

## Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- Le Conservatoire numérique communément appelé le Cnum constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre ([www.eclydre.fr](http://www.eclydre.fr)).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](https://cnum.cnam.fr))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment possible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

## NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Auteur(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 193.-195.
Nombre de volumes	125
Cote	CNAM-BIB P 1329-B et P 1329-C
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Note	La collection comporte des lacunes : n°24; n°58; n°63; n°67; n°76-n°77
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL?PPN=261820893&amp;RELTYP=NT">https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL ?PPN=261820893&amp;RELTYP=NT</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C</a>
LISTE DES VOLUMES	
	<a href="#">N°25 (1936)</a>
	<a href="#">N°26 (1937)</a>
	<a href="#">N°27 (1937)</a>
	<a href="#">N°28 (1937)</a>
	<a href="#">N°29 (1938)</a>
	<a href="#">N°30 (1939)</a>
	<a href="#">N°31 (1936)</a>
	<a href="#">N°32 (1938)</a>
	<a href="#">N°33 (1938)</a>
	<a href="#">N°34 (1938)</a>
	<a href="#">N°35 (1938)</a>
	<a href="#">N°36 (1938)</a>
	<a href="#">N°37 (1938)</a>
	<a href="#">N°38 (1938)</a>
	<a href="#">N°39 (1938)</a>
	<a href="#">N°40 (1939)</a>
	<a href="#">N°41 (1939)</a>
	<a href="#">N°42 (1939)</a>
	<a href="#">N°43 (1939)</a>
	<a href="#">N°44 (1939)</a>
	<a href="#">N°45 (1938)</a>
	<a href="#">N°46 (1940)</a>
	<a href="#">N°47 (1940)</a>
	<a href="#">N°48 (1940)</a>
	<a href="#">N°49 (1940)</a>
	<a href="#">N°50 (1940)</a>
	<a href="#">N°51 (1941)</a>
	<a href="#">N°52 (1941)</a>
	<a href="#">N°53 (1941)</a>
	<a href="#">N°54 (1941)</a>
	<a href="#">N°55 (1942)</a>
	<a href="#">N°56 (1942)</a>
	<a href="#">N°57 (1942)</a>
	<a href="#">N°59 (1942)</a>

VOLUME TÉLÉCHARGÉ	N°60 (1941)
	<a href="#">N°61 (1942)</a>
	<a href="#">N°62 (1943)</a>
	<a href="#">N°64 (1943)</a>
	<a href="#">N°65 (1943)</a>
	<a href="#">N°66 (1943)</a>
	<a href="#">N°68 (1943)</a>
	<a href="#">N°69 (1943)</a>
	<a href="#">N°70 (1943)</a>
	<a href="#">N°71 (1943)</a>
	<a href="#">N°72 (1944)</a>
	<a href="#">N°73 (1943)</a>
	<a href="#">N°74 (1944)</a>
	<a href="#">N°75 (1944)</a>
	<a href="#">N°78 (1944)</a>
	<a href="#">N°79 (1944)</a>
	<a href="#">N°80 (1944)</a>
	<a href="#">N°81 (1944)</a>
	<a href="#">N°82 (1944)</a>
	<a href="#">N°83 (1944)</a>
	<a href="#">N°84 (1944)</a>
	<a href="#">N°85 (1944)</a>
	<a href="#">N°86 (1945)</a>
	<a href="#">N°87 (1945)</a>
	<a href="#">N°88 (1945)</a>
	<a href="#">N°89 (1945)</a>
	<a href="#">N°90 (1945)</a>
	<a href="#">N°91 (1945)</a>
	<a href="#">N°92 (1945)</a>
	<a href="#">N°93 (1945)</a>
	<a href="#">N°94 (1945)</a>
	<a href="#">N°95 (1946)</a>
	<a href="#">N°96 (1946)</a>
	<a href="#">N°97 (1946)</a>
	<a href="#">N°98 (1944)</a>
	<a href="#">N°99 (1945)</a>
	<a href="#">N°100 (1945)</a>
	<a href="#">N°101 (1946)</a>
	<a href="#">N°102 (1946)</a>
	<a href="#">N°103 (1946)</a>
	<a href="#">N°104 (1946)</a>
	<a href="#">N°105 (1946)</a>
	<a href="#">N°106 (1946)</a>
	<a href="#">N°107 (1947)</a>
	<a href="#">N°108 (1947)</a>
	<a href="#">N°109 (1947)</a>
	<a href="#">N°110 et 111 (1947)</a>
	<a href="#">N° 112 (1947)</a>
	<a href="#">N° 113 (1947)</a>
	<a href="#">N° 114 (1947)</a>
	<a href="#">N° 115 (1947)</a>
	<a href="#">N° 116 (1947)</a>
	<a href="#">N° 117 (1947)</a>
	<a href="#">N° 118 (1948)</a>
	<a href="#">N° 119 (1948)</a>
	<a href="#">N° 120 (1948)</a>
	<a href="#">N° 121 (1948)</a>
	<a href="#">N° 122 (1947)</a>

	<a href="#">N° 123 (1948)</a>
	<a href="#">N° 124 (1948)</a>
	<a href="#">N° 125 (1948)</a>
	<a href="#">N° 126 (1948)</a>
	<a href="#">N° 127 (1948)</a>
	<a href="#">N° 128 (1948)</a>
	<a href="#">N° 129 (1948)</a>
	<a href="#">N° 130 (1949)</a>
	<a href="#">N° 131 (1949)</a>
	<a href="#">N° 132 (1949)</a>
	<a href="#">N° 133 (1948)</a>
	<a href="#">N° 134 (1949)</a>
	<a href="#">N° 135 (1948)</a>
	<a href="#">N° 136 (1949)</a>
	<a href="#">N° 137 (1950)</a>
	<a href="#">N° 138 (1950)</a>
	<a href="#">N° 139 (1950)</a>
	<a href="#">N° 140 (1950)</a>
	<a href="#">N° 141 (1950)</a>
	<a href="#">N° 142 (1948)</a>
	<a href="#">N° 143 (1950)</a>
	<a href="#">N° 144 (1950)</a>
	<a href="#">N° 145 (1951)</a>
	<a href="#">N° 146 (1951)</a>
	<a href="#">N° 147 (1951)</a>
	<a href="#">N° 148 (1951)</a>
	<a href="#">N° 149 (1951)</a>
	<a href="#">N° 150 (1951)</a>
	<a href="#">N° 151 (1951)</a>
	<a href="#">N° 152 (1951)</a>
	<a href="#">N° 153 (1952)</a>
	<a href="#">N° 154 (1952)</a>
	<a href="#">N° 155 (1952)</a>

<b>NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ</b>	
Auteur(s) volume	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Volume	<a href="#">N°60 (1941)</a>
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 1941
Collation	1 vol. (25 p.) : ill. ; 25 cm
Nombre de vues	26
Cote	CNAM-BIB P 1329-B (35)
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Thématique(s)	Histoire du Cnam
Typologie	Revue
Langue	Anglais Français
Date de mise en ligne	10/04/2025
Date de génération du PDF	07/02/2026
Recherche plein texte	Disponible
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.fr/039014541">https://www.sudoc.fr/039014541</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.35">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.35</a>

## **Note de présentation du ....**

---

...

P1320-B

8 Rue de la Paix (38)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
LABORATOIRE D'ESSAIS



NOTES SUR L'OPTIQUE  
DES  
VERRES ORGANIQUES

Par G. A. Boutry

PUBLICATION N° 60

(Extrait de la Revue d'Optique  
Tome 20 - Septembre 1941)



# Notes sur l'Optique des Verres organiques

par G.-A. BOUTRY

Directeur du Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers

SOMMAIRE. — On rend compte des études poursuivies depuis juillet 1940 au Laboratoire d'Essais, dans le but d'obtenir par moulage, et en série, des lentilles et des miroirs de verre organique.

Un procédé de moulage permettant de réaliser des pièces de révolution bien isotropes est décrit. Les propriétés physiques des moulages obtenus sont examinées. On montre en particulier que les indices et les dispersions sont très bien reproductibles. Quelques essais encore grossiers permettent d'espérer la constitution de familles de verres organiques d'indices et de dispersions très variables et ne faisant pas double emploi avec ceux des verres minéraux connus.

Divers défauts ou difficultés de fabrication sont signalés et examinés.

Enfin, on montre qu'il est possible de construire en verre organique de nombreux filtres colorés de propriétés intéressantes.

**Introduction.** — Les produits incolores, transparents, isotropes que l'on utilise aujourd'hui en optique industrielle appartiennent tous au domaine de la chimie minérale. Si l'on excepte quelques cristaux naturels ou synthétiques, rares, chers, peu volumineux, ces produits sont tous des verres, solutions solides complexes dont la définition physique est encore très vague, parce que les propriétés et la structure de ces corps sont mal connues. On sait que, malgré les efforts faits lors de l'intervention d'ABBE et depuis, les verres utilisables en optique restent groupés en familles dont les propriétés sont assez étroitement définies. Les indices de réfraction des bons verres d'optique actuels sont compris entre 1,4900 et 1,7500 environ. Les nombres de dispersion

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} ,$$

calculés d'après les indices pour trois longueurs d'onde fondamentales ( $\lambda_C = 6563 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_D = 5893 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_F = 4861 \text{ \AA}$ ), s'échelonnent entre 68 et 23;  $n$  et  $\nu$ , sans être rigidelement liés, ne sont pas quelconques à l'intérieur de ces limites; les points figuratifs des verres d'optique actuels, portés sur un graphique de coordonnées  $\nu$  et  $n$ , sont bien loin d'être dispersés sur toute la surface du rectangle défini par les limites précédentes. Ils sont rassemblés en groupes étroits dans une région limitée (voir fig. 13). On ne commenterait pas ici cette « carte des verres ». Tous les opticiens savent que les progrès du calcul des combinaisons optiques sont gênés par son insuffisance.

D'autre part, l'élaboration des verres d'optique est une opération délicate et

encore peu précise. Les hautes températures mises en jeu, le rôle joué par les réfractaires, les réactions toujours incomplètes dont la pâte a été le siège, sa viscosité considérable, sont autant d'obstacles à l'obtention de masses homogènes, autant d'obstacles à la reproductibilité des fontes. On sait qu'en pratique la reproductibilité des indices de réfraction, d'une fonte à l'autre, pour un type de verre de composition donnée, n'est le plus souvent assurée qu'à quelques unités près du 3<sup>e</sup> rang. C'est insuffisant, et l'industrie de l'optique se trouve placée de ce fait dans une situation curieuse : l'ingénieur opticien établit un avant-projet d'instrument d'après les verres décrits dans le catalogue du fabricant ; mais ces verres n'existent pas ; les propriétés qu'on chiffre dans leur liste ne sont que des moyennes. Au moment de l'approvisionnement, les calculs doivent être refaits complètement d'après les constantes réelles de la fonte livrée. Souvent, le volume du verre disponible dans une fonte déterminée est très limité : il en résulte que les calculs définitifs d'instruments ne s'appliquent qu'à de petites séries. Tout constructeur sérieux se voit contraint d'entretenir un bureau de calcul dont le rôle est de recommencer périodiquement le comput des mêmes instruments plutôt que de travailler à la création d'instruments nouveaux. Il en résulte des frais indésirables et un ralentissement dans le rythme des progrès réalisés.

Enfin, la transparence des verres d'optique actuels laisse souvent à désirer. Il existe des possibilités certaines d'amélioration de cette transparence pour les radiations du domaine visible. Mais il semble beaucoup plus ambitieux d'espérer que les limites s'en étendent jamais beaucoup plus loin dans l'ultraviolet et dans l'infra-rouge que ce n'est le cas actuellement. Depuis qu'elle s'intéresse davantage à ces régions, l'industrie de l'optique a trouvé dans ces frontières de transparence une gêne croissante.

La branche de la Chimie organique qui connaît des réactions de polymérisation et d'addition a créé de nombreuses substances nouvelles, vaguement désignées par les termes de *résines synthétiques* et de *matières plastiques*. On n'examine point ici leurs propriétés chimiques ou leur structure : l'une et l'autre ont fait, font et feront les objets de recherches actives dont l'exposé a sa place ailleurs. Il suffit de dire que beaucoup de ces substances peuvent être optiquement homogènes et amorphes, certaines transparentes et incolores. Parmi celles-là, plusieurs jouissent de propriétés optiques remarquables. Tels sont les polystyrols, les polymères du mélange urée-formol, les polymères vinyliques, acryliques et méthacryliques.

Ces quatre catégories de substances sont de véritables verres. L'étude de leur dilatation révèle d'ordinaire une anomalie parente de celle que l'on relève dans la dilatation de tous les verres minéraux (point de transformation). Leur cassure présente le même aspect « conchoïdal », au moins quand il s'agit d'échantillons épais suffisamment durs. Des tensions internes, produisant des biréfringences accidentelles, peuvent s'y installer comme dans les verres. Dans une certaine mesure, la trempe et le recuit paraissent possibles. On peut espérer savoir quelque jour si ces analogies sont ou non factices et si l'état sous lequel se présentent ces sub-

stances doit être considéré comme une généralisation de l'état vitreux, lui-même encore si mal connu.

Par contre, le domaine des températures à l'intérieur duquel ces substances sont utilisables est restreint. Les points de transformation sont situés presque toujours au-dessous de 100° C (Nous avons trouvé des cas où ils s'abaissent jusqu'au voisinage de 30° C). A une température plus élevée, comprise entre 100° et 200° le plus souvent, elles subissent l'une ou l'autre des deux transformations : un ramollissement réversible (matières *thermoplastiques*) assez analogue à la « fusion » du verre (dérivés acryliques, styroliques, vinyliques) ; un « claquage » irréversible qui leur confère une structure granulaire d'aspect faussement cristallin (urée-formol).

Le présent mémoire, après comparaison des propriétés optiques, physiques et mécaniques de quelques-unes de ces substances avec celles des verres minéraux, relate les tentatives faites depuis un an et demi au Laboratoire d'Essais en vue de l'utilisation en optique industrielle de certaines d'entre elles.

**Verres minéraux et organiques : comparaison des principales propriétés.** — On se borne à un commentaire très bref du tableau ci-dessous dans lequel les nombres donnés ne doivent, pour la plupart, être considérés que comme des ordres de grandeur soit parce que les mesures précises sont difficiles (dureté, propriétés mécaniques), soit parce que des additions de produits divers, les traitements thermiques peuvent, chez les verres organiques comme chez les verres minéraux, modifier de façon importante les propriétés.

	VERRES MINÉRAUX		VERRES ORGANIQUES			
	Crown (B 1161)	Flint (C 8132)	Styrols	Vinyles	Acrylates	Urée-formol
Densité.....	2,5	4,1	1,1	1,35	1,20	1,48
Résistance à la traction kg/mm <sup>2</sup> .....	8	8	4	6	6	7
Allongement avant rupture, % .....	négligeable	négligeable	1 %	?	0,3 %	?
Module d'Young, kg/mm <sup>2</sup>	7 000		320 (?)	250 (?)	240 (?)	700 (?)
Dureté Brinell .....	non mesurable		30	25	30	45 (bille de 10 mm, 3 minutes)
Coefficient de dilatation.	5,2.10 <sup>-6</sup>	8,2.10 <sup>-6</sup>	1.10 <sup>-4</sup>	5,5.10 <sup>-6</sup>	7.10 <sup>-6</sup>	9.10 <sup>-6</sup>
Coefficient de conductibilité thermique.....	0,0024	0,0017	0,00038	0,0006	0,0006	?
Point de transformation.	500°	420°	85°	65°	85°	65°
Point de ramollissement ou de claquage, °C....	575°	495°	134°	mal défini	120°	100°

L'attention est d'abord retenue par les propriétés thermiques des verres organiques, d'allure peu favorable à des applications optiques : les coefficients de dilatation de ces substances sont, *grosso modo*, dix fois plus élevés que pour les verres minéraux. On doit donc prévoir que les variations de température un peu importantes risquent de provoquer des variations d'indices inquiétantes, qu'il convient

d'évaluer. En admettant la validité de la très simple loi de GLADSTONE (qui ne peut fournir qu'une limite supérieure probable des variations d'indice) on aura, pour un verre de densité  $d$ , dont la température s'élève de  $\theta^{\circ}$  :

$$\frac{\Delta n}{n - 1} = - \alpha \theta$$

Pour un verre organique d'indice voisin de 1,5 et de coefficient de dilatation  $7 \cdot 10^{-5}$ , il faut s'attendre, quand la température s'élève de  $1^{\circ}$  C, à une diminution de l'indice pouvant atteindre 3 unités du cinquième rang. Si cela est de peu d'importance en lunetterie, il peut n'en être pas de même ailleurs. Sauf dans le cas de très fortes courbures, les variations de puissance qui peuvent intervenir dans les conditions ordinaires ne sont pas gênantes. Il est moins aisé de dire dans quelle mesure la correction d'une image s'en trouverait influencée : les indices des verres minéraux sont si peu variables avec la température que les opticiens ne se sont guère occupés de la question (<sup>1</sup>). Il est possible et même probable que l'effet nuisible d'un échauffement resterait petit dans une combinaison entièrement formée de verres organiques de dilatations voisines. Il faut craindre qu'il n'en soit pas de même dans une combinaison où entreraient à la fois des verres minéraux et des verres organiques.

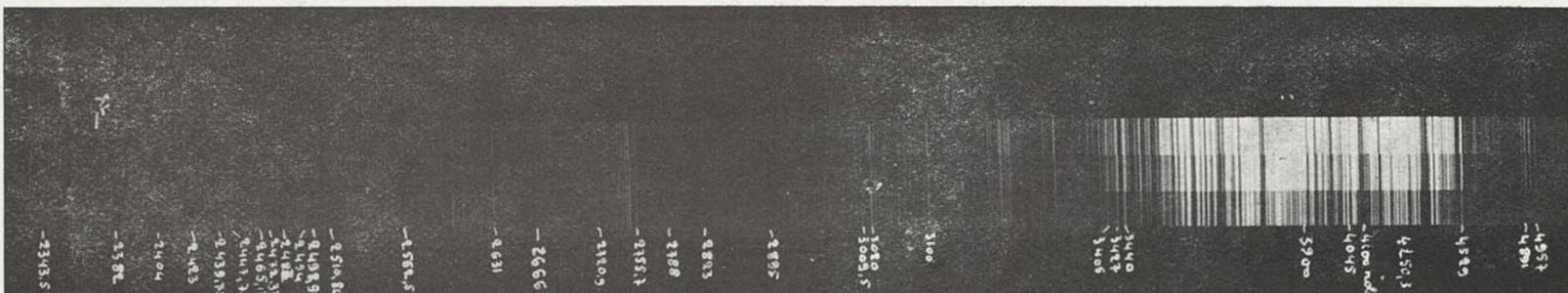
On notera aussi que la conductibilité thermique des verres organiques est plus faible que celle des verres minéraux, ce qui est un défaut dont l'existence a pour résultat de produire des déformations chaque fois qu'un verre organique est chauffé sans précaution. Enfin, aucune de ces substances ne peut être portée à des températures de l'ordre de  $100^{\circ}$  sans inconvénients. Tout cela interdit à coup sûr l'emploi de ces substances dans des pièces situées au voisinage de sources incandescentes (condenseurs, etc...) ou exposées pour des raisons quelconques à des échauffements importants.

On est frappé aussi par la dureté très faible des verres organiques ; il y a là un contraste complet avec les verres minéraux. Il en résulte deux inconvénients graves et un avantage important :

Il est peu indiqué de réaliser des pièces optiques en façonnant des verres organiques par abrasion et par polissage ; comme pour toutes les substances tendres le travail serait long et onéreux. De même, la durée d'une pièce optique exposée, à la poussière et fréquemment essuyée sans précautions risque d'être très courte.

Par contre, parce que ces verres sont tendres et parce que leur limite élastique est largement séparée de leur charge de rupture, ils ne sont nullement fragiles, malgré leurs basses propriétés mécaniques : ce sont des « verres incassables » mais non pas indéformables. Fort heureusement, les efforts auxquels sont soumises les pièces optiques ne risquent pas de provoquer des déformations permanentes à moins de maladresses.

(<sup>1</sup>) Voir pourtant : TURNER, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. 30 (1940), p. 654. La question se pose avec une certaine acuité pour les objectifs de photographie aérienne.

c  
b  
a  
  
f  
e  
d  
c  
b  
a

On voit que cet ensemble de propriétés est bien peu encourageant. Si l'on n'avait rien de mieux à inscrire au crédit des verres organiques, l'idée d'utiliser ces matières en optique instrumentale paraîtrait peu sensée. Mais la plupart des verres organiques jouissent d'une transparence qu'aucun verre minéral n'atteint. Nous avons eu l'occasion d'étudier la transparence dans l'ultraviolet d'échantillons de polymères urée-formol fabriqués en France ; la figure 1 donne un exemple des résultats obtenus, sans aucune précaution prise pour assurer la pureté des produits fabriqués. Pour des polymères du méthylacrylate de méthyle, également de provenance française, nous avons constaté, en l'absence de plastifiants ou de toute addition de substances aromatiques ou hétérocycliques, que la transparence dans le visible est supérieure, toutes choses égales d'ailleurs, à celle de tous les verres d'optique que nous avons eu l'occasion d'étudier ; dans l'ultraviolet, l'interposition sur le faisceau d'une lame d'un tel verre de 4 mm d'épaisseur a fourni, avec un spectrographe FÉRY, le cliché de la figure 2. Dans l'infrarouge, d'autres expérimentateurs, utilisant des verres acryliques industriels contenant des plastifiants aromatiques, ont constaté une transparence parfaite jusqu'à 1  $\mu$  suivie d'une décroissance lente et de bandes d'absorption probablement attribuables aux plastifiants incorporés dans le verre (fig. 3). Ce sont des résultats intéressants. Si l'on note que toutes les substances dont il s'agit sont ou thermoplastiques (acrylates, polystyrols, polyvinyles) ou thermodurcissables, c'est-à-dire qu'on peut espérer les travailler par moulage, donc fabriquer des pièces identiques à très bas prix, on comprendra que des efforts aient été faits, de 1936 à 1940, simultanément dans quatre pays, pour parvenir à fabriquer, avec des verres organiques, des pièces optiques en série.

**Obtention d'éléments optiques par moulage.** — Dès le début, ces tentatives ont rencontré deux grosses difficultés. L'une vient de ce que, pour certains verres organiques, les réactions de polymérisation qui les engendrent sont labiles, partent de mélanges mal définis pour aboutir à des produits de propriétés variables : c'est le cas des polymères urée-formol, dont nous avons poursuivi l'étude en 1937-38 avec l'aimable appui de MMrs COJAN et HAAS, de la *Société générale d'Optique*, et qui ne nous ont fourni à cette époque que des résultats décevants.

L'autre vient de ce que les procédés classiques de moulage (par agglomération à chaud et sous pression du produit polymérisé préalablement réduit en poudre, par injection ou par emboutissage) sont inapplicables dans le cas dont on s'occupe ici ; la pièce finie est toujours le siège de tensions internes, d'amplitude et de distribution inacceptables ; tout recuit ultérieur la déforme ; en l'absence de recuit, elle se déforme lentement à froid. C'est la raison pour laquelle il semble bien que divers essais conduits en Amérique, en Allemagne et en Angleterre, après des débuts brillants, n'avaient guère abouti, à la fin de 1938, qu'à l'obtention de verres de qualité assez grossière. Au surplus, on ne trouvera ici aucun exposé de ces recherches ; les procédés employés étaient, dans la plupart des cas, tenus secrets ; à

partir de 1939, les échanges scientifiques étant devenus difficiles, puis impossibles, nous ignorons quels progrès ont pu être accomplis à l'étranger.

Nous avons obtenu, en 1940 et depuis, des résultats intéressants en utilisant un mode opératoire très simple, mais profondément différent des méthodes habituelles. Voici en quoi il consiste.

On part d'un produit liquide capable de se polymériser sous l'action de la chaleur ou d'une irradiation ; cette polymérisation aboutit à un produit solide de densité plus forte que la densité du liquide initial : elle se fait donc toujours avec contraction. Dans les expériences qu'on va décrire, le produit polymérisable utilisé était le méthylacrylate de méthyle. Les propriétés de ses polymères sont moins séduisantes que celles des polymères urée-formol : la suite fera apparaître quel avantage essentiel on s'assure en partant d'une espèce chimique définie facile à obtenir très pure. Au reste, ce produit est fabriqué à Paris par la Société Alsthom, qui m'en a très aimablement fourni les quantités importantes nécessaires aux essais.

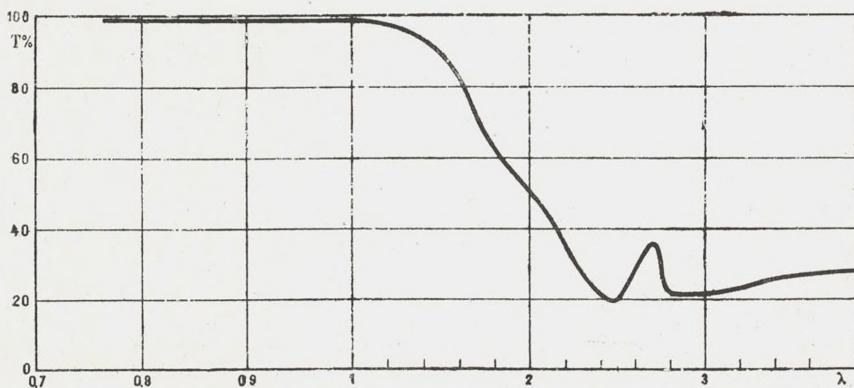


FIG. 3. — Transmission (T %) dans l'infrarouge d'un verre acrylique industriel de 1,3 mm. d'épaisseur (déduction faite des pertes par réflexion) en fonction de la longueur d'onde (en  $\mu$ ). Le changement d'abscisse en  $\lambda = 1$  correspond à un changement de came du spectrophotomètre enregistreur.

La polymérisation du méthylacrylate de méthyle sous l'influence de la chaleur est amorcée et accélérée par de nombreux « catalyseurs » (traces de polymères, traces de substances cédant facilement de l'oxygène naissant). Le liquide préparé est introduit dans un moule de révolution autour d'un axe vertical (La fig. 4 donne la coupe d'un tel moule, dans le cas où l'on se propose de réaliser un ménisque à bords épais). Le moule est en verre ; ses faces internes, travaillées optiquement avec la précision que l'on désire réaliser, sont très propres. Après remplissage, le moule est installé, sur un plan horizontal, dans une étuve chauffée à température convenable. Le poids de la coquille supérieure est équilibré par une contrainte verticale, dirigée vers le haut, de façon que le liquide ne soit pas soumis, au cours de la polymérisation, à une pression dirigée vers le bas qui aurait pour effet de le

chasser vers les bords du moule, de façon aussi à permettre aux deux coquilles du moule de se rapprocher l'une de l'autre sous l'influence des forces exercées par le liquide lui-même, s'il y a lieu. La polymérisation achevée, on démoule un solide de révolution dont la section méridienne est indiquée sur la figure et dont le volume est évidemment plus faible que le volume initial du liquide monomère. L'examen entre nicols croisés de ce moulage ne révèle aucune tension interne, dans une zone centrale dont le diamètre est environ les  $85/100$  du diamètre total du moulage. Cette zone est limitée par une couronne étroite de biréfringence très marquée et dont la largeur est de l'ordre de  $5/100$  du rayon total. L'extrême bord, enfin, est à nouveau exempt de tensions internes (fig. 5). Un simple débordage exécuté au tour fournit une lentille entièrement isotrope.

Il n'est pas aisément de donner, du mécanisme par lequel ce dispositif si simple fournit des résultats satisfaisants, une interprétation qui rende bien compte des faits observés. Les actions en présence sont multiples et complexes : mécaniquement, le liquide est sollicité par son propre poids et par sa tension capillaire. Cette dernière subit des variations importantes au cours de la polymérisation ; qu'elle joue un rôle non négligeable est peu douteux ; la figure d'équilibre prise par le moulage (fig. 4) le montre assez. Thermiquement, des courants de convection peuvent s'établir dans le liquide ; ils sont générés par la viscosité de ce dernier, qui croît avec le temps ; cette viscosité est déjà de l'ordre d'une dizaine de centipoises au début de la réaction ; d'autre part, on tente de diminuer l'influence de ces convections dans toute la mesure du possible en effectuant la polymérisation dans une étuve combinée de telle sorte que la capacité calorifique du verre en cours d'élaboration et de son moule soit faible devant celle de la masse fluide dans laquelle cet ensemble est plongé ; on ne parvient certainement pas à les supprimer, pour deux raisons : la mauvaise conductibilité thermique du moule de verre, et la quantité de chaleur importante fournie par la réaction de condensation dont il est le siège (80 calories par gramme de produit polymérisé).

Si les actions en présence étaient purement mécaniques, on parviendrait à donner, dans le cas de la figure 4, au moins une explication qualitative immédiate du phénomène : la masse spécifique moyenne du produit polymère est supérieure à celle du liquide monomère d'environ 25 % ; on peut constater expérimentalement, en effectuant la polymérisation dans un vase non agité, que les micelles polymérisées produites décantent sous l'action de cette différence de masse spécifique. Admettons que cela se produise dans le moule de la figure 4, et rappelons que la réaction est accélérée par son propre produit : la polymérisation, si elle débute au hasard, s'organisera rapidement suivant un système de révolution autour de l'axe vertical du moule ; à tout instant, le taux de polymérisation est maximum au point A, pôle de la coquille inférieure. Tout accroissement de polymérisation provoque une contraction de l'ensemble. Or, le liquide monomère « mouille » le verre, et nous avons dit que la coquille supérieure était équilibrée de façon à obéir à des sollicitations verticales, même faibles : les dimensions de l'espace offert au

liquide en réaction diminuent régulièrement, dans toutes les directions, et sans contrainte. Les réserves de liquide à pratiquer sur les bords doivent être, elles aussi, de révolution et avoir un volume capable de suffire à la production du solide homogène et isotrope que l'on se propose de réaliser.

Cela ne rend compte que d'un cas particulier. Mais il est aussi facile de produire des lames à faces planes et parallèles, des lentilles biconcaves, et d'ailleurs de toutes formes admettant la symétrie de révolution. Dans tous les cas, on constate que la polymérisation part de l'axe : les phénomènes thermiques sont certainement prépondérants. La vitesse de polymérisation est une fonction très rapidement croissante de la température ; pour fixer les idées, la polymérisation, complète en 2 heures à 95°, n'est pas terminée en 90 heures à la température de 42° C, la plus basse que nous ayons utilisée. Le liquide monomère est assez bon conducteur. Les coquilles du moule ont des épaisseurs importantes (elles atteignent le diamètre du moule dans la réalisation de petits rayons de courbure). On comprend aisément, dans ces conditions, qu'il existe au sein du milieu en réaction un gradient de température faible, mais non nul, entretenu par la chaleur dégagée par la réaction de condensation ; les surfaces isothermes sont encore de révolution autour de l'axe vertical du moule, plus chaud que tout le reste ; on voit que les paramètres mécaniques et les paramètres thermiques concourent tous à conserver à l'ensemble sa symétrie.

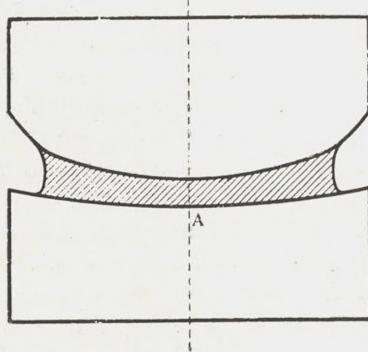


FIG. 4. — Coupe d'un moule.

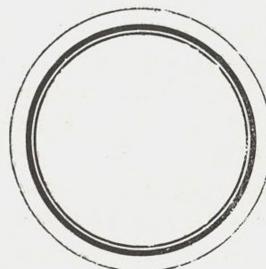


FIG. 5. — Zone de biréfringence.

Les considérations précédentes cessent en partie d'être exactes sur les bords, où existe un facteur perturbant : la polymérisation à la surface latérale du liquide monomère progresse toujours un peu plus vite, toutes choses égales d'ailleurs, qu'en un autre point du liquide ; mais c'est sur cette surface que la température est la plus basse. Il doit donc arriver un moment où la viscosité du milieu, très grande dans la masse centrale et sur la pellicule superficielle, est encore faible dans une zone annulaire voisine de la surface : les coquilles du moule ne se déplacent plus ; les dimensions radiales du solide ne peuvent plus varier désormais ; dans la

couronne semi-fluide qui subsiste, la polymérisation qui se termine, et qui progresse simultanément dans les deux sens le long d'un même méridien, va mettre en jeu des contraintes qui ne peuvent plus s'annuler désormais : on s'explique la curieuse répartition des tensions internes dans une couronne étroite et voisine du bord. On comprend aussi que le rayon moyen et la largeur de cette couronne dépendent essentiellement de la température moyenne de polymérisation et surtout de la vitesse avec laquelle les échanges de chaleur ont lieu à l'intérieur du système, vitesse qui ne doit être ni trop grande, ni trop petite : la construction d'une étuve appropriée apparaît ainsi comme fort importante.

Cette interprétation des phénomènes est trop purement qualitative pour pouvoir dissimuler sa faiblesse. Des difficultés expérimentales graves surgissent quand on tente de faire mieux. En particulier, il est malaisé, sans altérer les phénomènes, de suivre les progrès de la polymérisation au cours de l'élaboration des lentilles, en étudiant par exemple les variations de l'indice de réfraction en chaque point. Nous tentons actuellement de le faire. Il paraît toutefois bien établi que la symétrie de révolution de l'ensemble est un facteur essentiel du succès : au reste, les tentatives que nous avons faites pour fabriquer des prismes par des procédés analogues ont, jusqu'ici, échoué.

**Premiers résultats.** — Les pièces que nous avons fabriquées jusqu'ici ont des diamètres limités à 7 cm et des épaisseurs ne dépassant pas 8 mm. Ces limites étaient imposées par le matériel à notre disposition. Nous cherchons maintenant à réaliser des pièces de dimensions plus considérables.

Dans ces limites, nous avons fabriqué quelques centaines de moussages : lames à faces parallèles, lentilles biconvexes et biconcaves, ménisques à bords minces ou épais. Les puissances réalisées et dès maintenant réalisables en série vont de — 6 à + 6 dioptries. Le plus petit rayon de courbure actuellement obtenu est  $r = 40$  mm : on entrevoit déjà un champ d'applications étendu.

Nous avons déjà dit que ces pièces, bien réussies, étaient aussi exemptes de biréfringences accidentelles que les bons verres d'optique actuels. Leur homogénéité n'est pas moins remarquable ; nous avons particulièrement étudié à cet égard des lames à faces parallèles sur lesquelles les mesures d'indices sont faciles : ceux-ci sont définis et constants à une unité près du quatrième rang ; en choisissant correctement les conditions de polymérisation, la limite de définition de l'indice paraît la même que celle du réfractomètre PULFRICH-NECTOUX avec lequel les mesures étaient faites, soit 2 à 4 unités du cinquième rang. Ces constatations étaient assez intéressantes pour que l'on tente de déterminer les meilleures conditions de préparation des moussages : nous avons préparé, à des températures croissantes, une série de lames à faces parallèles de 60 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur, sur lesquelles les principales propriétés mécaniques, thermiques et optiques ont été déterminées. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

La dureté a été exprimée, dans ce tableau, d'une façon un peu particulière :

L'enfoncement d'une bille dans un corps solide à face plane n'est jamais un phénomène instantané ; ici, il est fort lent. Le graphique ci-contre (fig. 6) explique bien ce qui se passe. Dans ces conditions, nous avons pris pour mesure de la dureté la profondeur de l'enfoncement obtenu, après 5 minutes de pression, par une bille de 1,50 mm de diamètre, sous charge de 15 kg.

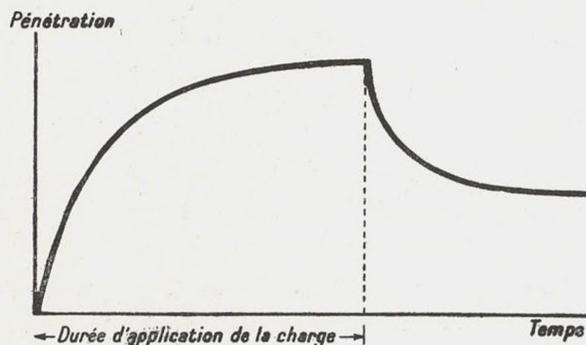


FIG. 6. — Profondeur de l'enfoncement d'une bille de 1,5 mm de diamètre, sous pression de 15 kg, en fonction du temps.

Température de polymérisation, °C.....	42°	51°	56°	67°	80°	87°	91°	
Masse spécifique .....	1,183	1,177	1,179	1,183	1,186	1,187	1,183	
Charge de rupture, kg/mm² .....	4,7	4,9	4,5	5,5	6	5,3	4,8	
Dureté, pénétration en microns.....	280	280	230	158	133	132	139	
Coefficient de dilatation moyen entre 15 et 60° C.....	132.10⁻⁶	130	114	93	84	80	77	
Température de transformation, °C .....	44 (?)	46	53	57	65	79	82	
Température de ramollissement, °C .....	50	50	65	84	98	100	102	
Indices de réfraction :								
$18^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ {	$n_c$ .....	1,489₂	1,485₇	1,486₃	1,490 0	1,489₆	1,490 3₁	1,490 4
	$n_d$ .....	1,491₇	1,488₃	1,488₉	1,492₆	1,492₁	1,492 8₂	1,493 0
	$n_f$ .....	1,497₉	1,494₄	1,495₀	1,498₇	1,498₃	1,498 8₆	1,499 0
Dispersion (nombre d'Abbe) v.....	56	56	56	56,₆	56,₆	57,7	57,1	

La figure 7 montre comment varient la masse spécifique, la dureté, le coefficient de dilatation, l'indice. Toutes les propriétés étudiées mesurées se comportent de même, si l'on veut bien excepter la résistance à la traction qui, mesurée sur des éprouvettes découpées tant bien que mal, a donné des résultats difficilement interprétables. La « condensation » du produit semble donc, comme la dureté, être maximum vers 87° C ; en même temps, le coefficient de dilatation a fortement diminué et le domaine thermique de stabilité du solide obtenu s'est étendu. Comme on pouvait s'y attendre, c'est aussi le produit de dureté maximum qui donne les meilleures surfaces moulées ; *c'est encore pour lui que la définition de l'indice de réfraction est la plus précise* : les indices relatifs aux moulages effectués à cette température ont pu être mesurés sans peine à quelques unités près du cinquième rang. La dispersion, toujours faible, semble la plus faible possible pour les mou-



lages effectués à cette température privilégiée. Le verre ainsi obtenu a des propriétés qui le classeraient au voisinage des crowns légers, mais dans la « région intermédiaire » de la carte des verres.

Les résultats ont été obtenus en polymérisant les échantillons à des températures maintenues constantes à un ou deux degrés centigrade près. On peut imaginer bien d'autres conditions de travail. Nous avons commencé l'étude de certaines d'entre elles, qui semblent conduire à des résultats un peu différents.

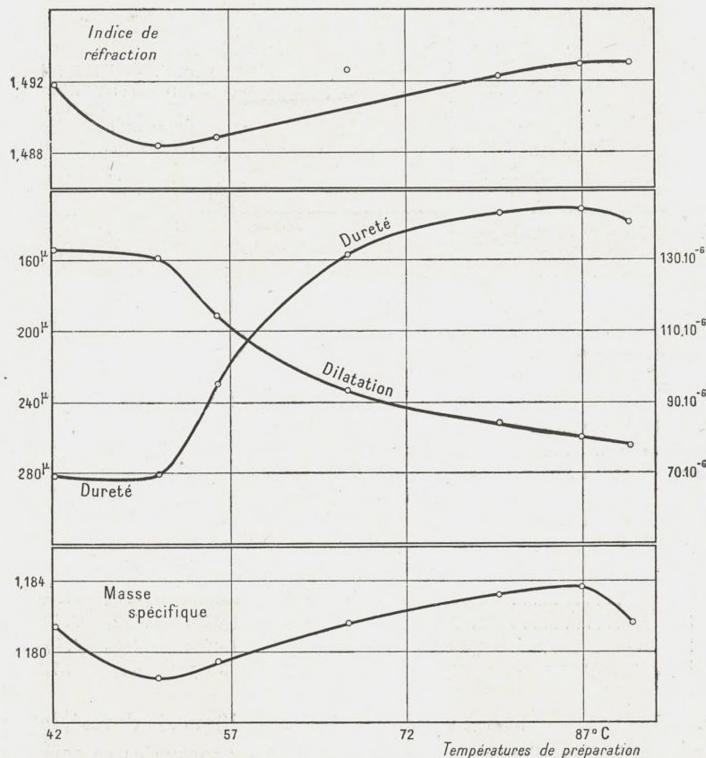


FIG. 7. — Quelques propriétés des verres acryliques en fonction de la température de préparation.

**Reproductibilité des indices.** — Le méthylacrylate de méthyle, sur la polymérisation duquel toutes ces expériences étaient faites, est un ester bien défini de l'alcool méthylique,  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_3$ , assez aisément purifiable ; il est



donc permis de penser qu'à condition d'opérer dans des conditions reproductibles, les indices des moulages obtenus seraient aussi reproductibles. Cette reproductibilité devrait même être obtenue sans beaucoup de précautions, l'indice du poly-

mère obtenu étant, comme on l'a vu, très lentement variable avec la température de réaction. Quelques séries d'expériences ont confirmé ces prévisions. On en donnera deux exemples.

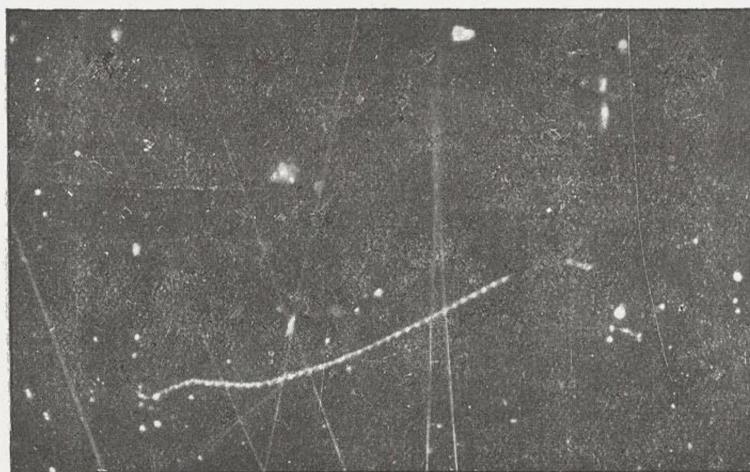


FIG. 8. — Poussières ; rayures de polissage du moule décalquées sur la surface du verre organique ; abrasion produite par un outil. Eclairage par réflexion, fond noir ( $G = 250$  diamètres).

Quinze échantillons furent préparés à la température de  $85^\circ\text{C}$  dans une étuve à l'intérieur de laquelle la température ne s'est trouvée définie et constante pendant la polymérisation qu'à environ  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Le tableau précédent permettait de prévoir pour les moulages un indice de réfraction (pour la longueur d'onde de la raie D) :  $n_D = 1,4926$ .



FIG. 9 A. — Défaut d'un moule en verre (éclat enlevé par l'abrasif).



FIG. 9 B. — Reproduction en relief du défaut sur un moulage.

Voici la liste des indices  $n_D$  des 15 moulages :

1,492 6	1,492 3	1,492 5	1,492 3	1,492 6
1,492 5	1,492 5	1,492 5	1,492 3	1,492 4
1,492 9	1,492 6	1,492 5	1,492 3	1,492 5

Cela correspond à un indice moyen de  $1,4925_5$ ; à l'exception de deux d'entre eux, aucun échantillon ne s'écarte de cette valeur moyenne de plus de deux unités du quatrième rang.

Devant ce résultat, l'expérience fut reprise, sans changer aucun facteur, mais en prenant plus de soin dans la conduite de la polymérisation : la température à l'intérieur de l'étuve resta toujours égale à  $85^\circ \pm 1^\circ$ . On obtint quatorze lames dont voici les indices à  $18^\circ \text{ C}$ :

1,492 4	1,492 5	1,492 5	1,492 6	1,492 6
1,492 6	1,492 6	1,492 5	1,492 4	1,492 6
1,492 5	1,492 6	1,492 6	1,492 6	

l'indice moyen est encore  $1,4925_4$ ; il peut être considéré, compte tenu des erreurs de mesure, comme égal à l'indice prévu.

Il serait fastidieux d'insister ; des expériences conduites à  $60^\circ$  ont donné des reproductibilités aussi bonnes. Il va sans dire que, dans tous les cas, on opérait avec le même produit polymérisable obtenu tout entier dans une même purification et le même catalyseur, employé dans les mêmes proportions.

Ce résultat si simple nous paraît important : grâce à lui, on peut dire non seulement qu'il est possible de fabriquer par moulage des pièces optiques de révolution en verre méthylacrylique, mais encore que ces pièces optiques auront des propriétés identiques. Il est permis d'espérer qu'en utilisant des modes opératoires plus précis, on pourra améliorer encore la reproductibilité des indices.



FIG. 10. — Un grain de poussière, en glissant sur la paroi concave du moule, a tracé son sillage sur le précipité qui couvrait cette surface ( $G = 250$ ).

**Qualité des surfaces.** — L'examen microscopique en éclairage par réflexion « à fond noir » de la surface des moulages est instructif. Les défauts, les rayures existant sur les moules sont reproduits avec une remarquable fidélité (fig. 8 et 9) : le liquide polymérisable mouille bien le verre et ne s'en détache pas pendant le retrait, pourvu que les moules soient propres et la réaction bien conduite.

D'autres défauts peuvent exister qui ne proviennent pas des moules. Le liquide monomère doit être soigneusement débarrassé des gaz qu'il a pu dissoudre ; il doit être optiquement vide. Les suspensions ou émulsions qu'il peut contenir précipitent pendant la polymérisation et recouvrent la surface supérieure ou la surface inférieure du moulage d'une couche à laquelle les courants de convection existants dans la masse en réaction communiquent des structures remarquables (fig. 10 et 11) dont l'examen pourra peut-être aider à préciser les phénomènes qui se produisent au cours du moulage.



FIG. 11.— De la masse diffuse, riche en catalyseur, située en haut et à gauche, un granule s'est détaché. Il a marqué sa trajectoire, d'allure brownienne, par un chapelet de bulles d'oxygène ( $G = 250$ ).



FIG. 12. — Réseau d'arrachage et rayures de polissage décalquées en relief ( $G = 800$ ).

Enfin, la surface de certaines lentilles fait paraître des irisations variables avec l'incidence de l'éclairage. Le microscope montre qu'il s'agit d'ondulations régulières.

lières d'écartement variable mais toujours petit (une centaine par millimètre) et qui forment un véritable réseau (fig. 12) ; ces réseaux se produisent pendant le démoulage ; ils peuvent apparaître lorsque des efforts d'arrachement exagérés sont mis en jeu, efforts qui dépassent la limite d'élasticité du verre organique ; la séparation du moule et du moulage peut alors prendre un caractère « explosif » ; elle se fait avec bruit et les stries qui apparaissent sur la surface sont des déformations permanentes qui attestent que la surface a été le siège d'une action périodique.

C'est ici le lieu d'indiquer que le démoulage des pièces est une opération délicate ; on a vu qu'il est essentiel que le liquide et son polymère adhèrent assez fortement aux parois du moule de verre ; on comprend aussi que cette adhérence ne doit pas être trop forte, faute de quoi les efforts qu'on devra mettre en jeu au démoulage pourront engendrer non seulement des défauts locaux comme celui qu'on a décrit, mais aussi des modifications dans la courbure des surfaces qui peuvent devenir asphériques. Dans l'état actuel des choses, il n'est guère possible de préciser davantage ; la préparation des moules, le démoulage des pièces finies sont encore affaire de tours de main.

Enfin, la polymérisation, dans les expériences que nous décrivons ici, a lieu à chaud à des températures comprises entre 40 et 90°. La dilatation des moules et du polymère n'étant pas la même, il est évident que les rayons de courbure d'une pièce démolée ne sont pas égaux à ceux du moule dans lequel elle a été préparée. La correction à appliquer n'est pas tout à fait égale à celle que l'on pourrait calculer en admettant que les surfaces se dilatent comme la sphère à laquelle elles appartiennent.

**Variations systématiques de la dispersion et de l'indice : familles de verres organiques.** — Le verre méthylacrylique que nous avons décrit possède les propriétés d'un crown léger. On peut songer à en modifier les constantes optiques en lui incorporant, au cours de la réaction, des produits capables de rester en solution solide dans le polymère : c'est très exactement ce qu'on fait dans la fabrication des verres minéraux actuels. Ces produits, grâce à la richesse des catalogues actuels de chimie organique, sont nombreux. Parmi eux, beaucoup jouissent de propriétés optiques remarquables. Les proportions dans lesquelles l'addition de ces substances au verre organique sont tolérables ont toujours une limite supérieure imposée soit par la nécessité dans laquelle on se trouve d'aboutir à un produit qui ne doit être ni cassant, ni trop mou, soit parce que le composé ajouté accélère ou retarde la réaction de condensation.

Nous avons pu préparer quelques séries de ces verres organiques. Certains jouissent de propriétés optiques remarquables. On en trouvera ci-après trois exemples :

Les verres appartenant à ces familles n'ont aucun équivalent parmi les verres minéraux existants : leurs points figuratifs se placent tous dans la « région interdite » de la carte des verres (fig. 13) ; leur dispersion varie depuis celle des crowns

## Série 0.33 obtenue par polymérisation à 65°.

Verre No	$n_c$	$n_d$	$n_f$	$\nu$
331	1,4913	1,4937	1,5005	54
335	1,4926	1,4953	1,5022	52
330	1,4950	1,4981	1,5049	50

## Série 0.27 (polymérisation à 87°).

272	1,4940	1,4967	1,5032	54
275	1,4977	1,5006	1,5076	51
277	1,4997	1,5026	1,5106	46
279	1,5016	1,5047	1,5131	44
272 A	1,5059	1,5092	1,5184	41
272	1,5158	1,5204	1,5292	39

## Série 0.22 (polymérisation à 87°).

224	1,4933	1,4960	1,5025	54
228	1,4977	1,5005	1,5075	51
220 A	1,5060	1,5092	1,5173	45

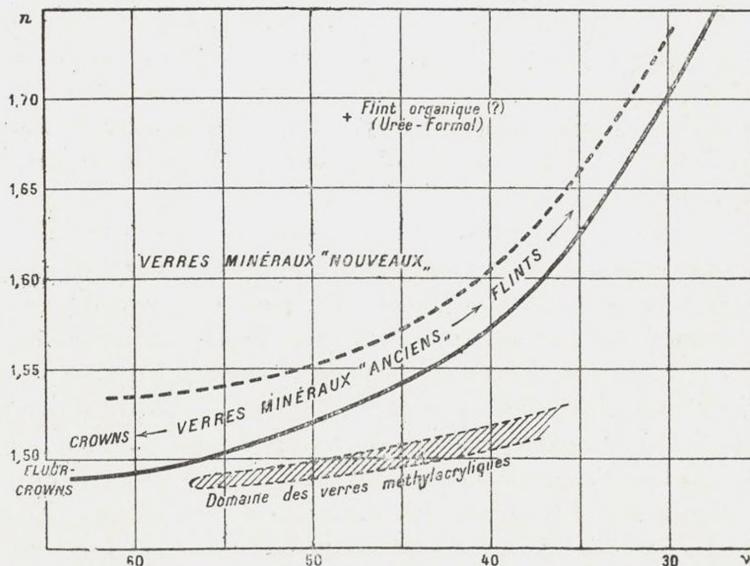


FIG. 13.

jusqu'à celle des flints denses, alors que leurs indices restent toujours petits. Il est certainement possible d'aller plus loin encore ; un verre  $n_d = 1,5250$ ,  $\nu = 32$  paraît réalisable. Ajoutons que l'industrie fabrique actuellement, par des méthodes différentes des nôtres et qui restent à rendre régulières, des produits méthylacryliques dont le  $\nu$  monte jusqu'à 61, que les dérivés vinyliques et les polystyrols jouissent aussi de propriétés optiques intéressantes, que les polymères urée-formol ont des indices de réfraction qui semblent pouvoir monter jusqu'à

$n_D = 1,800$  : on comprendra qu'il ne soit pas ridicule d'exprimer l'espoir de voir un jour utiliser en optique cette nouvelle provision de matériaux transparents.

Il est curieux de constater qu'on peut souvent prévoir les propriétés optiques de ces familles de verres par l'application de la règle des mélanges. Nous prendrons par exemple la série 0,27 obtenue par addition au méthylacrylate de méthyle pur de proportions variables d'un ester dont les indices sont :

$$n_c = 1,553\,0 \quad n_D = 1,560\,0 \quad n_F = 1,581\,0$$

Le verre 272 contient 2 parties de plastifiant et 75 parties de polymère méthylacrylique. Admettons qu'il y ait eu mélange, sans aucune interaction :

$$n_D = \frac{(1,492\,6 \times 75) + (1,560\,0 \times 2)}{77} = 1,495 \text{ par excès}$$

$$\gamma = \frac{(n_D - 1) 77}{(0,008\,7 \times 75) + (0,031\,0 \times 2)} = 54 \text{ par excès .}$$

Pour le verre 279 qui contient 10,7 % de plastifiant, on trouverait de même :

$$n_D = 1,500, \quad \gamma = 45 .$$

L'approximation est grossière ; mais les propriétés du plastifiant qui est liquide, sont difficiles à mesurer, et l'hypothèse d'une simplicité brutale (au reste, ces essais n'ont pas dépassé la période des tâtonnements). Quoi qu'il en soit, le fait que la règle des mélanges semble s'appliquer approximativement ici est de nature à provoquer des recherches ultérieures sur la structure des verres organiques. Le terme de « solutions solides » dont on les caractérise comme les verres minéraux est trop vague et trop simple ; les solutions solides rencontrées en métallurgie ou dans la chimie des verres minéraux sont des mélanges homogènes dans la composition desquels entrent des molécules ou des agrégats dont les masses et les dimensions sont toutes du même ordre de grandeur. Dans un verre organique, il en va certainement autrement : les micelles polymérisées, pour autant que nous soyons renseignés sur leur compte, paraissent énormes : leurs poids moléculaires, si l'on admet les hypothèses formulées par STAUDINGER dans ses recherches sur la viscosité de ces substances et de leurs solutions, sont de l'ordre de grandeur de  $10^5$  : les dimensions de ces micelles ne sont plus négligeables devant une longueur d'onde. Dans les expériences qui viennent d'être décrites, on mélangeait au liquide monomère des espèces chimiques pures dont les masses moléculaires ne dépassaient jamais 300. Le fait que la règle des mélanges s'applique ne semble guère pouvoir s'interpréter autrement qu'en disant que la substance ajoutée ne joue aucun rôle pendant la formation des micelles polymérisées, ne change point leur arrangement interne ; s'il en est ainsi, on devrait se représenter ces verres comme formés de micelles énormes baignées ou séparées par une phase constituée par de petites molécules

du produit ajouté (2). Si ce dernier est liquide (plastifiants), on conçoit que la « dureté » et la viscosité du produit varient régulièrement et rapidement avec la proportion de substance étrangère ajoutée. Il n'en reste pas moins que cette agrégation, si elle existe, est singulière, et que la structure des verres organiques mérite d'être étudiée par les différentes méthodes optiques et radiologiques dont nous disposons.

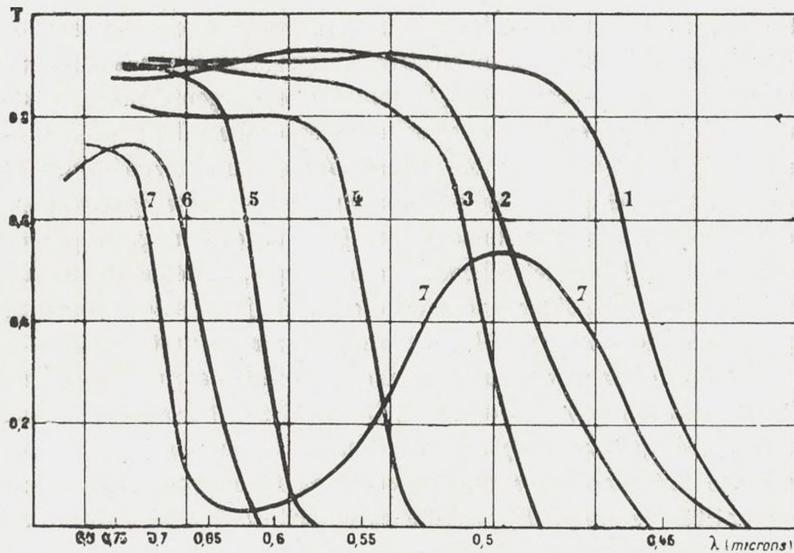


FIG. 14. — Transparence ( $T$ ) en fonction de la longueur d'onde (en  $\mu$ ) pour des lames de 4 mm. d'épaisseur.

**Filtres et miroirs.** — De nombreux colorants organiques sont solubles dans les esters acryliques, dans les dérivés vinyliques, dans les styrols : ce sont la plupart du temps des colorants dits « insolubles », c'est-à-dire insolubles dans l'eau.

D'autre part, dans les polymères urée-formol, il semble que beaucoup de colorants solubles dans l'eau ou l'alcool puissent être dispersés. On comprend qu'il soit possible de réaliser, avec des verres organiques, une gamme extrêmement riche de filtres colorés teintés dans la masse. A titre d'exemple, la figure 14 donne les courbes d'absorption dans le visible d'une série de filtres rouges, orangés, jaunes et verts préparés au Laboratoire (3). La plupart sont remarquables par leur frontière d'absorption abrupte et leur transmission élevée en deçà de cette fron-

(2) Dans de telles conditions, les verres organiques contenant des charges importantes de substances « en solution solide » devraient diffuser la lumière. Le phénomène, s'il existe, est petit et nous n'avons encore pu en démontrer l'existence certaine ; il faut signaler, toutefois que la définition des plages obtenues sur un réfractomètre de PULFRICH est souvent moins bonne avec de tels verres qu'avec le polymère méthylacrylique pur ou peu chargé, sans que la cause paraisse en être un défaut d'homogénéité au sens macroscopique du mot.

(3) Ces courbes ont été obtenues avec le spectrophotomètre enregistreur BOUTRY-GILLIOD construit au Laboratoire d'Essais : *C. R. Ac. Sc.*, t. 213 (1941), p. 235.

tière. On peut préparer de la même manière des filtres ne laissant passer que le proche infrarouge. Plus généralement, on doit pouvoir reproduire, en verres organiques, la plupart des filtres du catalogue *Wratten*, par exemple : les écrans obtenus sont mécaniquement plus résistants ; dans certains cas, ils sont beaucoup plus solides à la lumière.

Il n'est pas trop difficile de nettoyer la surface d'un verre méthylacrylique moulé dans les conditions qu'on a précédemment décrites, et de l'employer comme support pour la formation de dépôts métalliques. Nous n'avons pas tenté de réaliser des dépôts par voie chimique ou électrochimique, mais seulement par évaporation dans le vide. Dans ces conditions, l'aluminium et l'argent donnent des enduits résistants et dont l'adhérence au verre est excellente. Il est donc facile de réaliser, en verre organique, des miroirs légers et incassables, plans ou sphériques, et — on ne cherche à obtenir ici qu'une seule bonne surface — même quelconques. Rien n'empêche de réaliser des dépôts semi-transparents, et l'on peut préparer un curieux filtre pour l'ultraviolet, efficace et économique, en déposant sur la surface d'une lame de verre organique une couche d'argent juste assez épaisse pour ne laisser passer, dans le spectre visible, que le violet extrême ; cette lame est ensuite utilisée comme paroi dans le moulage d'une seconde lame qui vient protéger de toute altération la couche mince d'argent. Un tel filtre est très stable et, comparé au verre de Wood (qu'il ne remplace pas), d'un prix de revient très bas ; on peut varier la limite de transparence du côté des courtes longueurs d'onde par l'addition de quantités variables de plastifiants appartenant à la série aromatique (phtalates par exemple).

**Conclusion.** — Il est évident que les recherches que nous exposons ne sont qu'à leur début. Il est aussi facile, en prédisant leur avenir, de pécher par excès de pessimisme que par optimisme exagéré. Le problème le plus inquiétant, que tous ceux qui ont eu à manipuler des « matières plastiques » connaissent, et dont rien n'a été dit au cours de cet exposé, est celui de la stabilité dans le temps des verres organiques. Des déformations importantes au cours du temps des objets moulés en matière plastique sont de règle et ont été signalées bien souvent. Il semble qu'elles soient dues au fait que toutes les méthodes de moulage par injection ou par agglomération sous pression laissent dans l'objet terminé des tensions internes considérables ; étant données les médiocres propriétés élastiques de ces corps (module de l'ordre de quelques centaines de kg par mm<sup>2</sup>) les changements de forme sont alors inévitables.

Nous n'avons encore rien observé de tel sur les échantillons que nous avons préparés. Cela provient, peut-être, de ce que nous ne les suivons que depuis un temps assez court ; cela peut provenir aussi du fait que la méthode de moulage utilisée aboutit à des produits dans lesquels il semble qu'aucune tension interne n'existe. Quelques années d'expériences décideront.

La dureté insuffisante des verres organiques, si l'on ne parvient pas à l'améliorer,

est un autre inconvenient peut-être plus grave, qui limite la vie moyenne de chaque pièce. Il est vain d'espérer que des pièces optiques en verre organique moulé feront un long service dans tous les cas où elles ne sont pas bien abritées des poussières et des vapeurs condensables.

En face de ces inconvenients, des qualités remarquables apparaissent ; la possibilité de mouler non seulement des calottes sphériques, mais encore des surfaces de révolution quelconques tirées à nombreux exemplaires identiques à partir du même moule, la reproductibilité des indices d'une part ; — le fait que l'on peut créer des familles de verres organiques probablement aussi riches que les familles existantes de verres minéraux ; — le fait que les propriétés optiques de ces verres sont profondément différentes de celles des verres organiques et qu'elles permettraient peut-être de réaliser des combinaisons jusqu'ici impossibles (par exemple des achromats anormaux ou des objectifs à spectre secondaire quasi nul) : tout cela permet, malgré tout, de formuler de grands espoirs. Il n'est pas impossible que l'on voie se fonder un jour une branche nouvelle de l'optique industrielle, utilisant des procédés de calcul et d'élaboration profondément différents des procédés actuels.

Nous n'avions, en commençant ce travail, que l'intention de fournir des verres correcteurs aux enfants assez infortunés pour devoir porter des lunettes à un âge où les verres actuels sont dangereux. Cela est maintenant réalisé, et aujourd'hui, une centaine de personnes, à Paris, portent des lunettes en verre organique. Nous tentons maintenant de construire, sans chercher encore mieux qu'une approximation grossière, un premier doublet achromatique en verre organique corrigé pour l'infini.

Ce travail n'a été possible que grâce à la collaboration cordiale et continue de l'équipe des physiciens du Laboratoire d'Essais. Je remercie particulièrement Mr DOUCRAIN de l'aide qu'il m'a apportée dans la préparation délicate des mouillages, MMrs DUBOIS et WALDEN qui ont construit, pour l'étude de la dilatation des verres organiques, un dispositif précis qui sera décrit ailleurs.

*(Manuscrit reçu le 1<sup>er</sup> septembre 1941).*



