



## Influence du gel sur les propriétés des polychloroprènes

Françoise Cochet<sup>a,1</sup>, Solweig Vitry<sup>a,\*</sup>, Jean-Yves Cavaille<sup>b</sup>, Alain Guyot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CNRS-LCPP, CPE-Lyon, BP 2077, 69616 Villeurbanne, France

<sup>b</sup> GEMPPM, INSA-Lyon, 69100 Villeurbanne, France

Reçu le 19 mai 2004 ; accepté après révision le 22 novembre 2004

Disponible sur Internet le 21 janvier 2005

Présenté par Jacques Villain

---

### Résumé

On étudie l'influence du taux de gel sur le développement de la cristallinité ainsi que sur les propriétés mécaniques des films obtenus par coalescence de deux latexes de polychloroprène contenant respectivement 0 et 85 % de gel. Les techniques utilisées sont la calorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X, la diffusion centrale des rayons X, et l'analyse mécanique dynamique (DMA). On observe que le gel provoque un retard à la cristallisation, et une forte diminution du module mécanique. **Pour citer cet article :** *F. Cochet et al., C. R. Physique 6 (2005).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Effect of the gel contents on the properties of Polychloroprene.** The effects of the gel content of polychloroprene films from latex coalescence on the development of crystallinity and on the dynamic mechanical properties has been studied. The experimental techniques were differential scanning calorimetry (DSC), X Rays diffraction and small angle diffusion, and finally Dynamic Mechanical analysis (DMA). The results show that the gel causes a retardation of the crystallinity development and a strong decrease of the mechanical modulus. **To cite this article:** *F. Cochet et al., C. R. Physique 6 (2005).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* Polychloroprène ; Gel ; Cristallinité ; Propriétés mécaniques dynamiques

*Keywords :* Polychloroprene; Gel; Crystallinity; Dynamic mechanical properties

---

### 1. Introduction

Le polychloroprène est un produit essentiellement industriel qui a fait l'objet de nombreux brevets, mais de relativement peu de mémoires dans la bibliographie scientifique. Dans la pratique industrielle, on évite autant que possible la formation de gel, en stoppant la polymérisation à environ 70 % de conversion, car il est connu que la présence de gel modifie les propriétés d'usage, telles que l'adhésivité, dans un sens défavorable. Toutefois cet aspect n'a jamais été quantifié dans la littérature de brevets, ni dans aucun mémoire scientifique. Nous présentons ici une analyse de l'effet du gel sur le développement de la cristallinité

---

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [vitry@lcpp.cpe.fr](mailto:vitry@lcpp.cpe.fr) (S. Vitry).

<sup>1</sup> Adresse actuelle : Atofina, CRD Est, 54501 Saint Avold, France.

d'une part, et des propriétés mécaniques dynamiques d'autre part, en comparant deux produits préparés en site industriel et qui comportent respectivement 0 et 85 % de gel insoluble dans le toluène.

## 2. Techniques expérimentales

### 2.1. Calorimétrie différentielle (DSC)

Environ 10 mg de produit (latex filmifié à 60 °C et 90 % d'humidité) sont placés dans un appareil Metler Toledo DSC 30 préalablement étalonné. L'échantillon est refroidi à –80 °C à la vitesse de 15 à 20 °C/min. L'intervalle de température étudié varie de –80 °C à 80 °C. La vitesse de montée en température est fixée à 5 °C/min. La ligne de base est tracée en l'absence d'échantillon.

### 2.2. Diffraction des rayons X

Pour le suivi des cinétiques de cristallisation, les diffractogrammes sont enregistrés par pas de 0,05°. Le domaine angulaire est divisé en 5 domaines étudiés séparément (3–17°, 17–24°, 24–34,5°, 34,5–45° et 45–100°), pour une plus grande précision. Les taux de cristallinité  $\chi$  sont mesurés en appliquant la loi de Bragg à la raie la plus intense ( $2\theta = 20,3^\circ$ ). Par ailleurs, on obtient l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines  $L_c$  par la relation :

$$L_c = 0,9\lambda / [\delta(2\theta) \cos \theta],$$

ou :  $L_c$  est l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines selon une direction perpendiculaire au plan de diffraction  $d_{hkl}$  ;  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident, soit pour la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre :  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$  ;  $\delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur de la raie située à l'angle  $2\theta$ , exprimée en radians.

### 2.3. Diffusion centrale des rayons X

La diffusion des rayons X aux petits angles est utilisée pour mesurer la longue période correspondant à la distance qui sépare deux lamelles cristallines.

### 2.4. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques des films de latex L705 est réalisée sur un picopendule. Cet appareil permet d'imposer aux matériaux de très petites contraintes et donc de rester dans le domaine de la déformation réversible linéaire. La fréquence de sollicitation est fixée à 0,3 Hz.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Développement de la cristallisation

Le polychloroprène est un élastomère susceptible de cristalliser sous contrainte mécanique, ou, plus simplement, par vieillissement au dessus de sa température de transition vitreuse. Trois techniques d'étude ont été mises en oeuvre pour analyser la cristallinité (taux de cristallinité, vitesse de cristallisation) : la diffraction des rayons X, la calorimétrie différentielle et la diffusion des rayons X aux petits angles.

A partir des diagrammes de Bragg, il est possible de mesurer le taux de cristallinité  $\chi_c$  de l'échantillon. La Fig. 1 donne les diagrammes comparées des deux produits avec et sans gel, après 48 heures de vieillissement.

L'influence des nœuds de réticulation se traduit non seulement par un net ralentissement de la vitesse de cristallisation, mais également par une diminution du taux de cristallinité final. Si l'on considère la valeur à 48 h comme le maximum de cristallisation, le temps de demi-cristallisation nécessaire à l'obtention de 50 % de la valeur finale de  $\chi_c$  est égal à 7 h pour le L705 sans gel, et à 17 h pour le latex à 85 % de gel. Après 2 jours de vieillissement, le taux de cristallinité pondéral déterminé par diffraction des rayons X est égal à 11,8 % dans le cas du L705 sans gel et à seulement 8,3 % dans le cas du L705 à 85 % de gel. Il est connu qu'il existe une corrélation entre la croissance des germes cristallins et l'aptitude des chaînes à diffuser, c'est-à-dire leur mobilité moléculaire [1]. En présence de nœuds de réticulation chimiques, la diffusion des macromolécules se trouve freinée et avec elle leur aptitude à s'organiser à grande échelle en zones cristallines. Ceci se traduit à la fois par un retard à la cristallisation et une diminution du taux de cristallinité final.

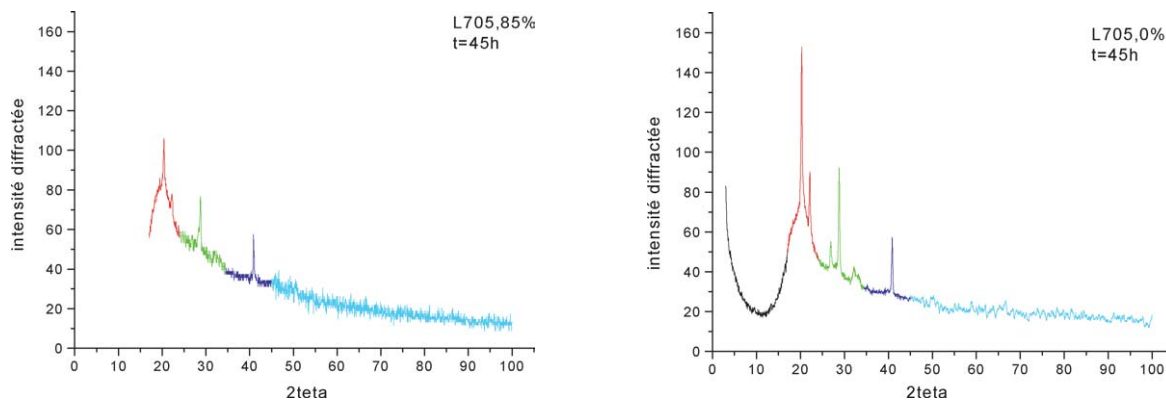


Fig. 1. Diagrammes de Bragg de deux latex L705, l'un exempt de gel, l'autre présentant 85 % de gel, après 45 heures de vieillissement.

En mesurant la largeur à mi-hauteur de la raie cristalline la plus intense, on a accès, à l'épaisseur des cristallites. On obtient, pour les deux films de L705 vieillis 12 semaines à température ambiante :

$$\text{L705 sans gel : } L_c = 25 \text{ \AA}, \quad \text{L705 à 85 \% de gel : } L_c = 15 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs montrent que la présence de nœuds de réticulation constitue une gêne à la croissance des lamelles cristallines dans l'espace. Ce résultat rejoint la relation entre l'épaisseur des lamelles cristallines et la masse critique entre deux nœuds d'enchevêtrement [1], qui définit les enchevêtrements comme autant de limites à la croissance des zones cristallines dans l'espace. Une autre manière d'obtenir cette épaisseur, consiste à utiliser la diffusion des rayons X aux petits angles, qui permet de mesurer la longue période, distance séparant deux lamelles cristallines, qui a pu être calculée après 7 semaines de vieillissement des films :

$$\text{L705 sans gel : } L_p = L_a + L_c = 210 \text{ \AA}, \quad \text{L705 à 85 \% de gel : } L_p = 160 \text{ \AA}.$$

Connaissant le taux de cristallinité absolu des deux échantillons déterminé par diffraction des rayons X, il est possible de calculer l'épaisseur des lamelles cristallines. Par cette méthode, l'épaisseur des lamelles cristallines est estimée à 23 Å pour le L705 sans gel et à 13 Å pour le L705 à 85 %. Ces valeurs rejoignent les valeurs obtenues par diffraction des rayons X aux grands angles et confirment que la présence de nœuds de réticulation constitue une gêne à la croissance des cristallites.

Le profil des pics obtenus en diffraction des rayons X apporte des informations sur la géométrie des cristallites. Les pics du L705 sans gel sont grands et fins et témoignent de la présence de gros cristaux, homogènes en taille. Au contraire, les pics du L705 à 85 % de gel s'étalent à leur base. Cela indique la superposition d'un grand pic fin et d'un petit pic large, correspondant à la croissance de 2 populations de cristaux, les uns étant gros (grand pic fin), les autres plus petits (petit pic large). Nous avons vu que les nœuds de réticulation représentent une gêne à la croissance des germes. Le profil des pics obtenus en diffraction des rayons X montre que cette gêne se répercute sur la géométrie finale des cristaux et se traduit par la formation de cristaux non homogènes en taille.

La calorimétrie différentielle, dont le résultat est illustré par la Fig. 2, a permis de confirmer la cinétique de cristallisation du L705 sans gel et l'écart entre les deux polymères en terme de taux de cristallinité final (déterminé après 9 jours de vieillissement) :

$$\text{L705 sans gel } \chi_c = 16,2\% \quad \text{L705 à 85 \% de gel } \chi_c = 12,4\%.$$

Conformément aux résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous constatons que la présence de 85 % de gel induit une diminution du taux de cristallinité final de l'ordre de 25 %. La variation de la capacité calorifique à la transition vitreuse confirme l'influence de la présence de gel sur le taux de cristallinité final. On trouve en effet  $\Delta C_p = 0,21 \text{ J/g K}$  pour le L705 sans gel et  $\Delta C_p = 0,29 \text{ J/g K}$  pour le L705 à 85 % de gel. Ceci confirme un taux de cristallinité plus faible dans le cas du polymère gélifié, la variation de la capacité calorifique à la transition vitreuse étant d'autant plus marquée que la proportion de phase amorphe est levée [2].

### 3.2. Propriétés mécaniques dynamiques

La spectrométrie mécanique en torsion permet d'évaluer le module de cisaillement d'un matériau. A l'état vitreux et pour une température éloignée de la transition vitreuse, seules interviennent les relaxations associées à des mouvements localisés du squelette carboné. Ces relaxations correspondent à la mise en mouvement d'un nombre limité d'unités monomère (6 à 8)

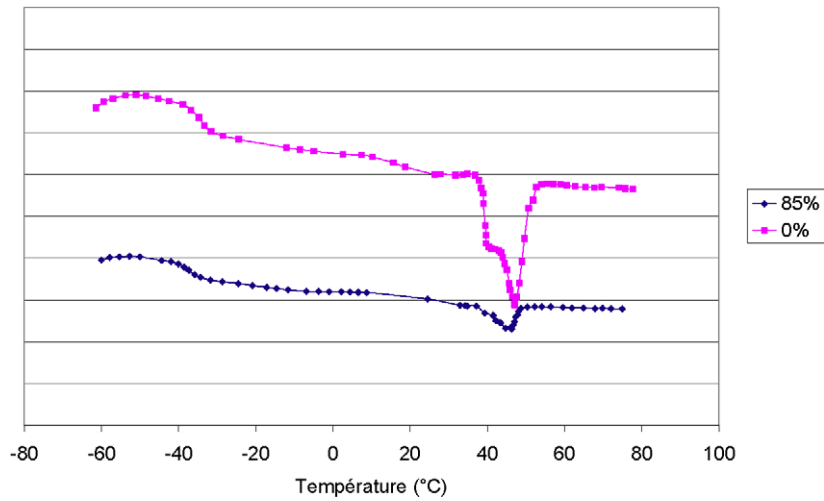


Fig. 2. Diagrammes DSC des deux polychloroprènes après 9 jours de vieillissement.

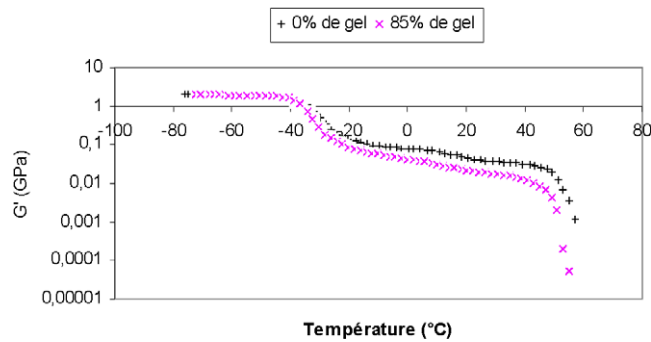


Fig. 3. Propriétés mécaniques de films de polychloroprène avec ou sans gel (mesurés en conditions isochrones à 0,3 Hz).

et il est par conséquent admis que la valeur du module au plateau vitreux est indépendante de la topologie du polymère [3], c'est-à-dire de la présence de nœuds physiques ou chimiques entre les chaînes. Pour cette raison, il est possible de recaler les courbes d'évolution du module, obtenues pour chacun des deux latex, sur une même valeur de module au plateau vitreux. Ceci permet l'étude comparative du comportement mécanique des matériaux vieillis. La Fig. 3 montre que le module de cisaillement du polymère sans gel est deux fois supérieur à celui du polymère à 85 % de gel :

$$L705 \text{ sans gel} : G'_{25^\circ\text{C}} = 40 \text{ Mpa}, \quad L705 \text{ à } 85\% \text{ de gel} : G'_{25^\circ\text{C}} = 19 \text{ Mpa}.$$

Il est connu que la présence de nœuds physiques (zones cristallines, enchevêtrements) ou chimiques (réseau) diminue la mobilité moléculaire des chaînes polymère [4]. Ceci a pour effet d'augmenter la valeur du module au plateau caoutchoutique, d'autant plus que la densité de réticulation est élevée.

La mise en évidence d'un module de cisaillement deux fois plus faible en présence de 85 % de gel rejoint la précédente conclusion, relative à l'influence du gel sur les propriétés cristallines. Dans le latex à 85 % de gel, la présence de nœuds de réticulation chimique ne suffit pas à combler la diminution du nombre de nœuds physiques que représentent les zones cristallines. La densité de réticulation est alors globalement plus faible, ce qui se traduit par une diminution très nette du module de cisaillement au plateau caoutchoutique. Cette observation s'accorde avec l'hypothèse d'un nombre de nœuds de réticulation chimique plutôt faible, corrélé à la mise en évidence de l'écoulement du polymère, théoriquement impossible dans le cas d'un matériau réticulé.

Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques du matériau, une série de mesures de spectrométrie mécanique est réalisée en isotherme à 25 °C sur des échantillons fondus à 60 °C, trempés à température ambiante puis vieillis pendant un temps donné. La présence de 85 % de gel induit un net retard dans le développement des propriétés mécaniques. Le temps de vieillissement nécessaire à l'obtention de 50 % de la valeur du module à 48 h est plus de 4 fois supérieur à celui d'un latex sans gel. La

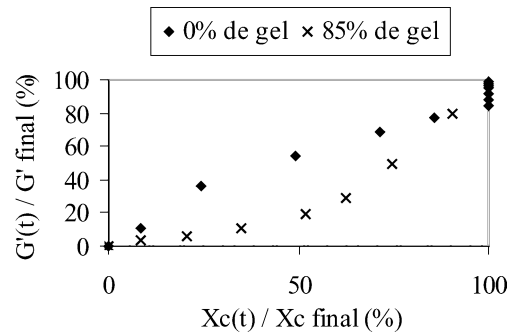


Fig. 4. Corrélation entre les propriétés mécaniques et les propriétés cristallines de latex polychloroprène comportant ou non du gel (mesures en conditions isochrones à 0,3 Hz).

confrontation des propriétés mécaniques et cristallines est à ce titre intéressante. Les termes de cette confrontation sont illustrés par la Fig. 4.

Selon que le matériau contient ou non du gel, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des propriétés cristallines est très différente. En l'absence de gel, l'effet de renfort de la phase cristalline se manifeste immédiatement après le début de la cristallisation, par une augmentation du module de cisaillement. En présence d'un taux de gel important, la cinétique d'évolution du module de cisaillement en fonction du taux de cristallinité est considérablement ralentie. On peut alors supposer que le temps nécessaire à la germination des cristallites ainsi qu'à leur croissance est plus long qu'en l'absence de gel, ce qui retarde l'effet de renfort et se traduit par un décalage de l'évolution des propriétés mécaniques.

#### 4. Conclusion

La présence de 85 % de gel, caractérisé par une distance internodale moyenne de 6100 unités monomère, est à l'origine d'un ralentissement de la cinétique de développement des propriétés mécaniques du polychloroprène. En terme de propriétés finales, les liens intermoléculaires réduisent de façon significative le module de cisaillement à température ambiante. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, la contribution du gel aux propriétés mécaniques est négative et liée au développement ralenti des propriétés cristallines du matériau.

#### Remerciements

L'aide financière de la région Rhone-Alpes a été appréciée. Les auteurs tiennent aussi à remercier Pascal Periat pour sa participation et l'interprétation des résultats.

#### Références

- [1] R.A. Weiss, S.R. Turner, R.D. Lundberg, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 53 (1985) 525.
- [2] C. Oudet, *Polymères, Structure et Propriétés, Introduction*, Masson, Paris, 1993, pp. 4–66.
- [3] J.-M. Dorlot, J.-P. Bailon, J. Masounave, *Des Matériaux*, l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada, 1986.
- [4] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.