

J. P. FLEURY

TH. REITZER

La reproductibilité des mesures de degré de polymérisation dans la cupriéthylènediamine et de gonflement sur la fibranne viscosse. Interprétation statistique des résultats

Revue de statistique appliquée, tome 5, n° 2 (1957), p. 33-44

http://www.numdam.org/item?id=RSA_1957__5_2_33_0

© Société française de statistique, 1957, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Revue de statistique appliquée » (<http://www.sfds.asso.fr/publicat/rsa.htm>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

LA REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES DE DEGRÉ DE POLYMÉRISATION DANS LA CUPRIÉTHYLENEDIAMINE ET DE GONFLEMENT SUR LA FIBRANE VISCOSE INTERPRÉTATION STATISTIQUE DES RÉSULTATS

par

J. P. FLEURY et M^{me} TH. REITZER

Centre de Recherches Textiles de Mulhouse

Dans la pratique courante du contrôle de la fibranne viscose en bourre, il est souvent nécessaire de comparer 2 ou plusieurs résultats de mesure du degré de polymérisation (DP), ou du gonflement, soit en vue de contrôler la régularité d'une livraison de viscose, soit pour mettre en évidence une dégradation éventuelle de la matière. On est ainsi amené à juger sur des différences souvent très petites entre les valeurs trouvées.

Or, chaque mesure de DP comporte une certaine marge d'erreur provenant : du désensimage, de la solution-mère de cupriéthylènediamine, de la mesure viscométrique ou de l'irrégularité de la prise d'échantillon de la matière. La mesure du DP est en effet effectué sur 50 mg. de viscose et, malgré les précautions prises, il n'est pas impossible que cette quantité ne représente pas exactement l'échantillon moyen. D'autre part, malgré l'emploi d'un mode opératoire standardisé, de faibles variations peuvent se produire dans les mesures faites à des jours différents et avec des solutions différentes. Il nous semblait donc nécessaire d'étudier de façon systématique la reproductibilité de ces méthodes.

Dans la première partie de cette étude les auteurs ont déterminé avec une probabilité donnée, la limite supérieure de l'erreur faite sur la mesure du DP et du gonflement pondéral, étant entendu que cette erreur engloberait toutes variations pouvant survenir d'une mesure à une autre.

La deuxième partie est consacrée à l'interprétation statistique des résultats.

I - MESURE DU DP DANS LA CUPRIÉTYLENEDIAMINE

A) - DÉTERMINATION DE L'ÉCART-TYPE DE LA MÉTHODE

Nous rappellerons brièvement le principe de la méthode de mesure du DP. La viscose est dissoute à raison de 1 g par litre dans une solution de cupriéthylènediamine (contenant 0,25 mole Cu(OH) et 0,4875 mole éthylènediamine par litre). On mesure la viscosité de cette solution et celle du solvant sans viscose dans un viscomètre d'Ostwald et le DP est donné par la relation de Staudinger :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot DP$$

(où η_{sp} = viscosité spécifique

c = concentration en g/l

$$K_m = 8 \cdot 10^{-4}$$

Nous travaillons toujours à la même concentration de cellulose et avec des viscosités spécifiques très analogues, ce qui nous autorise à négliger la correction de Hagenbach et l'extrapolation $\frac{\eta_{sp}}{c}$ pour $c \rightarrow 0$. La mesure détruit

l'échantillon et chaque mesure de DP comporte donc la dissolution d'un nouvel échantillon de cellulose dans la cupriéthylènediamine. En outre, la fibrane-viscose doit subir un désensimage avant la mesure.

Dans ces conditions, les fluctuations de DP observées sur une balle peuvent provenir de l'échantillonnage, du désensimage, de la solution-mère de cupriéthylènediamine et de la méthode de mesure même (erreurs sur la viscosité spécifique).

Il nous est relativement facile de contrôler l'influence du désensimage et de la solution-mère ; il est plus difficile de distinguer la variance d'échantillonnage de la variance de la méthode même. Pour diminuer autant que possible la première, nous procédons à des mélanges répétés de la matière avant prise de l'échantillon. En conséquent la suite des opérations comporte :

- 1) le mélange de l'échantillon de bourre prélevé sur une seule balle et suffisant pour une cinquantaine de mesures
- 2) partage en 3 parties (a, b, c).
- 3) désensimage séparé sur les 3 parties.
- 4) cardage.
- 5) mélange à l'intérieur des 3 parties.
- 6) deuxième cardage.
- 7) prélèvement de l'échantillon pour la mesure du DP.
- 8) dissolution de l'échantillon dans le solvant.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus. Chaque mesure de DP correspond à une dissolution. En général, les mesures effectuées avec une même solution-mère ont été effectuées dans la même journée. Notons que le mode opératoire des désensimages pratiqués sur les parties a, b et c est identique. De même les solutions - mères de cupriéthylènediamine ont une composition identique, aux fluctuations de la préparation près.

Nous avons effectué deux séries de mesures, l'une sur la balle 87 E/Y, 6/2,5 de fibrane brillante, l'autre sur la balle 84 E/Y, 6/2,75 de fibrane mate.

TABLEAU I

| balle 87 E/Y 6/2,5 brillante | | | | balle 84 E/Y 6/2,75 mate | | | |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Désensimage | solution mère et date de la mesure | D P | moyenne sur la même solution | Désensimage | solution mère et date de la mesure | D P | moyenne sur la même solution |
| a | (a ₁) 21.12.55 | 248-257-251 251 | 251,5 | a | (a ₁) 19.12.55 | 229-227-222 229 | 227 |
| | (a ₂) 10. 1.56 | 250-257-246 | 251 | | (a ₂) 20.12.55 | 231-238-228 | 232 |
| b | (b ₁) 31. 1.56 | 241-242-256 253 | 248 | b | (a ₃) 10. 1.56 | 224-236-229 | 229 |
| | (b ₂) 8. 2.56 | 252-255-250 248-250-250 249-254 | 251 | | (b ₁) 31. 1.56 | 230-236-224 228-240 | 231 |
| | | | | | (b ₂) 8. 2.56 | 238-226-230 236-222 | 230 |

| balle 87 E/Y 6/2,5 brillante | | | | balle 84 E/Y 6/2,75 mate | | | |
|------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Désensimage | solution mère et date de la mesure | D P | moyenne sur la même solution | Désensimage | solution mère et date de la mesure | D P | moyenne sur la même solution |
| c | (c ₁) 24. 2.56 | 254-248 | 251 | c | (c ₁) 17. 2.56 | 239-230-234 238-235 | 235 |
| | (c ₂) 25. 2.56 | 250-246-244 | 247 | | (c ₂) 25. 2.56 | 230-240-240 234-236-232 | 233 |
| | (c ₃) 16. 3.56 | 250-252-248 249-244-246 246-249-253 | 248 | | (c ₃) 16. 3.56 | 230-236-240 226-239-230 230-228 | 232 |
| | (c ₄) 17. 3.56 | 251-254-250 246-245-249 | 249 | | (c ₄) 17. 3.56 | 230-238-222 224-229-240 227-224 | 229 |
| Moyenne : 249,6 | | | | Moyenne : 231,32 | | | |

La comparaison des moyennes obtenues avec les différentes solutions-mères (comparaison a₁ - a₂ ou b₁ - b₂ ou c₁ - c₂ - c₃ - c₄ p. ex.) par le test de Student-Fisher montre qu'il n'y a aucune différence significative entre ces moyennes. De même, on constate que le désensimage n'a pas d'influence significative sur le DP. Les différences observées sur les DP d'une balle de fibrane proviennent donc, soit de la variance d'échantillonnage, soit de la variance de la méthode de mesure.

Dans le contrôle courant, il faut pratiquer des désensimages séparés sur deux échantillons à comparer et souvent on les dissout dans des solutions-mères différentes. Il est donc important de noter que dans nos conditions de travail, ces deux opérations n'influencent pas la résultat final.

Nous calculons la variance d'après la formule :

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x')^2 - n(\bar{x} - x')^2}{n - 1}$$

Nous résumons ces différentes données pour les deux bourres au tableau II.

TABLEAU II

| | 87 E/Y brillante | 84 E/Y mate |
|-----------------------------|------------------|-------------|
| \bar{x} | 249,6 | 231,32 |
| x' | 250 | 230 |
| n | 39 | 47 |
| $\sum_{i=1}^n (x_i - x')^2$ | 578 | 1602 |
| $n(\bar{x} - x')^2$ | 6,24 | 81,9 |
| variance s ² | 15,04 | 33,04 |
| écart-type s | 3,87 | 5,74 |
| coefficient de variation | 1,55 % | 2,48 % |

Le nombre d'essais effectués nous autorise à estimer l'écart-type σ par sa valeur expérimentale s (s du tableau II).

La moyenne μ se trouve avec une probabilité $(1 - \alpha)$ dans l'intervalle donné par la formule :

$$\lim \mu = \bar{x} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

n = nombre de mesures
 t_{α} = 1,96 (avec un risque de 5 %)
 = 2,32 (avec un risque de 1 %)

Le tableau III résume ces différents intervalles de confiance pour les deux risques les plus courants et pour différents nombres de mesures.

TABLEAU III

| | | viscose brillante | | | viscose mate | | |
|--|------------|-------------------|-----|-----|--------------|-----|-----|
| Nombre de mesures | | 2 | 3 | 4 | 2 | 3 | 4 |
| $\pm \frac{t_{\alpha} \sigma}{\sqrt{n}}$ intervalles de confiance | risque 5 % | 5,4 | 4,4 | 3,8 | 8 | 6,5 | 5,6 |
| | risque 1 % | 6,4 | 5,2 | 4,5 | 9 | 7,7 | 6,6 |

Il est bien entendu que la variance du tableau II englobe la variance d'échantillonnage et la variance de la méthode même. Or, il est possible, selon un travail récent de F. Winkler*, d'estimer la variance de la méthode même. La valeur η_{sp}/c , servant au calcul du DP, est calculée d'après la formule :

$$\eta_{sp}/c = y = \frac{t_1 - t_0}{t_0 \cdot c}$$

t_1 = temps d'écoulement de la solution
 t_0 = temps d'écoulement du solvant
 c = concentration.

L'auteur aboutit par un calcul d'erreur à l'écart-type sur la viscosité spécifique s (η_{sp})

$$s(\eta_{sp}) = (\eta_{sp} + 1) \sqrt{\frac{s^2 t_1 + s^2 p}{t_1^2} + \frac{s^2 t_0 + s^2 p}{t_0^2}}$$

$$= \frac{1}{t_0} \sqrt{(s^2 t_1 + s^2 p) + (s^2 t_0 + s^2 p)(\eta_{sp} + 1)^2}$$

- où $s^2 t_1$ = variance expérimentale du temps d'écoulement de la solution.
 $s^2 t_0$ = variance expérimentale du temps d'écoulement du solvant.
 $s^2 p$ = variance personnelle de l'opérateur. Cette valeur est estimée de façon arbitraire (il s'agit du temps s'écoulant entre le passage du ménisque du liquide au trait de référence et le déclenchement du chronomètre).

(*) Faserforschung und Textiltechnik 1955, 6, 29.

En tenant compte en outre de l'erreur faite sur la concentration (s_c), on arrive à

$$s_y = y \sqrt{\left(\frac{s \eta_{sp}}{\eta_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$$

Comme nous nous intéressons surtout au coefficient de variation sur η_{sp} / c , nous calculons :

$$\frac{s_y}{y} \cdot 100 = \sqrt{\left(\frac{s \eta_{sp}}{\eta_{sp}}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \cdot 100$$

La mesure d'un DP d'une viscosité brillante nous a fourni les données suivantes :

$$s^2 t_1 = 0,0045 \quad (n = 5, \bar{t}_1 = 90,66 \text{ s})$$

$$s^2 t_0 = 0,007 \quad (n = 5, \bar{t}_0 = 77,62 \text{ s})$$

$$\text{d'où } \eta_{sp} = 0,168 \quad (c = 0,920 \text{ g/l}).$$

Pour s_p nous avons admis la valeur de Winkler, soit 0,08 s. Pour s_c nous admettons une erreur maximum de 0,4 mg (erreur de pesée et de dilution) pour une pesée de 46 mg. Soit $\frac{s_c}{c} = 0,087$.

Nous arrivons ainsi à un coefficient de variation de η_{sp} / c de 1,52 %.

$$\frac{s_y}{y} \cdot 100 = 1,52 \%$$

Cette valeur est évidemment calculée avec l'approximation plus ou moins arbitraire de s_p (pour laquelle nous avons choisi une valeur minimum). Mais elle est très peu différente de celle trouvée dans le tableau II pour la viscosité brillante. Il semble donc que la variance trouvée pour le DP provienne essentiellement de la variance de la méthode et non de la variance d'échantillonnage.

B) - APPRÉCIATION D'UNE DIFFÉRENCE ENTRE LES MOYENNES DE DEUX ÉCHANTILLONS

A) On peut calculer les limites de confiance de chaque moyenne et voir s'il y a superposition. Si ce n'est pas le cas, on peut admettre que les deux DP ne sont pas identiques.

B) METHODE DE COMPARAISON PAR LE CALCUL

On peut admettre que la variance d'échantillonnage est identique pour les deux échantillons à comparer et employer alors la valeur de l'écart-type trouvée ci-dessus (3,87 pour la viscosité brillante, 5,74 pour la viscosité mate).

On a alors pour l'échantillon 1 n_1 mesures avec la moyenne \bar{x}_1 , pour l'échantillon 2 n_2 mesures (moyenne \bar{x}_2).

$$\text{On forme la quantité : } d = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$$

$$\text{et } s_d = s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}$$

Si $\frac{d}{s_d} \leq t_\alpha$ avec le risque admis, on admettra l'égalité des deux DP.

($t_\alpha = 1,96$ pour le risque 5 %, 2,32 pour le risque 1 %, table de la loi de Laplace-Gauss).

Exemple 1 : on compare deux échantillons de viscose brillante par 3 mesures de DP sur chacune d'elles (moyenne \bar{x}_1 et \bar{x}_2). On admet un risque de 1 % .

$$s_d = 3,87 \sqrt{\frac{6}{9}} = 3,15$$

$$t_\alpha = 2,32$$

Si $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 3,15 \cdot 2,32 = 7,3$ on acceptera l'égalité des DP.

Si donc les deux échantillons conduisent à une différence de DP de 7 unités, on ne peut affirmer qu'ils soient différents.

Si nous n'avions fait que deux mesures sur chaque échantillon, nous aurions

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 3,87 \cdot 2,32 = 9$$

d'où l'importance de faire 3 ou plus d'essais dans des cas douteux.

Exemple 2 : on veut comparer 2 échantillons de viscose mate

$$n_1 = 2 \qquad n_2 = 3$$

$$\bar{x}_1 \qquad \text{et} \qquad \bar{x}_2$$

Si $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 2,32 \cdot 5,23 = 12$ on pourra conclure à l'égalité des DP (risque 1 %).

Les mesures de DP sont moins précises dans le cas des viscoses mates.

Il serait sans doute préférable, en toute rigueur, d'estimer s à partir des valeurs individuelles trouvées pour les échantillons et d'appliquer un test de Student-Fisher :

$$\text{On aura alors : } s^2 = \frac{\sum (x_{j1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{j2} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$\text{On forme : } s_d = \sqrt{\frac{s^2}{n_1} + \frac{s^2}{n_2}}$$

si $\frac{d}{s_d} \leq t_\alpha$ on admettra l'égalité des DP avec le risque choisi. (t_α est pris dans la table de Student-Fisher pour $(n_1 + n_2 - 2)$ degrés de liberté.

C) - CONTROLE DE L'HOMOGENÉITÉ D'UN LOT DE FIBRANE QUANT A SON D P

On veut contrôler l'homogénéité d'un lot de fibrane viscose composé de p balles. On prélèvera un échantillon moyen de chaque balle ; celui-ci est désensimé (le désensimage de chaque échantillon est individuel) et sur cet échantillon désensimé, cardé et mélangé, on prélève les prises pour la mesure du DP. On obtient le tableau de résultats suivants. On notera que les n mesures de DP faites sur une balle ne sont pas obligatoirement effectuées le même jour ou avec la même solution-mère.

| | | | | | | |
|---------|----------|----------|-------|----------|-------|----------|
| balles | 1 | 2 | | j | | p |
| mesures | x_{11} | x_{12} | | x_{1j} | | x_{1p} |
| | x_{21} | x_{22} | . | . | | . |
| | x_{j1} | . | . | x_{ij} | | . |
| | x_{n1} | . | . | . | | . |
| moyenne | x_{o1} | x_{o2} | . | x_{oj} | | x_{op} |

On aura donc p balles et pour chaque balle n mesures de DP. La moyenne de ces n mesures sera x_{oj} pour la balle j ; la moyenne générale du lot x_{oo}

$N = n \cdot p =$ nombre total de mesures.

On calcule la variance entre colonnes s_b^2 .

$$s_b^2 = \frac{j \sum n (x_{oj} - x_{oo})^2}{p - 1} = \frac{j \sum (nx_{oj} - nx_{oo})^2}{n(p - 1)}$$

Cette dernière expression se prête mieux au calcul.

La variance interne peut se calculer de deux façons :

a) On peut l'estimer à partir de n mesures de DP sur chaque balle.

On aura alors :

$$s_w^2 = \frac{\sum_{ij} (x_{ij} - x_{oj})^2}{N - p}$$

on fait le rapport

$$\frac{s_b^2}{s_w^2} = F \text{ exp.}$$

La table donne le F théor. pour $(p - 1)$ et $(N - p) = (n - 1)p$ degrés de liberté.

$$\text{Si } F \text{ exp.} > F \text{ théor.} \begin{cases} p - 1 \\ (n - 1)p \end{cases}$$

on admet que la dispersion des résultats des différentes balles du lot est plus grande qu'il ne peut être expliqué par la seule dispersion des résultats de la méthode.

REMARQUE :

Dans les deux exemples qui suivent, nous avons 2 mesures de DP par balle, soit a et b . La formule précédente pour s_w^2 peut alors s'écrire :

$$s_w^2 = \frac{1}{p} \sum \left[\left(a - \frac{a+b}{2} \right)^2 + \left(b - \frac{a+b}{2} \right)^2 \right] = \frac{1}{p} \frac{\sum (a - b)^2}{2}$$

b) Nous avons vu que le désensimage et la solution-mère n'interviennent pas dans la variance trouvée. De même la variance d'échantillonnage semble être très petite à côté de la variance de la méthode même.

Dans ce cas, on peut admettre que les n valeurs de DP du tableau I sont n mesures de la même grandeur dans les mêmes conditions. Pour cette hypothèse on peut utiliser s^2 du tableau II comme estimateur de la variance interne avec un nombre de degrés de liberté égal à 38 (46 pour la viscosité mate). Dans ces conditions

$$F \begin{cases} p - 1 \\ 38 \end{cases} \text{ correspond pratiquement à } F \begin{cases} p - 1 \\ \infty \end{cases}$$

On fera donc le rapport

$$\frac{s_b^2}{s^2} = F \text{ exp.}$$

et on compare à F théor. $\begin{cases} p - 1 \\ \infty \end{cases}$ de la table

Si $F \text{ exp.} > F \text{ théor.}$ on pourra de nouveau admettre que le lot n'est pas homogène.

Sans aucun doute, cette méthode est moins rigoureuse que la précédente en raison de l'hypothèse sur la variance d'échantillonnage, Il faudrait en tout cas vérifier l'influence de cette dernière pour chaque type de fabrication. Dans le cas de la viscose brillante que nous avons examinée, il semble bien qu'elle puisse être négligée.

Exemple 1 :

On compare les DP de 9 balles d'un lot de fibrane viscose mate. On mesure les DP suivants :

| N° balle | mesures de DP | moyenne | nx_{oj} |
|----------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 245-234 | 239,5 | 479 |
| 2 | 234-234 | 234 | 468 |
| 3 | 236-241 | 238,5 | 477 |
| 4 | 243-236 | 239,5 | 479 |
| 5 | 241-231 | 236 | 472 |
| 6 | 237-248 | 237,5 | 475 |
| 7 | 247-248 | 247,5 | 495 |
| 8 | 241-232 | 236,5 | 473 |
| 9 | 244-248 | 246 | 492 |

moyenne du lot $x_{oo} = 239,4$ $nx_{oo} = 478,8$
 $p = 9$ $n = 2$

$$\sum_j (nx_{oj} - nx_{oo})^2 = 649,76$$

d'où $s_b^2 = 40,7$

Méthode a

$$s_w^2 = \frac{1}{9} \frac{\sum (a - b)^2}{2} = \frac{196,5}{9} = 21,8$$

$$F \text{ exp.} = \frac{s_b^2}{s_w^2} = 1,9$$

Or : $F \text{ théor.} \begin{cases} \rightarrow 8 \\ \rightarrow 9 \end{cases} = \begin{cases} 3,23 \text{ au risque } 5 \% \\ 5,47 \text{ au risque } 1 \% \end{cases}$

Le lot peut donc être considéré comme homogène ($F \text{ exp.} < F \text{ théor.}$).

Méthode b :

$$s^2 \text{ pour la fibrane mate} = 33,04$$

$$\frac{s_b^2}{s} = 1,23 = F \text{ exp.}$$

Or : $F \text{ théor.} \begin{cases} \rightarrow 8 \\ \rightarrow \infty \end{cases} = \begin{cases} 1,94 \text{ au risque } 5 \% \\ 2,51 \text{ au risque } 1 \% \end{cases}$

Les conclusions sont identiques par les deux méthodes dans ce cas particulier.

Exemple 2 :

On veut comparer les DP de 16 balles d'un lot de fibrane viscose brillante. On mesure les DP suivants :

| N° balle | mesures de DP | moyenne | nx _{oj} |
|----------------|-------------------------|------------------------|------------------|
| 1 | 247-244 | 245,5 | 491 |
| 2 | 257-254 | 255,5 | 511 |
| 3 | 266-259 | 262,5 | 525 |
| 4 | 262-254 | 258 | 516 |
| 5 | 253-248 | 250,5 | 501 |
| 6 | 256-252 | 254 | 508 |
| 7 | 260-254 | 257 | 514 |
| 8 | 254-249 | 251,5 | 503 |
| 9 | 256-256 | 256 | 512 |
| 10 | 253-254 | 253,5 | 507 |
| 11 | 238-230 | 234 | 468 |
| 12 | 255-252 | 253,5 | 507 |
| 13 | 256-258 | 257 | 514 |
| 14 | 258-260 | 259 | 518 |
| 15 | 246-245 | 245,5 | 491 |
| 16 | 251-253 | 252 | 504 |
| moyenne du lot | x _{oo} = 252,5 | nx _{oo} = 505 | |

$$p = 16 \quad n = 2$$

$$\sum_j (nx_{oj} - nx_{oo})^2 = 3736$$

$$s_b^2 = \frac{\sum_j (nx_{oj} - nx_{oo})^2}{n(p-1)} = \frac{3736}{2 \cdot 15} = 124,5$$

Par la méthode a on trouve

$$s_w^2 = \frac{1}{16} \cdot \frac{\sum (a-b)^2}{2} = 10$$

$$\text{D'où } \frac{s_b^2}{s_w^2} = 12,4 = F \text{ exp.}$$

$$F \text{ théor.} \begin{cases} \rightarrow 15 \\ \rightarrow 16 \end{cases} = 3,37 \text{ au risque } 1 \%$$

Donc $F \text{ exp.} > F \text{ théor.}$ Le lot ne peut être considéré comme homogène.

On arriverait à des conclusions analogues par la méthode b ($s^2 = 15,0$ pour la viscosité brillante, $s_b^2 / s^2 = 8,3$, $F \text{ théor.} \begin{cases} \rightarrow 15 = 2 \\ \rightarrow \infty \end{cases}$)

II - MESURE DU GONFLEMENT PONDÉRAL

Pour la préparation de la bourre et le prélèvement de l'échantillon, nous avons opéré exactement comme pour le DP. La mesure du gonflement pondéral n'est pas, en principe, un contrôle destructif. En pratique, nous séchons la viscosité gonflée à 115° pendant 12 à 18 heures et ce traitement a de fortes chances d'entraîner des modifications structurales de la matière, de sorte qu'une deuxième mesure de gonflement n'est pas possible sur le même échantillon. Chaque mesure de gonflement correspond donc à une prise d'échantillon.

TABLEAU IV

| 87 E/Y, 6/2,5 brillante | | | | 110 E/Y, 6/2,5 mate | | | |
|-------------------------|-------------------|-----------------------------|---------|---------------------|-------------------|--|---------|
| Désensimage | Date de la mesure | Gonflement | Moyenne | Désensimage | Date de la mesure | Gonflement | Moyenne |
| a | 21. 12.55 | 71,5-71,4-71,5 71,4 | 71,45 | | 11. 6.56 | 82,2-81,7-80,6 80,8-81,4-82 | 81,4 |
| | 6. 1.56 | 72,1-72,2 | 72,15 | | 16. 6.56 | 80,6 | 80,6 |
| b | 12. 1.56 | 72,4-71,7 | 72,05 | a | 20. 6.56 | 80,0-82,1-81,6 81,6-82,8-82,3 80,8-81,5-79,8 | 81,4 |
| | 24. 1.56 | 72,1-71,1-71,6 71,6 | 71,6 | | 24. 6.56 | 83,7-82,7-82,9 82,4-82,3-81,5 81,7-81,5 | 82,3 |
| | 30. 1.56 | 71,1-71,6-71 72,4 | 71,5 | b | 26. 6.56 | 82,7-82,5-83,7 82,5-82,6-82,7 82,6 | 82,7 |
| | 8. 2.56 | 72,4-71,8 | 72,1 | | 27. 6.56 | 82,1-82,4-81,5 82,5-81,8-79,7 82,2-82,1-80,2 81,8-79,9-80,6 82,3-80,9-82,4 81,7 | 81,5 |
| c | 13. 3.56 | 72,2-71,5-70,7 70,7 | 71,3 | c | 29. 8.56 | 82,6-82,2-81 80 - 81,3 -81,5 | 81,4 |
| | 14. 3.56 | 72,2-70,8-72,3 72,6-71,0 | 71,8 | | 18. 9.56 | 81,8-81,6-81,3 81,4-81,3-80,3 81,5-82,6 | 81,5 |
| | 14. 3.56 | 70,8-71,3-71,3 70,8 | 71,05 | | | | |
| | 14. 3.56 | 71,6-71,8-72 | 71,8 | | | | |
| Moyenne : 71,60 | | | | Moyenne : 81,67 | | | |

Le gonflement a été mesuré d'après la méthode proposée par C. Ruckstuhl et G. Dürig (Bull. I. T. F., 1952, 33, Juin, p. 10) dont nous rappelons brièvement le principe.

Environ 0,5 g de fibre sont trempés pendant 1 heure dans 100 cm³ d'eau distillée à la température ambiante. Puis, elles sont centrifugées pendant 15 minutes en tube fermé (force de 1000 g environ) et pesées à l'état humide en pèse-filtre. Une seconde pesée à l'état sec a lieu après un séchage de 12 à 18 heures à 115° C.

Le tableau IV résume les résultats obtenus. Les mesures ont été volontairement effectuées à des dates assez éloignées pour se placer dans des conditions identiques à celles que l'on rencontre souvent dans la pratique pour la comparaison de divers échantillons.

Comme pour le DP nous avons comparé les moyennes obtenues à des jours différents et pour des désensimages séparés (mais identiques par leur mode

opérateur). La comparaison par le test de Student-Fisher montre qu'il n'y a aucune différence significative entre les différentes moyennes. On peut donc admettre que ni le désensimage, ni la date de la mesure n'ont une influence significative sur la mesure du gonflement.

Le tableau V résume les différents éléments servant au calcul de la variance, de l'écart-type et du coefficient de variation.

TABLEAU V

| | <u>87 E/Y, brillante</u> | <u>110 E/Y, mate</u> |
|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| \bar{x} | 71,60 | 81,71 |
| x' | 72 | 81 |
| n | 38 | 61 |
| $\sum_1^n (x_i - x')^2$ | 17,87 | 81,67 |
| $n (\bar{x} - x')^2$ | 6,08 | 30,75 |
| <hr/> | | |
| variance s^2 | 0,3132 | 0,8347 |
| écart-type s | 0,559 | 0,913 |
| coefficient de variation | 0,78 % | 1,13 % |

La moyenne μ se trouve avec une probabilité $(1 - \alpha)$ dans l'intervalle donné par la formule :

$$\lim \mu = \bar{x} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

n = nombre de mesures
 t_{α} = 1,96 (au risque 5 %)
 t_{α} = 2,32 (au risque 1 %)

Le tableau VI résume ces différentes marges d'erreur pour les deux risques les plus courants et pour différents nombres de mesures.

TABLEAU VI

| | | viscose brillante | | | viscose mate | | |
|--|------------|-------------------|------|------|--------------|------|------|
| Nombre d'essais | | 2 | 3 | 4 | 2 | 3 | 4 |
| $\pm \frac{t_{\alpha} \sigma}{\sqrt{n}}$ intervalle de confiance | risque 5 % | 0.77 | 0.63 | 0.55 | 1.27 | 1.04 | 0.9 |
| | risque 1 % | 0.92 | 0.75 | 0.65 | 1.50 | 1.23 | 1.06 |

A) - APPRÉCIATION D'UNE DIFFÉRENCE ENTRE LES MOYENNES DE DEUX ÉCHANTILLONS

La mesure du gonflement pondéral comporte un certain nombre d'erreurs expérimentales qu'il est beaucoup plus difficile d'évaluer que ce n'était le cas pour le DP. Pour ces raisons, nous ne pouvons estimer la part prise par la variance d'échantillonnage et celle de la méthode même de mesure dans la

variance trouvée du tableau V. Il serait sans doute arbitraire de considérer la variance d'échantillonnage comme négligeable pour la seule raison qu'elle semble l'être dans le cas du DP.

Pour ces raisons, il est donc préférable d'estimer la variance sur les mesures des deux échantillons à tester et de comparer les moyennes obtenues par un test de Student-Fisher. On emploiera la méthode telle qu'elle est décrite dans le paragraphe IBb.

B) - CONTROLE DE L'HOMOGENÉITÉ D'UN LOT DE FIBRANE QUANT A SON GONFLEMENT

La même remarque que pour la comparaison de deux échantillons est valable ici.

On fera donc le rapport $\frac{s_b^2}{s_w^2}$, où la variance interne est estimée à partir de n mesures de gonflement fait sur les différentes balles du lot (méthode a du paragraphe I C).

CONCLUSIONS

La présente étude a permis de définir de façon plus précise que jusqu'à présent, l'erreur faite dans la mesure d'un DP dans la cupriéthylènediamine et dans la mesure du gonflement pondéral de fibrane viscosse.

L'interprétation statistique des résultats, surtout en ce qui concerne la vérification de l'homogénéité d'un lot de viscosse, permet de préciser si les différences trouvées entre différentes balles d'un lot sont dues aux erreurs de la méthode ou à la variation des caractéristiques de la matière.

Nous pensons que par ce calcul le jugement de l'homogénéité d'un lot sera facilité et normalisé, ce qui rend cette méthode supérieure à l'interprétation empirique des résultats utilisés jusqu'à présent.

Remerciements :

Nous adressons nos plus vifs remerciements au CENTRE DE FORMATION DES INGENIEURS ET CADRES AUX APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE LA STATISTIQUE pour l'intérêt qu'il a pris à ce travail.