables, aux grands allongements. A la lumière des expériences citées, on peut dégager les deux caractères fondamentaux suivants :

1° Les conditions thermodynamiques de l'élasticité s'écartent d'autant plus de la réversibilité que l'allongement est grand.

2° La valeur de la tension obtenue, pour un allongement donné, dépend de toute l'histoire des déformations précédemment imposées.

Les conséquences immédiates de ces deux caractères seront que :

1° On ne pourra en général utiliser la notion de réversibilité dans le traitement thermodynamique des phénomènes.

2° On ne pourra utiliser des équations algébriques classiques dans la traduction mathématique des phénomènes. Si y est la fonction étudiée, et $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ les variables indépendantes reconnues comme agissantes on ne pourra former une équation

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

telle que pour des valeurs de $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ données, y se trouve déterminée.

3. Tentative d'interprétation des phénomènes. — A. CAS D'UN POLYMÈRE NE CRISTALLISANT PAS PAR TRACTION. — Nous admettrons en général qu'il existe une certaine hystérésis, attribuable à ce qu'on appelle « frottement interne » (3). Dans ce cas, la réversibilité thermodynamique ne pourra s'appliquer, et nous aurons seulement d'après le premier principe :

$Fdl = dU_a - dQ_a$ (l'indice a étant utile par la suite), F étant la force extérieure appliquée, l la longueur de l'éprouvette (nous négligeons ici le travail de la pression hydrostatique extérieure).

En raisonnant sur l'unité de volume, nous aurons

(3) Sans entrer dans le détail des causes structurelles de ce phénomène, nous appellerons frottement interne l'effet dont résulte une hystérésis cyclique (les cycles successifs se superposent à eux-mêmes), en l'absence de toute cristallisation. C'est ce qu'on observe expérimentalement, lorsque les allongements sont inférieurs à 200 pour 100.

encore :

$$\tau = \frac{dU_a}{d\lambda} - \frac{dQ_a}{d\lambda}, \quad (4.3 A)$$

τ étant alors la tension par unité de section initiale (avant toute déformation) et λ l'allongement relatif $\frac{1}{l}$.

Nous considérons que ce que nous appelons frottement interne n'entraîne aucune variation de l'énergie interne pour un processus isotherme, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un phénomène parfaitement identifiable au frottement, une partie de l'énergie fournie par la machine de traction se transformant en chaleur. Soit Q_1 la quantité de chaleur ainsi développée. Il vient :

$$\tau = \frac{dU_a}{d\lambda} - \left(\frac{dQ_1}{d\lambda} + \frac{dQ_2}{d\lambda} \right).$$

Lorsque $Q_1 = 0$ il n'y a pas de frottement interne, et on a affaire à l'élasticité parfaite. Nous pourrions alors considérer que la réversibilité thermodynamique s'applique. Si l'essai est conduit assez lentement, l'isothermicité sera respectée : c'est ce qu'on observe pour les essais conduits aux vitesses classiques des dynamomètres, 10, 20, 40 cm : mn, pour des allongements inférieurs à 200 pour 100.

Nous pourrions alors remplacer les dérivées totales par les dérivées partielles, à température constante

$$\tau = \left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial \lambda} \right)_T - \left(\frac{\partial Q_2}{\partial \lambda} \right)_T \right] - \left(\frac{\partial Q_1}{\partial \lambda} \right)_T, \quad (2.3 A)$$

ou encore

$$\tau = \left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial \lambda} \right)_T - T \left(\frac{\partial S_2}{\partial \lambda} \right)_T \right] - \left(\frac{\partial Q_1}{\partial \lambda} \right)_T. \quad (3.3 A)$$

Lorsque $\left(\frac{\partial U_a}{\partial \lambda} \right)_T = 0$, la tension est déterminée, au terme $\left(\frac{\partial Q_1}{\partial \lambda} \right)_T$ près, (facteur d'hystérésis), par le terme $T \left(\frac{\partial S_2}{\partial \lambda} \right)_T$; la transformation de ce terme, en utilisant l'équation de Boltzmann, reliant l'entropie à la probabilité thermodynamique d'un état, conduit aux expressions de la tension dérivées des théories statistiques déjà mentionnées.

Cependant, pour des allongements assez élevés (supérieurs à 100 pour 100) et en l'absence de toute cristallisation, il devient clair que sous l'effet du champ de forces internes créé par l'application d'une tension axiale, l'orientation des éléments du réseau qui forme l'élastomère ne se fait plus au hasard, mais tend à se produire dans une direction préférentielle.

L'arrangement au hasard des éléments d'une chaîne, lorsque seule la distance entre extrémités se trouve imposée, indépendamment même des empêchements stériques, est de moins en moins possible. De plus, dès qu'une portion de chaîne se trouve orientée suivant l'axe de traction, toute

extension ultérieure ne pourra se traduire à son égard que par une résistance de nature géométrique (déformation des angles de valence, augmentation des distances entre atomes de carbone, ou simplement déplacement relatif des éléments déjà orientés les uns par rapport aux autres, pour des chaînes suffisamment voisines). Tout cela se traduira par une augmentation de l'énergie interne, au détriment du travail mécanique fourni par la machine de traction.

Les limites extrêmes correspondront donc :

a. au cas de l'élasticité statistique pure

$$\tau_a = T \left(\frac{\partial S_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T, \quad (4.3 A)$$

b. au cas de l'élasticité classique :

$$\tau_b = \left(\frac{\partial U_{at}}{\partial \lambda} \right)_T, \quad (5.3 A)$$

l'indice t indiquant que U ou S_2 joue exclusivement. Pour un état d'allongement donné, nous pourrions dire que τ_a contribuera à la valeur de la tension, d'autant plus que l'allongement sera faible, et que τ_b y contribuera d'autant plus que cet allongement sera élevé.

Nous caractériserons ces contributions relatives par l'emploi d'un certain coefficient α représentant, si l'on veut, la fraction de section d'une éprouvette, qui résiste à cause de τ_b , $(1 - \alpha)$ représentant la fraction qui résiste à cause de τ_a . De sorte que nous pourrions écrire :

$$\tau = \alpha \left(\frac{\partial U_{at}}{\partial \lambda} \right)_T - (1 - \alpha) T \left(\frac{\partial S_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T - \left(\frac{\partial Q_1}{\partial \lambda} \right)_T, \quad (6.3 A)$$

équation dont les termes s'identifient à ceux de (3.3 A) suivant :

$$\alpha \left(\frac{\partial U_{at}}{\partial \lambda} \right)_T = \left(\frac{\partial U_a}{\partial \lambda} \right)_T, \\ (1 - \alpha) T \left(\frac{\partial S_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T = T \left(\frac{\partial S_2}{\partial \lambda} \right)_T.$$

On aura donc un moyen de traiter de l'élasticité des corps hautement élastiques, demeurant amorphes, par l'étude séparée des conditions aux limites, qui fournira le terme en S_{2t} et le terme U_{at} . Le terme en Q_1 se déterminera par la nature du frottement interne (assimilable avec une bonne approximation à un frottement liquide).

Pour la détermination de α , on pourra, pour simplifier, supposer des chaînes formées de chaînons faisant entre eux un angle constant, et doués d'une rotation parfaitement libre. La connaissance de la fonction de répartition de la longueur de ces chaînes permettra de déterminer, pour un allongement donné, la proportion de ces chaînes ayant atteint leur extension maximum, par le procédé cinétique, et qui, à partir de cet allongement, résisteront avec

augmentation d'énergie interne. On pourra prendre cette proportion comme valeur de α .

B. CAS D'UN POLYMÈRE CRISTALLISANT PAR TRACTION. — Nous admettrons que la traction fait naître dans l'élastomère une cristallisation, d'autant plus importante que l'allongement est élevé, mais que celle-ci ne peut atteindre une valeur d'équilibre instantanément, et se trouve affectée par tout le processus de déformations imposé avant d'atteindre l'allongement considéré; de sorte qu'à cet allongement correspondra une infinité de valeurs du taux de cristallisation, puisqu'il existe une infinité de possibilités quant à la loi de déformation. Nous dirons donc que le taux de cristallisation est doué d'hérédité.

Soit encore la tension :

$$\tau = \frac{dU}{d\lambda} - \frac{dQ}{d\lambda}.$$

Nous appelons U_a et Q_a les valeurs de l'énergie interne et de la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur, dans le cas où le polymère reste amorphe (cas traité en 3-A).

Nous appelons U_c et Q_c les valeurs des mêmes quantités, dans le cas où le polymère est entièrement cristallisé. Enfin, U_b et Q_b rendent compte des variations des mêmes quantités, lorsque la cristallisation se produit.

Nous aurons alors :

$$\begin{aligned} dU_a &\geq 0, & dU_b < 0, & & dU_c > 0 \\ dQ_a = T dS_a &\leq 0, & dQ_b > 0, & & dQ_c \geq 0. \end{aligned}$$

En effet, la cristallisation à un allongement donné tendant vers un équilibre, cette tendance entraînera une diminution d'énergie interne (ce qui entraînera une diminution de la tension), alors que l'extension de la fraction cristallisée se fera suivant les lois classiques de l'élasticité, avec augmentation de l'énergie interne.

Soit β un coefficient défini selon les mêmes conditions que α , caractérisant cette fois la fraction de section de l'éprouvette qui peut être considérée comme résistant suivant les lois de l'élasticité cristalline, $(1 - \beta)$ caractérisant la fraction qui résiste suivant les lois de l'élasticité amorphe.

La contribution de U_a et Q_a sera donc proportionnelle à $(1 - \beta)$; celle de U_c et Q_c , proportionnelle à β ; quant à U_b et Q_b à un instant donné, l'accroissement de leur contribution sera proportionnel à l'accroissement de β , de sorte que la contribution totale à un instant donné sera :

$$\int_0^\beta \left(\frac{dU_b}{d\lambda} - \frac{dQ_b}{d\lambda} \right) d\beta$$

ou encore

$$\int_0^\lambda \frac{d\beta}{d\lambda} \left(\frac{dU_b}{d\lambda} - \frac{dQ_b}{d\lambda} \right) d\lambda. \quad (1.3 B)$$

Nous aurons donc finalement :

$$\begin{aligned} \tau &= (1 - \beta) \left(\frac{dU_a}{d\lambda} - \frac{dQ_a}{d\lambda} \right) \\ &+ \int_0^\beta \frac{d\beta}{d\lambda} \left(\frac{dU_b}{d\lambda} - \frac{dQ_b}{d\lambda} \right) d\beta \\ &- \beta \left(\frac{dU_c}{d\lambda} - \frac{dQ_c}{d\lambda} \right). \end{aligned} \quad (2.3 B)$$

Nous exprimerons $\frac{dU_a}{d\lambda}$ et $\frac{dQ_a}{d\lambda}$ en fonction de U_{at} et Q_{at} (l'indice t indiquant qu'il s'agit de la contribution totale de U , lorsque $(\alpha - 1) = 0$ ou de Q , lorsque $\alpha = 0$)

Ici, on ne peut admettre que l'essai est isotherme, puisque dans les conditions opératoires, l'augmentation de température de l'éprouvette est notable.

Nous aurons donc :

$$\frac{dU_a}{d\lambda} = \alpha \left[\left(\frac{\partial U_{at}}{\partial \lambda} \right)_T + \left(\frac{\partial U_{at}}{\partial T} \right)_\lambda \frac{dT}{d\lambda} \right] \quad (3.3 B)$$

et

$$\frac{dQ_a}{d\lambda} = (1 - \alpha) \left[\left(\frac{\partial Q_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T + \left(\frac{\partial Q_{2t}}{\partial T} \right)_\lambda \frac{dT}{d\lambda} \right], \quad (4.3 B)$$

$\left(\frac{\partial Q_{2t}}{\partial T} \right)_\lambda$ représente la chaleur spécifique de la phase amorphe, à allongement constant, soit $C_{a\lambda}$ qui est égale à $\left(\frac{\partial U_{at}}{\partial T} \right)_\lambda$, puisque le travail fourni dans ce cas est nul; $C_{a\lambda}$ est en général une fonction de λ . D'autre part $\left(\frac{\partial Q_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T$ est égal à $T \left(\frac{\partial S_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T$.

Nous aurons donc pour τ :

$$\begin{aligned} \tau &= (1 - \beta) \left[\alpha \left(\frac{\partial U_{at}}{\partial \lambda} \right)_T + (1 - \alpha) T \left(\frac{\partial S_{2t}}{\partial \lambda} \right)_T \right. \\ &+ \left. C_{a\lambda} \frac{dT}{d\lambda} \right] + \dots \\ &+ \int_0^\beta \frac{d\beta}{d\lambda} \left[\frac{dU_b}{d\lambda} - \frac{dQ_b}{d\lambda} \right] d\beta + \dots \\ &+ \beta \left[\frac{dU_c}{d\lambda} - \frac{dQ_c}{d\lambda} \right] + \frac{dQ'_1}{d\lambda}, \end{aligned} \quad (5.3 B)$$

$\frac{dQ'_1}{d\lambda}$ représentant la part du frottement interne (nous écrivons Q'_1 pour différencier cette valeur de Q_1 , valable en fraction amorphe seule).

L'équation (5.3 B) pourra se simplifier; nous admettrons par exemple que la fraction cristallisée résiste grâce à une augmentation de U_c , de sorte que $\frac{dQ_c}{d\lambda} = 0$.

$\frac{dQ_b}{d\lambda}$ sera déterminé par les conditions de l'essai, $\frac{dU_b}{d\lambda}$ se déterminant par la cinétique de la cristallisation, une partie de l'énergie libérée sera dissipée en chaleur, compte tenu des dimensions de l'éprouvette, de sa conductibilité thermique dans l'état considéré, des conditions de température et de convection

extérieures. Le reste contribuera à diminuer la tension.

Nous en venons maintenant à la détermination de β . Nous avons vu que le phénomène de cristallisation était de caractère héréditaire. Nous dirons donc que β dépend de l'histoire des déformations précédemment imposées, autrement dit, de toutes les valeurs de l'allongement précédemment rencontrées (4).

Appelons t la valeur du temps au moment où l'on désire connaître la valeur de β , et r la valeur courante du temps.

La valeur de β dépend de l'allongement considéré, et de toutes les valeurs déjà prises par cet allongement.

$$\beta = f(\lambda_t) + F\left(\lambda_{-\infty}^t, \lambda_{-\infty}^t, \lambda_{-\infty}^t, \dots, \lambda_{-\infty}^t\right),$$

les signes $\lambda_{-\infty}^t, \lambda_{-\infty}^t, \dots$, représentant l'influence des allongements $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, au temps t , supposant que l'on remonte indéfiniment dans le temps.

C'est-à-dire que l'imposition au temps r et pendant une durée dr , d'un allongement λ_2 , entraînera une certaine valeur de β dont il restera au temps t un certain résidu, que nous définirons en valeur spécifique par $\varphi(t, r) dr$.

Nous supposons que le résidu total est, de plus, une certaine fonction de $\lambda(r)$, c'est-à-dire, par exemple, que le résidu des actions antérieures est d'autant plus grand que les allongements imposés furent grands. Au temps t , le résidu des actions antérieures sera la somme des résidus des actions élémentaires.

$$R = \int_{-\infty}^t F[\varphi(t, r), \lambda(r)] dr. \quad (6.3 B)$$

Supposant que toute action héréditaire antérieure à un certain instant 0 pris pour origine est négligeable, nous aurons pour β

$$\beta = f(\lambda_t) + \int_0^t F[\varphi(t, r), \lambda(r)] dr, \quad (7.3 B)$$

$\lambda(r)$ représente la loi de traction imposée; dans le cas des dynamomètres classiques, l'allongement est proportionnel au temps de sorte que l'on aura

$$\lambda(r) = \left| \lambda_m \pm \frac{2(\lambda_M - \lambda_m)}{\theta} (r - K\theta) \right|_{\lambda_m}^{\lambda_M}$$

avec

- λ_M allongement maximum imposé,
- λ_m allongement minimum imposé,
- θ période de la sollicitation.

Il sera plus aisé de remplacer cette expression

(4) Sur les phénomènes d'hérédité, voir V. VOLTERRA [10], [11], [12].

par une série de Fourier, c'est-à-dire :

$$\lambda(r) = \frac{\lambda_M - \lambda_m}{r} \times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{\cos \frac{2\pi}{\theta} r}{1^2} - \frac{\cos \frac{6\pi}{\theta} r}{5^2} - \dots - \frac{\cos \frac{10\pi}{\theta} r}{9^2} - \dots \right) \right] + \lambda_m.$$

Finalement β se composera d'une fonction $f(\lambda_t)$, fonction algébrique simple de l'allongement, correspondant à la cristallisation apparaissant lors d'un allongement instantané, et d'un terme complémentaire, de nature héréditaire.

Si le taux de cristallisation, à une température donnée, tend vers une limite uniquement fonction de l'allongement, l'équation intégrale

$$\int_0^t F[\varphi(t, r), \lambda(r)] dr$$

doit tendre vers une limite unique pour $t = \infty$ quelle que soit l'histoire des déformations, c'est-à-dire quelle que soit $\lambda(r)$.

Il semble toutefois que la résolution générale de l'équation soit compliquée.

On obtiendra une première simplification en admettant que le résidu d'action au temps r est proportionnel à $\lambda(r)$. C'est-à-dire

$$R(t) = \int_0^t \varphi(t, r) \lambda(r) dr. \quad (8.3 B)$$

C'est une équation de Volterra linéaire de première espèce. Cependant, le problème classique de résolution de ces équations est de trouver $\lambda(r)$, connaissant $\varphi(t, r)$ et $R(t)$.

Ici, nous cherchons à déterminer $R(t)$, connaissant $\lambda(r)$, mais ignorant la forme de $\varphi(t, r)$.

Nous pouvons, *a priori*, fixer quelques-uns des caractères auxquels doit répondre le coefficient $\varphi(t, r)$.

On démontre que, lorsqu'il existe un cycle d'hystérésis unique (hystérésis magnétique, élasticité visqueuse pure), φ est une fonction de $(t-r)$; c'est ce qu'on appelle l'hérédité cyclique. Ici, nous avons déformation et migration des cycles, de sorte que les importantes conclusions dégagées pour l'hystérésis cyclique ne pourront s'appliquer.

Mais, si les phénomènes tendent vers une limite unique, φ se réduira à une fonction de $(t-r)$ lorsque l'on aura $t = \infty$. De plus, la migration des cycles montre que β augmente constamment, pour un allongement donné, c'est-à-dire que φ sera nécessairement positif, d'une part, et sera fonction croissante de t . Enfin la disparition de l'action héréditaire dans le temps (mise en évidence par l'étude de l'influence du repos entre chaque cycle) montre que φ doit être fonction décroissante de $(t-r)$.

4. **Conclusion.** — L'expérience montre que, lorsque l'on étire un polymère élastique cristallisable dans les conditions correspondant à celles des dynamomètres classiques, les caractères principaux de l'élasticité mise ainsi en évidence sont :

1° Irréversibilité thermodynamique des phénomènes;

2° Liaison héréditaire entre la valeur de la tension à un instant considéré, et les déformations antérieurement imposées.

Partant du principe de conservation de l'énergie, on a introduit une quantité de chaleur Q_1 , caractérisant l'hystérésis due à ce qu'on appelle frottement interne; un coefficient α caractérisant les contributions relatives de l'énergie interne et de l'entropie, pour l'élasticité de la fraction demeurant amorphe, ce coefficient étant de nature algébrique simple (c'est-à-dire que, pour une valeur donnée de l'al-

longement λ existe une seule valeur possible de α); un coefficient β caractérisant les contributions relatives des fractions cristallisées et amorphes, ce coefficient étant de nature héréditaire (c'est-à-dire que, pour un allongement donné, l'importance de la cristallisation dépendra de toute l'histoire des déformations antérieurement imposées).

C'est de la forme du coefficient d'hérédité $\varphi(t, r)$ intervenant dans l'expression de β , que dépend l'hystérésis considérable qui se développe au-dessus de l'allongement moyen de 200 pour 100 (allongement à partir duquel la cristallisation se manifeste clairement), ainsi que les différents caractères liés à la migration et à la déformation des cycles successifs.

L'action de l'amplitude et de la localisation des cycles dans le domaine des allongements est interprétée en ce que la loi d'allongement imposée $\lambda(r)$, intervient également dans l'expression de β .

Manuscrit reçu en mars 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] CLOUAIRE J. M. — *Thèse*, Paris (janvier 1947).
 [2] BOUASSE H. — *J. de Phys.*, 1903, **2**, 490-510.
 [3] FEUCHTER H. — *Gummi Zeit.*, 1925, **39**, 1167-1168.
 [4] HOLT W. L., Mac PHERSON A. T. — *Rub. Chem. Tech.*, 1937, **10**, 412-431.
 [5] CLARK G. L. — *Ind. Rub. World*, 1929, **79**, 55.
 [6] GOPPEL J. M. — *Thèse*. DELFT 1945.
 [7] CLARK G. L., KABLER M., BLAKER E., BALL J. M. — *Ind. Eng. Chem. Ind. edit.*, 1940, **32**, 1474, 1477.
 [8] BOONE E., NEWMAN R. — *Ind. Eng. Chem. Ind. edit.*, 1926, **18**, 539-540.
 [9] WALL F. T. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 132-134; 1942, **10**, 485-488; 1943, **11**, 67-71; 1943, **11**, 527-530.
 [10] VOLTERRA V. — *Leçons sur les fonctions de lignes*. Gauthiers-Villars, édit., Paris, 1913.
 [11] VOLTERRA V. — *J. de Math.*, 1928, **7**, 249-298.
 [12] VOLTERRA V. — *Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie*. Gauthiers-Villars, édit., Paris, 1931.