

ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DE MELANGES DIPHASIQUES DE POLYETHYLENE BASSE DENSITE ET DE POLYSTYRENE ATACTIQUE

M. BAÏTOUL, H. SAINT-GUIRONS, P. XANS et PH. MONGE

Laboratoire de Thermodynamique, Institut Universitaire de Recherche Scientifique,
Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 Pau, France

(Reçu le 28 avril 1981)

Résumé—L'étude par analyse thermique différentielle de mélanges diphasiques de polyéthylène basse densité et de polystyrène montre que les conditions de réalisation de ces mélanges influent sur le comportement à la cristallisation. Un pic de cristallisation secondaire, qui peut être très important, apparaît à une température voisine de 71° pour des mélanges à faible teneur en polyéthylène. La forme générale des thermogrammes dépend du type de mélangeur utilisé et de l'histoire thermomécanique des échantillons. L'influence des agents d'interface est également notée.

INTRODUCTION

A partir de thermogrammes obtenus par Analyse Thermique Différentielle, est-il possible d'obtenir des informations sur l'état de la dispersion de la phase polyéthylène dans le mélange? La réponse à cette question présente un intérêt certain puisque l'on sait que les propriétés du produit dépendent fortement de la morphologie, celle-ci étant largement influencée par les conditions de préparation.

ECHANTILLONS ETUDIES

Les échantillons que nous avons utilisés sont constitués de polyéthylène basse densité (1040 FN 24, $\bar{M}_w = 66.600$, $\bar{M}_n = 15.000$, $P = 4,4$) de polystyrène atactique (126 C, $\bar{M}_w = 223.000$, $\bar{M}_n = 102.600$, $P = 2,17$), l'agent d'interface, lorsqu'il est ajouté, étant du Kraton G (copolymère PS (30%) Butadiène hydrogéné (70%)). Les mélanges ont été réalisés à partir de divers appareillages: une extrudeuse "Werner" à double vis interpénétrées; une extrudeuse "Kaufman" monovis, un malaxeur "Brabender".

Certains échantillons extrudés subissent un refroidissement rapide à la sortie de la filière, la structure est alors figée; ces échantillons sont appelés "jonc froid" (les granulés appartiennent à cette catégorie) par opposition à ceux qui refroidissent et relaxent lentement appelés "jonc chaud". Les produits obtenus à partir du malaxeur sont soit pressés, soit non pressés. L'expérimentation porte sur 45 types d'échantillons étudiés quelques jours après leur préparation.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé l'Analyse Thermique Différentielle parce que cette technique permet une expérimentation sur des échantillons de volume conséquent (de l'ordre de 60 mm³) et ainsi d'obtenir un signal assez important pour des transformations de faible intensité.

Les échantillons placés à l'état solide dans la cellule de mesure sont partiellement fondus afin de permettre l'introduction de la soudure du couple thermo-électrique, puis portés à 120°, soit 5° au-dessus de la température de fin de fusion, avant d'être étudiés au refroidissement à une vitesse de -2°/mn environ.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Etude de mélanges PE/PS de différentes concentrations

Nous rapportons ici une série de résultats sur des mélanges de PE/PS obtenus à partir du malaxeur Brabender. Les échantillons sont utilisés bruts sans opération mécanique ultérieure (échantillons non pressés). Nous avons étudié une série de neuf échantillons à proportion variant, de 10 en 10%, de 10 à 90% de PS dans le mélange.

On constate pour des concentrations allant jusqu'à 40% de PS une cristallisation comparable à celle observée pour du polyéthylène pur en gros volume, c'est-à-dire: un premier pic exothermique dont le sommet se situe à $101 \pm 0,5^\circ$ puis un deuxième pic exothermique, beaucoup plus faible que le précédent, dont le sommet se situe à $64 \pm 0,5^\circ$ et qui s'étend de 72,5 à 52° (Fig. 1).

Pour des concentrations allant de 40 à 90% de PS, on observe des modifications importantes du comportement à la cristallisation de la phase PE: un troisième pic exothermique apparaît à une température voisine de 72° tandis que le pic à température inférieure diminue d'amplitude et voit la température de son maximum passer progressivement de 64° à 57°. Quelle que soit la teneur en PS, les positions du pic à 72° et du pic à 101° restent inchangées (Fig. 2).

Sur la Fig. 3, nous rapportons schématiquement l'ensemble des résultats obtenus pour cette série de mesures, ainsi que ceux relatifs au PE et au PS purs. En abscisses figurent les concentrations en pourcentage de PS, en ordonnées la position des maxima des pics avec leur étendue en température.

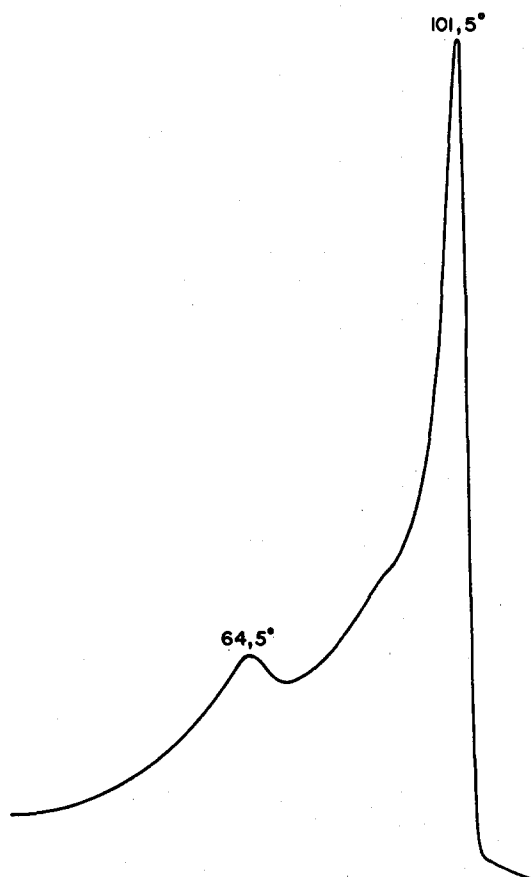


Fig. 1. Thermogramme relatif à un mélange PE 80/PS 20 (malaxeur Brabender).

Etude de mélanges PE 20/PS 80 obtenus à l'aide de trois dispositifs: Kaufman, Werner, Brabender

Sur la Fig. 4 nous avons reporté des thermogrammes relatifs à des granulés obtenus à l'aide des

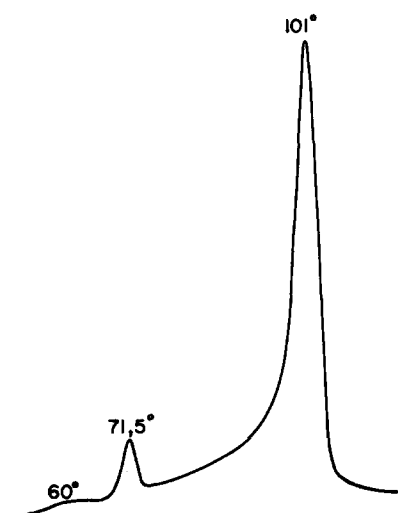


Fig. 2. Thermogramme relatif à un mélange PE 20/PS 80 (malaxeur Brabender).

dispositifs Werner, Kaufman, et pour comparaison, à un échantillon obtenu à l'aide du Brabender.

On constate sur le mélange obtenu au Werner que le pic de cristallisation à $71 \pm 1^\circ$ est très important et qu'il existe également une cristallisation pratiquement continue entre les deux pics. Le dernier pic a pratiquement disparu. Pour le mélange obtenu à l'extrudeuse Kaufman, le pic à 72° n'apparaît pratiquement pas. Par comparaison avec les résultats sur le mélange obtenu au Brabender, la cinétique de cristallisation est plus lente après le premier pic, le retour à la ligne de base s'effectuant beaucoup plus tard.

Ces observations amènent à conclure que le mode de réalisation des échantillons influe sur la réponse observée lors de la cristallisation. Les conditions d'écoulement, différentes dans les deux types d'extrudeuses, peuvent expliquer les différences observées.

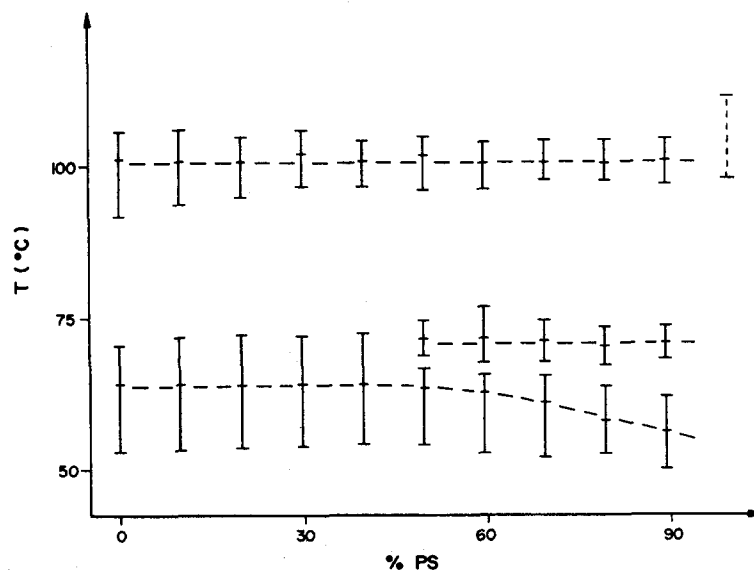


Fig. 3. Températures de cristallisation (début, sommet, et fin du pic) en fonction du pourcentage massique de PS dans les mélanges PE/PS (malaxeur Brabender). \perp PS pur: vitrification.

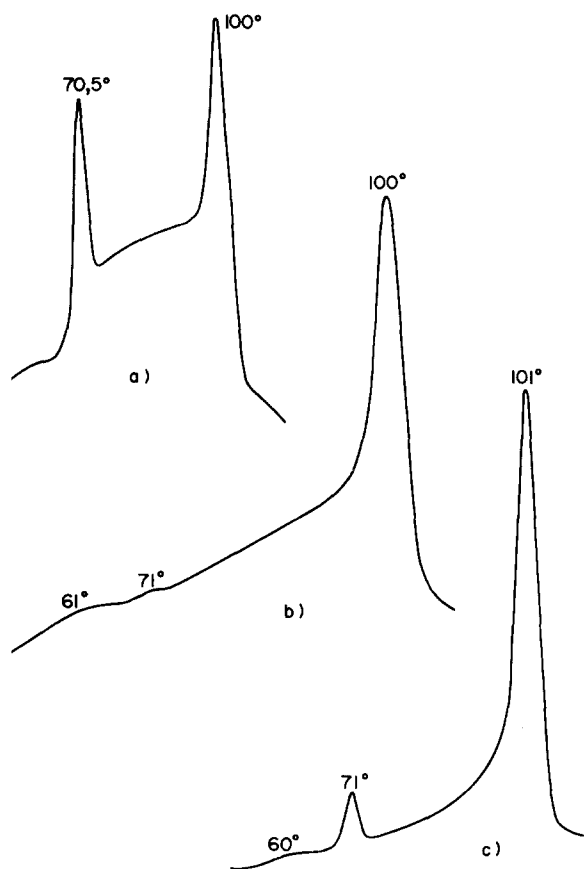


Fig. 4. Thermogrammes relatifs à des mélanges PE 20/PS 80 (granulés). (a) Extrudeuse Werner; (b) extrudeuse Kaufman; (c) malaxeur Brabender.

Il doit être donc possible d'observer des différences dans un même granulé: en effet, la partie centrale de l'écoulement n'a subi qu'un faible cisaillement par rapport aux bords du jonc extrudé. Nous avons donc réalisé dans un même granulé des prélèvements de la partie périphérique (bord) et de la partie centrale (centre).

Sur les figures suivantes nous avons reporté les résultats obtenus avec les échantillons Werner (Fig. 5) et Kaufman (Fig. 6) dans chaque cas pour le bord, le centre, et l'ensemble du granulé. Pour les échantillons Werner on constate que le pic à 72° a très nettement diminué dans le centre du jonc, le granulé entier ayant un comportement se rapprochant beaucoup de celui de la partie périphérique du jonc. Les échantillons Kaufman présentant très peu de différences entre eux, ces différences sont peu significatives.

Les granulés étudiés ci-dessus ont été obtenus à partir d'un refroidissement rapide de l'extrudat. La structure du jonc a été figée à la sortie de la filière par refroidissement de l'eau. Des observations au microscope à balayage montrent que les morphologies des extrudats sont très différentes suivant que la structure ait été figée par refroidissement rapide (structure filamentaire où les deux phases sont imbriquées) ou qu'il y ait eu refroidissement lent à l'air (structure en glomérules sphériques de PE dans la phase continue de PS).

Nous avons alors étudié des échantillons de "joncs chauds", c'est-à-dire lentement refroidis, par comparaison avec les échantillons décrits précédemment "joncs froids". Comme il apparaissait des différences entre bord et centre d'un jonc, la comparaison porte sur ces divers cas.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1. Nous indiquons la position en température des pics exothermiques ainsi que l'importance relative de ceux-ci par la mesure des aires sous chaque pic (l'aire totale n'est pas égale à 100% car l'aire entre les pics ne figure pas).

Lorsqu'on compare des parties identiques de "jonc chaud" et de "jonc froid" obtenus à partir d'une même extrudeuse, on constate une différence uniquement dans l'importance relative des deux pics observés sur les échantillons prélevés sur les bords des joncs obtenus à l'extrudeuse Werner.

Il semble également que d'autres effets thermomécaniques puissent influencer sur l'importance relative des divers pics sans toutefois modifier de façon sensible leur position en température. Ainsi la compression d'échantillons PE 20/PS 80 obtenus au Brabender augmente l'importance du pic à 61°.

Influence d'agents d'interface

Nous avons étudiée, l'influence d'un agent d'interface sur des échantillons de différentes concentrations

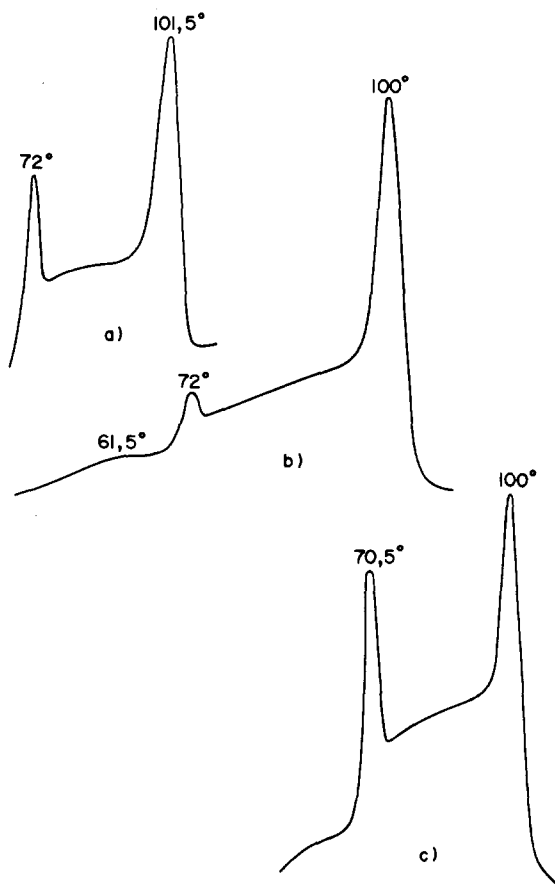


Fig. 5. Thermogrammes relatifs à des mélanges PE 20/PS 80 (extrudeuse Werner). (a) Jonc froid: bord; (b) jonc froid: centre; (c) granulés.

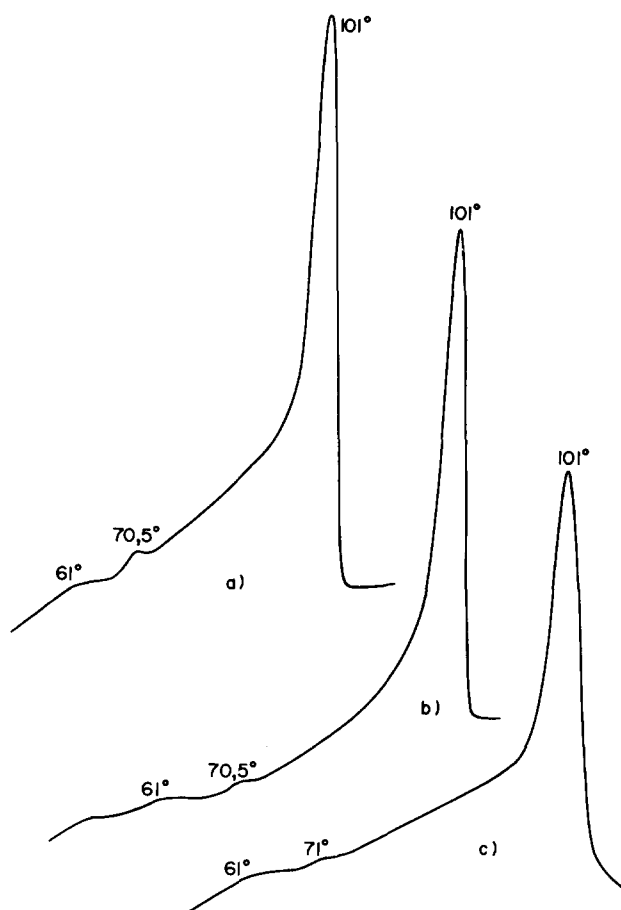


Fig. 6. Thermogrammes relatifs à des mélanges PE 20/PS 80 (extrudeuse Kaufman). (a) Jonc froid: bord; (b) jonc froid: centre; (c) granulés.

obtenus à l'aide d'un malaxeur Brabender et contenant des teneurs variables en agent d'interface.

Les résultats concernant les différents produits sont rapportés dans le Tableau 2. On constate que l'influence de l'agent d'interface se manifeste essentiellement pour des mélanges riches en PS et se caractérise par un affaiblissement très net des pics secondaires

(parfois même par la disparition du pic précédemment obtenu à 72°). Il est toutefois difficile de conclure de façon sûre car les divers échantillons étudiés ici ont subi des histoires thermiques et mécaniques différentes.

Nous avons également étudié deux mélanges réalisés à l'extrudeuse Werner contenant la même

Tableau 1. Mélanges PE 20/PS 80

Werner	<i>Bord</i>	<i>Centre</i>	
	1. Pic: Maxi 101 (57%)	101 (48%)	
"Jonc chaud"	2. Pic: Maxi 72 (8%)	72 (6%)	
Werner	<i>Bord</i>	<i>Centre</i>	<i>Granules</i>
	101,5 (42%)	100 (47%)	100 (35%)
"Jonc froid"	72 (15%)	72 (7%)	70,5 (18%)
Kaufman	<i>Bord</i>	<i>Centre</i>	
	101	101	
"Jonc chaud"	Pic étalé entre 72 et 52 très faible	Pic étalé entre 72 et 52 très faible	
Kaufman	<i>Bord</i>	<i>Centre</i>	<i>Granules</i>
	101	101	101
"Jonc froid"	Pic étalé entre 72 et 52 très faible	Pic étalé entre 72 et 52 très faible	Pic étalé entre 72 et 52 très faible

Tableau 2

Composition			Cristallisation (sommets)			Comparaison avec les alliages sans agent d'interface
x_{PE} $x_{PE} + x_{PS}$	x_{PS} $x_{PE} + x_{PS}$	x_K $x_K + x_{PE} + x_{PS}$	$T(^{\circ}C)$			
8	92	3,6	100,5	70	61	53,5 } Affaiblissement des pics 2 et 3 avec apparition d'un quatrième pour le second type de mélange
15	85	1	100,5	70	61,5	
15	85	5	101,7	70	62,5	
16	84	7,2	101	70	61	
35	65	14,3	101	71,5	64	
84	16	7,2	102		64,5	Aucun changement
85	15	1	101,7		65	Aucun changement
85	15	5	102		65	Aucun changement
92	8	3,6	102		64,5	Aucun changement

quantité d'agent d'interface (7,2%) mais avec des proportions inversées de PE et de PS: PE 15, PS 77,8, agent 7,2; PE 77,8, PS 15, agent 7,2.

Sur la Fig. 7 nous rapportons les résultats obtenus avec des granulés, des joncs froids (centre et bord) pour l'échantillon PE 15 PS 77,8 agent 7,2. A titre de comparaison nous avons tracé sur le même graphique les courbes correspondant à la Fig. 5 qui se rapportent à des échantillons de concentrations voisines (PE 20 PS 80) mais sans agent.

On peut remarquer que les différences observées entre bord, centre et granulés pour l'échantillon sans agent (courbes en pointillés) n'apparaissent pas pour l'échantillon avec agent. D'autre part on constate un léger abaissement de la température de cristallisation du premier pic.

Les résultats obtenus avec le mélange PE 77,8 PS 15 agent 7,2 sur les granulés, joncs froids (bords et centre) sont représentés sur la Fig. 8. On observe dans ce cas deux pics comme déjà indiqué. Les différences

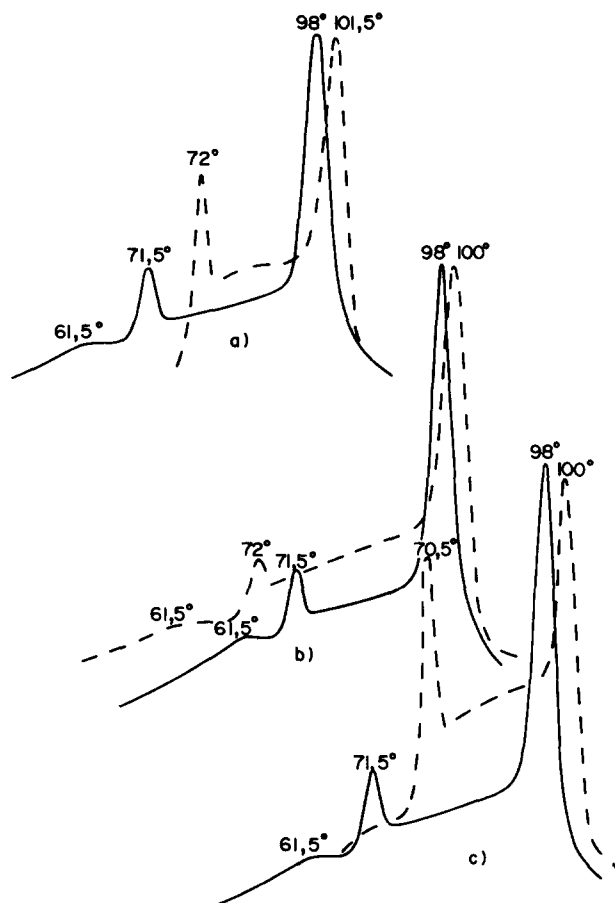


Fig. 7. Thermogrammes relatifs à des mélanges obtenus à l'extrudeuse Werner. ---- PE 20/PS 80; — PE 15/PS 77, 8/Kr 7,2. (a) Jonc froid: bord; (b) jonc froid: centre; (c) granulés.

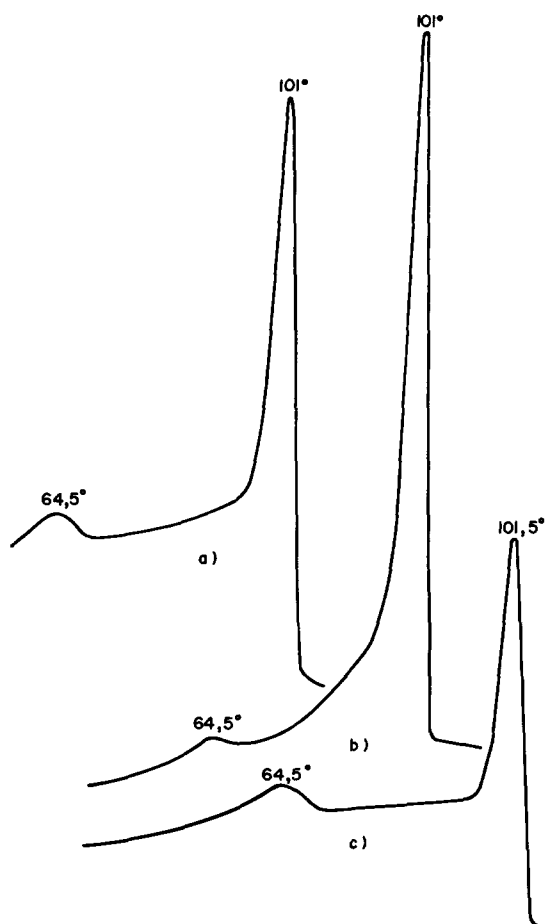


Fig. 8. Thermogrammes relatifs à des mélanges PE 77, 8/PS 15/Kr 7,2 (extrudeuse Werner). (a) Jonc froid: bord; (b) jonc froid: centre; (c) granulés.

entre bord et centre sont ici très marquées par le fait que les cristallisations qui interviennent entre les pics sont très faibles pour le centre du jonc et importantes pour le bord.

INTERPRETATIONS DES RESULTATS

Les résultats décrits ci-dessus montrent la grande complexité du comportement de la cristallisation de mélanges diphasiques dans le cas simple choisi ici où seul l'un des constituants du mélange est susceptible de cristalliser. La région du diagramme en concentration qui paraît présenter le comportement le plus remarquable est la partie à faible teneur en PE. Le pic exothermique que l'on observe dans ce cas aux environs de 72° doit vraisemblablement être attribué à des cristallisations intervenant dans des gouttelettes de PE dispersées. On sait en effet que la rupture de la surfusion se produira à des températures d'autant plus basses que la dimension des gouttelettes sera plus petite [1-7].

La cristallisation est déclenchée par des germes de nucléation présents dans le liquide (nucléation hétérogène) ou par formation spontanée au sein du

liquide de germes critiques (nucléation homogène). On peut admettre que pour des gouttes de petites dimensions la probabilité de présence de germes susceptibles de produire la cristallisation à la température observée en gros volume est très faible, la cristallisation n'interviendra alors que lorsque les germes actifs à 72° seront présents.

Rien n'interdit de penser d'ailleurs que des mesures à plus basses températures avec une plus grande sensibilité ne permettraient pas d'observer d'autres cristallisations. Ce peut être le cas dans une des séries de mesures. Il est à remarquer que la température du pic ne dépend pas de la présence de la phase polystyrène; ce résultat a été trouvé par d'autres chercheurs [7] (indépendance de la concentration).

La présence du pic observé à basse température paraît moins claire. S'agit-il de cristallisation dans les parties du polymère qui n'ont pas été atteintes par la croissance des sphérolites ou dans les zones amorphes interlamellaires? Nous constatons cependant l'influence de la phase polystyrène par l'abaissement progressif de la température du pic qui passe de 64 à 57°.

On observe également, dans le cas d'échantillons "Werner" plus particulièrement, que le retour à la ligne de base après la première cristallisation est très lent, ce qui donne à penser que la cinétique de cristallisation est très fortement ralentie.

Il peut s'agir vraisemblablement d'une diminution de la vitesse de croissance des sphérolites dans les structures filamenteuses observées dans le mélange (principalement dans le jonc froid).

CONCLUSION

Les résultats obtenus sur les divers échantillons décrits ci-dessus indiquent clairement que l'histoire thermo-mécanique influence fortement le comportement à la cristallisation. Ces résultats sont renforcés par des études morphologiques qui montrent également des différences assez nettes entre les divers échantillons. Des études par Analyse Thermique Différentielle très simples à mettre en oeuvre, pourraient donc apporter une contribution à la connaissance de ces mélanges.

Remerciement—Ce travail a été réalisé grâce aux supports financiers de la Société Nationale ELF-Aquitaine et de la Société ATO-Chimie.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. L. Cormia, F. P. Price et D. Turnbull, *J. chem. Phys.* **37**, 1333 (1962).
2. F. Gornick, G. S. Ross et L. J. Frolen, *Polym. Preprints* **7**, 1, 82 (1966).
3. B. Wunderlich et C. M. Cormier, *J. phys. Chem.* **70**, 1844 (1966).
4. F. Gornick et J. D. Hoffman, *Ind. Engng Chem.* **58**, 41 (1966).
5. J. A. Koutsky, A. G. Walton et E. Baer, *J. appl. Phys.* **38**, 1832 (1967).
6. W. M. Barentsen, D. Heikens et P. Piet, *Polymer* **15**, 119 (1974).
7. A. Aref-Azar, J. N. Hay, B. J. Marsden et N. Walker, *J. Polym. Sci.* **18**, 637 (1980).

Abstract—Differential thermal analysis of two-phase polymer blends (low density polyethylene/polystyrene) shows that the way of marking the blend has an effect on the crystallization behavior. A secondary crystallization peak (that may be important) appears around 71° for high PE content. The general shape of the thermograms depends on the way of blending and on the thermomechanical history. The influence of interface agents is also pointed out.