



ETUDE DE MÉLANGES DE POLYÉTHYLÈNE ET DE POLYSTYRÈNE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X ET PAR DENSIMÉTRIE

A. LAHROUNI* et J. ARMAN†

Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels, URA 1494, Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université, 64000 Pau, France

(Reçu le 31 mars 1994; accepté le 20 mai 1994)

Résumé—Une étude a été réalisée sur des mélanges de polyéthylène et de polystyrène de différentes compositions. La détermination du taux de cristallinité a été effectuée à partir de mesures de diffraction de rayons X. D'autre part, les variations de la densité en fonction de la composition des mélanges montrent un écart avec la linéarité qui présente un maximum pour une concentration en PS voisine de 60%. Ce maximum peut être attribué à un maximum du taux de vide dans les échantillons pour cette concentration. Ce résultat est à rapprocher de mesures d'atténuation ultrasonore effectuées précédemment sur les mêmes mélanges.

Abstract—Experiments were performed on polyethylene/polystyrene blends with various compositions. The degree of crystallinity was determined from X-ray diffraction patterns. Furthermore, measurements of density are carried out as a function of blend composition. The difference with a linear variation goes through a maximum for a 60% PS blend. This result is similar to previous ultrasonic measurements performed on these blends. It may be attributed to the presence of voids in the blends.

INTRODUCTION

Dans des travaux antérieurs [1, 2], nous avons étudié des mélanges de polyéthylène et de polystyrène soumis à des ondes ultrasonores. Des mesures de vitesse de propagation et d'atténuation ont été effectuées sur ces mélanges à différentes compositions. Il est apparu que la courbe donnant le coefficient d'atténuation en fonction de la composition du binaire présente un maximum pour une concentration en PS voisine de 60% (Fig. 1). Quant à la courbe donnant les variations de la vitesse, elle présente à cette concentration un minimum correspondant au maximum d'absorption.

Dans le présent travail, nous rapportons les résultats de mesures complémentaires effectuées sur ce même binaire: (1) une étude de la cristallinité par diffraction de rayons X; et (2) une détermination de la densité suivie d'une estimation du taux de vide dans les mélanges.

ETUDE AUX RAYONS X

(1) Généralités

L'examen des polymères aux rayons X permet de différencier:

- un polymère amorphe (PS atactique . . .)
- un polymère semi-cristallin (PE, PP isotactique . . .)
- un polymère cristallin (>98%).

Dans les polymères, il n'y a pas de cristal parfait et la cristallinité partielle doit être considérée comme la juxtaposition de zones amorphes (où les molécules sont disposées en désordre), et de zones cristallines dans lesquelles les chaînes de polymères sont parallèles les unes aux autres.

Dans la matrice amorphe, il n'y a pas d'arrangements moléculaires à grande distance mais des arrangements de segments de chaînes qui ne sont pas suffisants pour créer un ordre cristallin. Quant à la phase cristalline, sa morphologie dépend du mode de cristallisation du polymère: solidification en masse à partir de l'état fondu, cristallisation lente à partir de solutions diluées. La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline et le taux de cristallinité à partir des diagrammes de diffraction.

(2) Conditions opératoires

L'appareillage utilisé pour nos mesures est un diffractomètre Philips PW 1050, équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Il a déjà été décrit [3]. Le schéma de fonctionnement est indiqué sur la Fig. 2. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbé de graphite qui est intercalé entre l'échantillon et le compteur proportionnel
- excitation: le réglage utilisé, donnant de bons résultats pour le tube à anticathode de cuivre est 40 kV, 30 mA
- vitesse de rotation du goniomètre: $2^\circ/\text{min}$
- domaine d'enregistrement: entre $2\theta = 7^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$

*Adresse actuelle: Laboratoire d'Hydrodynamique et d'Aérodynamique expérimentale, Faculté des Sciences, BP S15, Marrakech, Maroc.

†À qui toute correspondance doit être adressée.

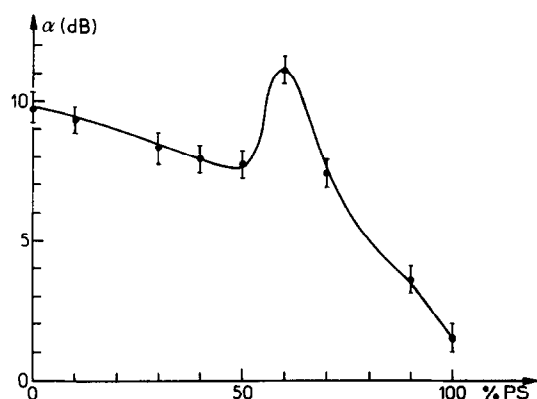


Fig. 1. Variations de l'atténuation ultrasonore en fonction de la composition du mélange PE/PS.

- vitesse de déroulement du papier enregistreur: 40 mm/min
- température ambiante.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus par réflexion du faisceau incident limité par un diaphragme à couteau sur une face rigoureusement plane de chaque échantillon. Ces échantillons ont pour dimensions 28×45 mm. Ils sont découpés dans des plaques de 100×100 mm obtenues par injection et ayant déjà fait l'objet d'une étude aux ultrasons [1, 2].

(3) Détermination de la maille cristalline

La maille cristalline du polyéthylène est une maille orthorhombique [4]. Dans le domaine d'enregistrement, les diagrammes de diffraction des rayons X du PE présentent quatre maxima

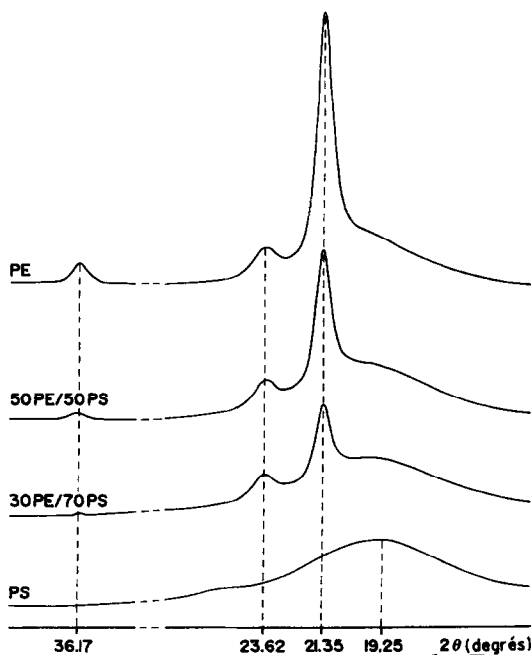


Fig. 3. Diagrammes obtenus sur quelques échantillons par diffraction de rayons X.

[5, 6]. Les deux maxima situés au voisinage de $2\theta_1 = 21, 35^\circ$ et $2\theta_2 = 23, 62^\circ$ correspondent aux diffractions par les plans réticulaires (110) et (200) respectivement. Le troisième pic, d'intensité plus faible, correspond au plan (011) et se situe en $2\theta_3 = 36, 17^\circ$. Un quatrième maximum beaucoup moins résolu, vers $2\theta_4 = 19, 68^\circ$, est dû à la partie amorphe du PE.

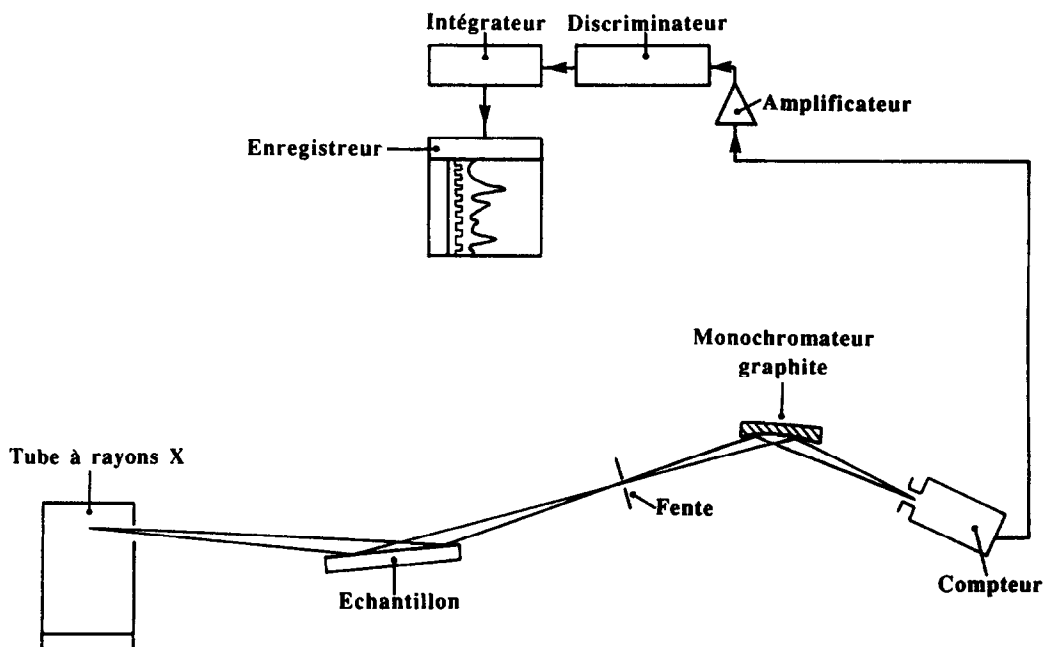


Fig. 2. Schéma de fonctionnement du diffractomètre de rayons X.

Pour les mélanges PE/PS, nous avons toujours observé les trois pics cristallins aux mêmes positions que pour le PE. La position du maximum de la phase amorphe dépend de la composition du binaire. Dans les échantillons de PS, les pics de cristallisation sont absents; on observe seulement un maximum étalé autour de $2\theta = 19, 25^\circ$ (Fig. 3).

Dans le cas d'une maille orthorhombique, la distance interréticulaire d_{hkl} et les côtés a, b, c de la maille élémentaire sont déterminés à partir de la relation suivante:

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

avec θ : angle de diffraction

h, k, l : indices de Miller des plans réticulaires.

On calcule d'abord a à partir de la position du pic de diffraction dû au plan (200), puis b à partir du pic relatif au plan (110) et c à partir du pic correspondant au plan (011).

Les valeurs de a, b, c et d_{hkl} que nous avons déterminées sont rassemblées dans le Tableau 1. Ces valeurs sont identiques pour toutes les concentrations, ce qui veut dire que les dimensions de la maille cristalline du PE ne sont pas modifiées par la présence du PS.

Par contre, le maximum dû à la phase amorphe se déplace suivant la composition du binaire comme on peut le voir sur la Fig. 4. Ce déplacement correspond à une interpénétration du PE et du PS.

(4) Détermination du taux de cristallinité X_X

(a) *Principe de la méthode.* On détermine le taux de cristallinité d'un polymère comme le rapport de la masse cristalline à la masse totale.

Il faut tout d'abord noter que la valeur du taux de cristallinité est liée à la technique expérimentale utilisée (diffraction de rayons X, analyse enthalpique différentielle, dilatométrie) [7, 8].

W. Ruland [9] a été le premier à donner une base théorique à la détermination du taux de cristallinité à partir de la diffraction des rayons X. P. Lissac [10] a repris ces travaux dans une étude aux rayons X des polyéthylènes et il est arrivé à la relation suivante:

$$X_X = \frac{\int I_{cr}(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

avec I_{cr} : intensité diffractée par la région cristalline

I : intensité totale du polymère.

Cette relation est obtenue si on admet la proportionnalité entre le volume et l'intensité diffractée par la phase cristalline ou amorphe, l'additivité des volumes cristallin V_{cr} et amorphe V_{am} ainsi que

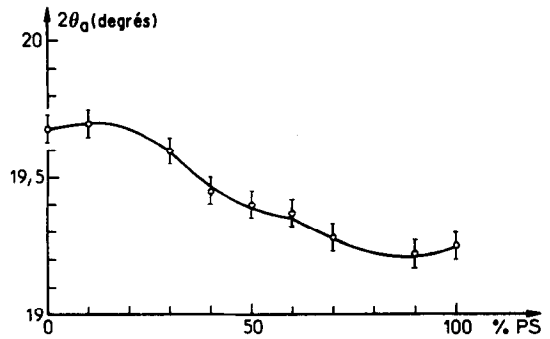


Fig. 4. Variations de la position du maximum correspondant à la phase amorphe en fonction de la composition du mélange PE/PS.

l'additivité de leur contribution à la diffraction des rayons X, soit:

$$\int I_{cr}(2\theta) d(2\theta) \propto V_{cr}$$

$$\int I_{am}(2\theta) d(2\theta) \propto V_{am}$$

$$\int I(2\theta) d(2\theta) \propto (V_{cr} + V_{am}) = V_{polymère}$$

Cette méthode de détermination de X_X est utilisée chaque fois que les spectres dûs aux phases amorphe et cristalline peuvent être séparés, ce qui est le cas pour le PE [7, 11] et pour les mélanges PE/PS [12].

Pour calculer le taux de cristallinité à partir du diagramme de diffraction, nous avons décomposé chacun des spectres de diffraction en complétant le pic correspondant à la phase amorphe par symétrie par rapport à une droite passant par le maximum du pic. Puis par planimétrie, nous avons mesuré l'aire correspondant à la phase amorphe F_a et l'aire correspondant à la phase cristalline F_c . La valeur de X_X s'obtient à partir de la relation:

$$X_X = \frac{F_c}{F_c + F_a}$$

(b) *Résultats expérimentaux.* Nous présentons dans les graphiques du Tableau 2 les valeurs du taux de cristallinité calculé pour les six échantillons d'une même plaque de PE et d'un mélange 40% PE/60% PS. Pour le polystyrène, nous présentons les valeurs mesurées par planimétrie de l'aire du halo obtenu par diffraction des rayons X.

On constate que les valeurs sont pratiquement constantes pour une plaque donnée. Les différences observées sont négligeables compte tenu de la précision des mesures estimée à 2% sur le calcul du taux de cristallinité et de 1,5% sur la mesure de l'aire amorphe du PS.

Tableau 1. Caractéristiques de la maille cristalline du polyéthylène

d_{hkl} (Å)			Plan (200)	Plan (110)	Plan (011)			
Plan (200)	Plan (110)	Plan (011)	$2\theta_2$ (degrés)	a (Å)	$2\theta_1$ (degrés)	b (Å)	$2\theta_3$ (degrés)	c (Å)
3,767	4,164	2,484	23,62	7,534	21,34	4,997	36,17	2,862

Tableau 2. Exemples de valeurs du taux de cristallinité (a), (b) ou de l'aire amorphe (c) en unités arbitraires

(a) Plaque de PE		(b) Plaque 40% PE/60% PS		(c) Plaque de PS	
Zone d'injection		Zone d'injection		Zone d'injection	
0,46	0,43	0,23	0,24	786	802
0,43	0,45	0,22	0,21	790	806
0,44	0,46	0,23	0,21	796	784
Valeur moyenne 0,45		Valeur moyenne 0,22		Valeur moyenne 794	

Il semble donc qu'on ne puisse pas lier les grandes variations locales qui ont été observées sur l'atténuation des ultrasons à des variations du taux de cristallinité.

Nous avons également déterminé le taux de cristallinité pour les différentes concentrations du binaire PE/PS. Les résultats sont reportés sur la Fig. 5. Cette courbe n'est pas linéaire et on peut noter que l'écart à la linéarité passe par un maximum pour une concentration en PS voisine de 50%. On ne peut pas cependant établir de corrélation entre la variation de l'atténuation ultrasonore et celle du taux de cristallinité en fonction de la composition du mélange.

MESURES DE DENSITE

(1) Présentation de la méthode de mesure

Les mesures ont été effectuées à l'aide de colonnes à gradients de densité. La méthode consiste à observer la profondeur à laquelle un échantillon s'enfonce dans une colonne de liquide présentant un gradient de densité et à comparer avec des étalons de densité connue. Cette méthode, bien adaptée pour les polymères à l'état solide, permet d'obtenir une précision relative de densité meilleure que $5 \cdot 10^{-4}$.

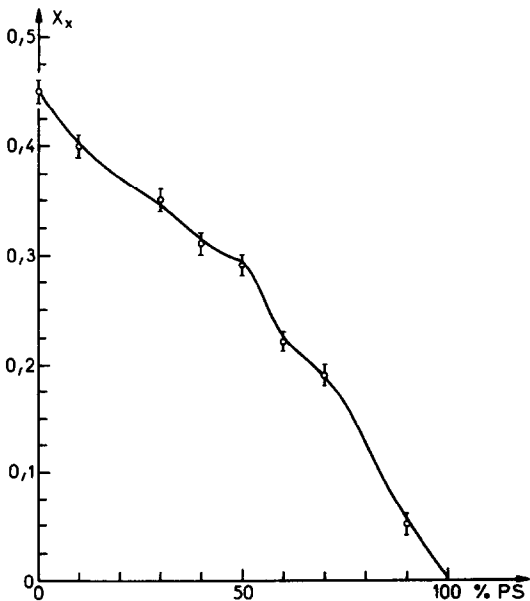


Fig. 5. Variations du taux de cristallinité en fonction de la composition du mélange PE/PS.

Deux colonnes ont été préparées à partir des liquides suivants: eau-éthanol et éthanol-éthylène glycol. L'une des colonnes recouvre l'intervalle 0,903–0,980 et l'autre l'intervalle 0,950–1,080.

Les échantillons ont des formes quelconques pour qu'on puisse les distinguer les uns des autres. Le repérage de leur position d'équilibre est effectué au moyen d'un cathétomètre. La valeur de la densité est lue directement sur une courbe d'étalonnage. Une mesure de contrôle est effectuée au bout de quatre heures.

Nous avons étudié des fragments découpés dans des plaques de mélanges PE/PS. Pour chaque concentration, nous avons préparé au moins trois échantillons qui ont été nettoyés à l'éthanol avant d'être placés dans une colonne. Les mesures ont été effectuées à la température de 23°C.

(2) Présentation et analyse des résultats

Les fragments prélevés en différents endroits de chaque plaque présentent des différences de densité qui sont de l'ordre de grandeur de la précision des mesures et ne sont donc pas significatives. Ces résultats ne permettent pas de lier les variations d'atténuation ultrasonore à des variations locales de densité, notamment pour le mélange de composition 40% PE/60% PS.

Sur la courbe de la Fig. 6 nous représentons les variations de la densité en fonction de la composition du binaire. Cette courbe est toujours située en dessous du segment joignant les points extrêmes correspondant aux densités du PE et du PS. Cela signifie que la densité d'un mélange PE/PS est inférieure à la valeur calculée en considérant une variation linéaire avec la composition.

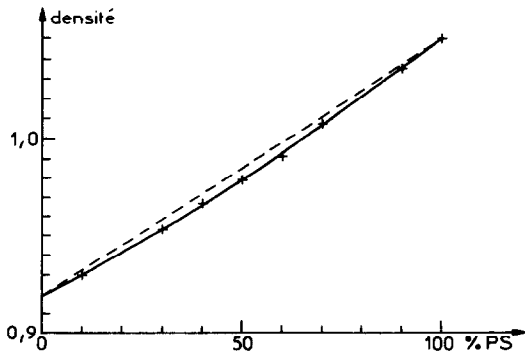


Fig. 6. Variations de la densité en fonction de la composition du mélange PE/PS.

Tableau 3. Valeurs des densités mesurées et calculées et du taux de vide en fonction de la composition du binaire PE/PS

Composition du binaire PE/PS	Densité mesurée d	Densité calculée d_0	Valeur de $p \times 10^3$
100/0	0,9200	0,9200	0
90/10	0,9300	0,9330	3,2
70/30	0,9539	0,9590	5,3
60/40	0,9672	0,9720	4,9
50/50	0,9784	0,9850	6,7
40/60	0,9910	0,9980	7,0
30/70	1,0080	1,0110	3,0
10/90	1,0355	1,0370	1,5
0/100	1,0500	1,0500	0

(3) Estimation du taux de vide dans les échantillons

La fraction volumique p du vide au sein d'un échantillon peut être définie par la relation:

$$p = 1 - \frac{d}{d_0}$$

d est la densité de l'échantillon

d_0 la densité en l'absence de vide.

Pour les mélanges diphasiques de polymères incompatibles, la densité peut être calculée à partir des densités des constituants d'après la relation:

$$d = \phi_1 d_1 + \phi_2 d_2 \quad (1)$$

ϕ_i et d_i désignant respectivement la fraction volumique et la densité du constituant i .

Les valeurs des densités mesurées sont généralement en accord avec les valeurs calculées à partir de la relation (1) [13–15]. Les travaux de Wojuzkij *et al.* [16] montrent que l'excès ou le défaut que présente parfois la densité du mélange résulte de la contribution de la région interfaciale.

Dans les mélanges incompatibles de PE/PS que nous avons étudiés, nous considérons que le défaut de densité observé par rapport à une loi linéaire provient du vide interfacial.

A partir des densités du PE et du PS, nous avons calculé d_0 pour toutes les concentrations ainsi que la fraction volumique p du vide. Les résultats donnant les densités d mesurée et d_0 calculée ainsi que p pour différentes compositions du binaire sont présentés dans le Tableau 3. Nous représentons également sur la Fig. 7 les variations de p avec la composition du

binaire. Cette courbe présente un maximum au voisinage de la composition 40% PE/60% PS. On peut rapprocher ce résultat de la courbe donnant les variations du coefficient d'atténuation ultrasonore de mélanges PE/PS en fonction de la concentration.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude était une tentative d'interprétation des résultats obtenus sur des mélanges PE/PS par une méthode ultrasonore, comportant notamment un maximum d'atténuation pour une concentration en PS voisine de 60%.

A partir de mesures de diffraction de rayons X, le taux de cristallinité a été déterminé en fonction de la composition du mélange. Bien que la courbe de variation ne soit pas linéaire, ce paramètre ne permet pas d'expliquer les fortes variations observées sur l'atténuation ultrasonore.

Par contre, le taux de vide dans les mélanges, évalué à partir de mesures de densité, présente une forte augmentation pour une concentration en PS voisine de 60%, correspondant au maximum d'atténuation ultrasonore. Il semble donc que dans ce domaine de concentrations, l'atténuation ultrasonore soit due essentiellement à l'existence de vide interfacial entre les deux phases en présence. Ce vide prend naissance lors du refroidissement intervenant au cours de la réalisation des échantillons, en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le polyéthylène et le polystyrène. Des calculs du coefficient d'atténuation ultrasonore basés sur cette hypothèse ont déjà été effectués [1] et ont permis d'obtenir un accord satisfaisant avec les déterminations expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Arman, A. Lahrouni et Ph. Monge. *Eur. Polym. J.* **19**, 647 (1983).
2. J. Arman, A. Lahrouni et Ph. Monge. *Eur. Polym. J.* **22**, 1421 (1986).
3. A. Crespo. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Pau (1975).
4. C. W. Bunn. *Trans. Farad. Soc.* **35**, 482 (1939).
5. P. Zugenmair et H. Cantow. *Kolloid Z.* **230**, 229 (1969).
6. J. C. Rebeillé. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Pau (1971).
7. J. Matthews, H. Peiser et R. Richards. *Acta Cryst.* **2**, 85 (1949).

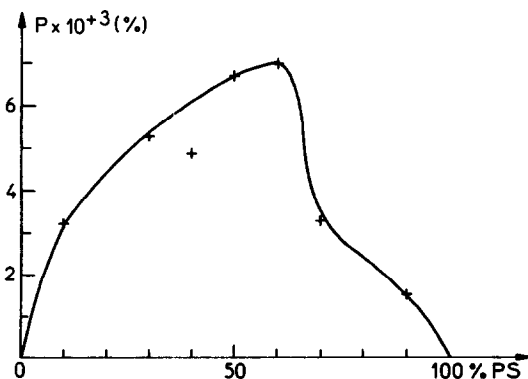


Fig. 7. Variations du taux de vide en fonction de la composition du mélange PE/PS.

8. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 4. Cryst.-Interscience, New York (1960).
9. W. Ruland. *Acta Cryst.* **14**, 1180 (1961).
10. P. Lissac. Thèse de 3^e Cycle, Lyon (1970).
11. J. B. Nichols. *J. Appl. Phys.* **25**, 7 (1954).
12. M. A. McRae et W. F. Maddams. *Polymer* **18**, 524 (1977).
13. O. F. Noel III et J. F. Carley. *Polym. Engng Sci.* **15**, 117 (1975).
14. Y. J. Shur et B. Ranby. *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1337 and 2143 (1975).
15. J. L. Work. *Polym. Engng Sci.* **13**, 46 (1973).
16. S. S. Wojuzkij, A. N. Kamenskij et N. M. Fodimann. *Kolloid Z. Polym.* **215**, 36 (1967).