

# **ETUDES COMPARATIVES ET IDENTIFICATION DES POLYETHYLENES PAR ANALYSES THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DE DIFFRACTION DES RAYONS X**

*Y. Claire<sup>1</sup>, J. Kaloustian<sup>2</sup>, O. Cerclier<sup>3</sup>, C. Baudrion<sup>1</sup> et A. Périchaud<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Provence, 3, Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 27 B<sup>d</sup> Jean Moulin, 13385 Marseille Cedex 5

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie et Environnement, Rayons X, Université de Provence, 3, Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

(Reçu le 20 Février 1996)

## **Abstract**

In thermal analysis polyethylenes can be characterized by their melting temperature. With the polyethylene mixtures studied, we obtained the best results during solidification. Crystallization temperature decreased in the order: high density PE, low density PE linear, radical low density PE.

Calorimetric measurement of crystallization enthalpies allowed the determination of the composition of each of the polyethylenes, in regenerated and recycled mixtures in relation with the frame of the plastic waste valorisation process.

The rate of crystallization obtained from X-ray diffraction spectra of these polymers is function of their volumic mass.

A good agreement has been observed between these two techniques.

**Keywords:** DSC, polyethylenes, X-ray

## **Introduction**

Les polyéthylènes représentent la part la plus importante parmi les polyoléfines. Leur caractérisation par analyse thermique peut être réalisée grâce à la température de fusion [1] entre 100 et 140°C selon le type de polyéthylène. Une corrélation existe entre cette température de fusion et la variation d'enthalpie de fusion ainsi qu'avec la cristallinité [2-5]. On pourrait évaluer, grâce à la calorimétrie, le taux de polyéthylène dans les mélanges [6, 7].

Des polyéthylènes purs, recyclés ou régénérés ont été étudiés par analyse thermique différentielle. Les courbes thermoanalytiques obtenues au cours de la fusion n'ayant pas permis de donner une interprétation satisfaisante ni une identification précise des composants constituant les mélanges, nous avons préféré effectuer nos

analyses au refroidissement afin de quantifier la composition des polymères recyclés et retraités. La diffraction des rayons X fait apparaître des différences de cristallinité entre les polyéthylènes purs et les mélanges de ces polymères.

## Analyse thermique différentielle

### *Mode opératoire et échantillons étudiés*

Les mesures d'analyse thermique ont été effectuées sur un appareil DSC 92 SETARAM de 20 à 200°C. Nous avons travaillé en programmation de température: 5°C min<sup>-1</sup> au chauffage et 0,4 à 5°C min<sup>-1</sup> au refroidissement. Les expériences ont été réalisées sous air, sur des masses voisines de 15 mg. Les échantillons sont placés dans des creusets ouverts en aluminium. Le creuset de référence est vide pendant les essais. Les enregistrements sont effectués sur un ordinateur PC 92 EPSON.

- Polyéthylène basse densité radicalaire (PEbdr) de masse volumique: 0,92-0,93 g cm<sup>-3</sup> obtenu sous haute pression;
- Polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl) de masse volumique: 0,93-0,94 g cm<sup>-3</sup> obtenu en copolymérisant l'éthylène avec une oléfine supérieure;
- Polyéthylène haute densité (PEhd) de masse volumique: 0,95-0,97 g cm<sup>-3</sup> obtenu sous basse pression.

Nous avons également étudié les polyéthylènes régénérés (principalement les chutes de fabrication) et recyclés (constitués par la récupération de déchets purs ou en mélange).

### *Étude de la fusion*

#### Produits purs

Sur la figure 1, nous présentons les courbes thermoanalytiques obtenues à partir des 3 polymères purs. Les températures de début de fusion étant difficile à localiser avec précision, l'intégration et donc la détermination des quantités de chaleur correspondantes, seront fortement dépendantes du choix des bornes. Aussi, nous avons préféré donner et utiliser les températures des maxima des pics de fusion (tableau 1) et toutes les discussions comparatives des différents polymères se feront à partir de ces valeurs.

Les faibles écarts de température que nous avons trouvés entre les différents polyéthylènes (PEbdr - PEbdl: 12 à 15°C) et (PEbdl - PEhd: 4 à 7°C) peuvent néanmoins traduire une diminution lente mais progressive des ramifications et donc une énergie de rupture de chaînes plus grande.

#### Produits régénérés et recyclés

Quatre types de polymères, de provenance différente ont été utilisés pour les produits régénérés et recyclés. Les courbes thermoanalytiques de fusion enregist-

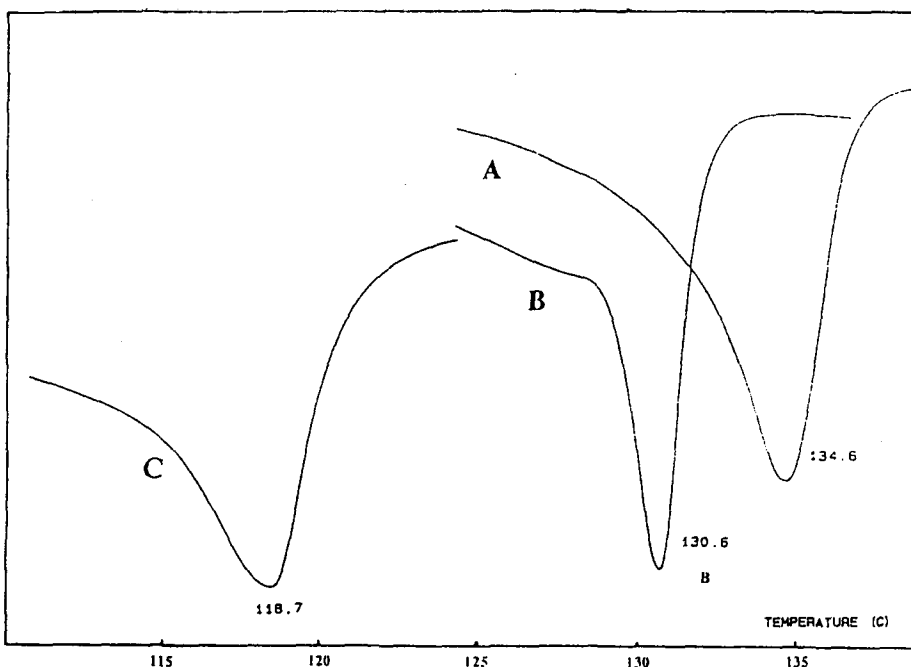


Fig. 1 Courbes thermoanalytiques de fusion de polyéthylènes purs. A: PEhd; B: PEbdl; C: PEbdr

Tableau 1 Domaine de températures des maxima des pics endothermiques de fusion des PE ( $\theta_p$ )

Echantillons	Produits purs $\theta_p$ / °C	Mélanges	
		1er pic $\theta_p$ /°C	2ème pic $\theta_p$ /°C
PEbdr	116-119		
PEbdl	131		
PEhd	135-138		
PE régénérés		117	129
PE recyclés		115-117	129-132

rées (figure 2) montrent la présence de deux pics dont les valeurs sont données dans le tableau 1. La reproductibilité des résultats concernant ces températures donne à penser que les polymères régénérés et recyclés ne sont pas des produits purs; ils pourraient correspondre à un mélange de deux polyéthylènes au moins: d'une part le PEbdr, dont la température correspondant au premier pic est identique à celle du produit pur et d'autre part le PEbdl ou le PEhd. Le faible écart de température observé à la fusion entre ces deux polymères ne permet pas en effet une identification de ce deuxième pic.

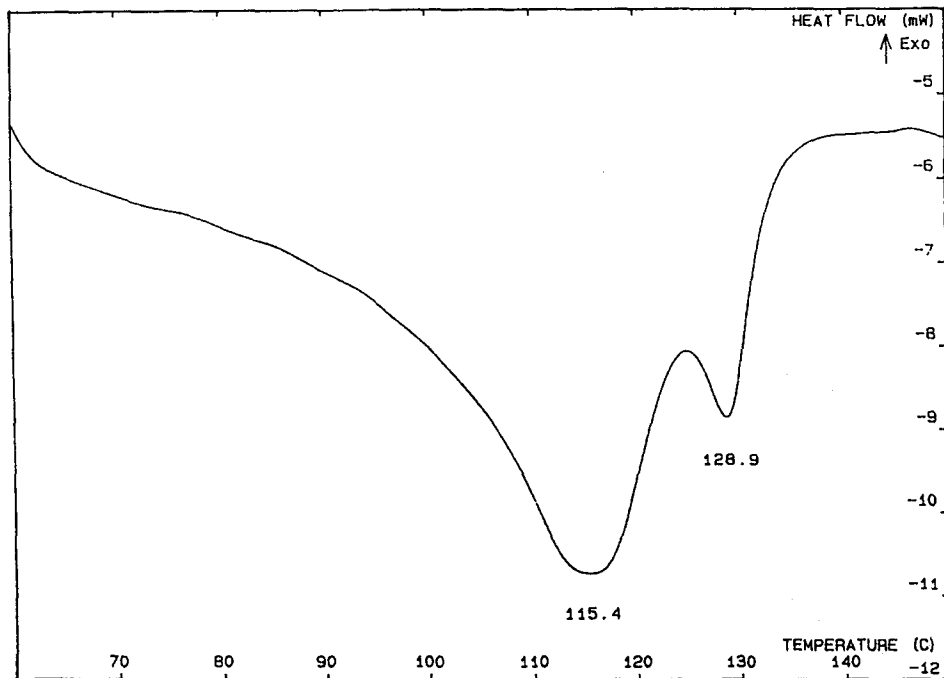


Fig. 2 Courbe de fusion d'un PE recyclé présentant deux pics de fusion

### Mélange des trois polymères

Des mélanges à compositions variables des trois polymères ont été étudiés. Sur la courbe de la figure 3, deux pics apparaissent distinctement à  $\theta_p=116,3^\circ\text{C}$  et  $\theta_p=131,9^\circ\text{C}$  ainsi qu'une légère déformation précédant ce deuxième pic, que l'on pourrait attribuer à la présence de PEbdl. Cela signifie que les températures de fusion de PEbdl et PEhd très voisines, entraînent une superposition des phénomènes thermiques ne permettant pas de lever l'indétermination qui permettrait de caractériser l'un ou l'autre de ces polymères, par des mesures effectuées uniquement en montée de température.

L'identification des polymères dans un mélange de PE, par chauffage, ne peut être réalisée avec certitude. Il en est de même de la détermination des enthalpies de fusion liées à l'incertitude des températures de début de fusion dues à l'étalement du phénomène thermique.

### Etude de la solidification

#### Produits purs

Nos mesures ont été réalisées au cours de programmations linéaires au refroidissement, à vitesses variables. A la fusion, le passage de l'état solide à l'état

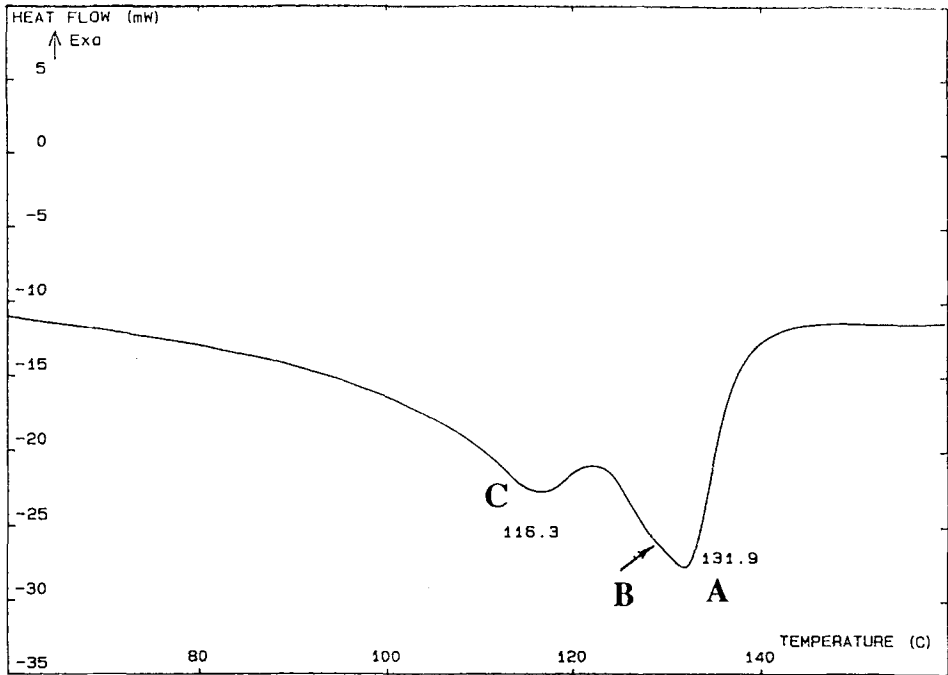


Fig. 3 Courbe de fusion du mélange des trois polymères. La flèche indique un épaulement dû à la fusion du PEbdl. A: PEhd (14,5 mg), B: PEbdl (16,5 mg), C: PEbdr (14,9 mg)

liquide, transite par une phase de ramollissement qui s'étale sur une plage de température de près de 50°C. Au contraire, la solidification des différents types de PE purs est franche même si le retour à la ligne de base n'est pas immédiat. Les températures  $\theta_p$  des pics de recristallisations des trois polymères sont portées dans le tableau 2. Nous constatons une augmentation de la température  $\theta_p$  en fonction d'une vitesse de refroidissement décroissante. Les équations polynomiales correspondantes, représentées par la figure 4, ont permis d'extrapoler la valeur de  $\theta_p$  à vitesse nulle (tableau 2) pour chacun des polymères. A la fusion, comme à la solidification, nous avons noté un ordre croissant de la variation de  $\theta_p$  suivant  $\theta_p$  PEbdr  $<$   $\theta_p$  PEbdl  $<$   $\theta_p$  PEhd, indiquant que l'accroissement des ramifications courtes de ces polymères est inversement proportionnelle à l'augmentation des températures des pics  $\theta_p$ .

### Mélanges

#### Etude qualitative

La figure 5, qui représente une courbe thermoanalytique de mélange, des trois polymères, à une vitesse de 5°C min<sup>-1</sup>, montre bien que l'on peut mettre en évi-

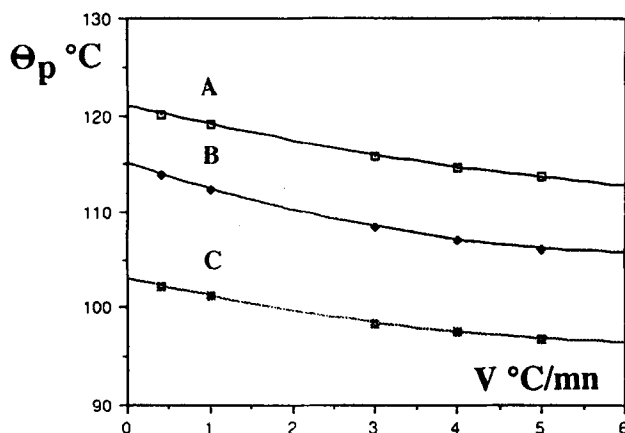


Fig. 4 Courbes  $\theta_p$  de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement. A: PEhd, B: PEbdl, C: PEbdr

Tableau 2 Variation des températures de solidification  $\theta_p$  des PE en fonction de la vitesse de refroidissement

Vitesse de refroidissement / $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Températures de solidification $\theta_p$ / $^{\circ}\text{C}$		
	PEhd	PEbdl	PEbdr
5	113,6	106,2	96,8
4	114,6	107,1	97,5
3	115,9	108,4	98,4
1	119,2	112,4	101,2
0,4	120,1	113,9	102,3
0(*)	121	115	103

(\*) obtenu par extrapolation des fonctions  $\theta_p = f(v)$

dence et distinguer les polyéthylènes en fonction des températures de cristallisation même si celles-ci sont éventuellement proches l'une de l'autre. Dans le cadre de la valorisation matière des déchets plastiques, nous avons étudié la solidification des PE régénérés et recyclés. Sur la figure 6 nous avons représenté une courbe thermoanalytique de PEhd, PE recyclé, et d'un mélange de PEhd et PEbdr de composition connue. Nous remarquons que les PE recyclés ou régénérés ne sont pas des produits purs mais un mélange de deux polymères dont les températures de sommet de pic sont respectivement:

$\theta_p = 116,5^{\circ}\text{C}$  et  $\theta_p = 100,3^{\circ}\text{C}$ . La similitude des courbes thermoanalytiques B et C, nous indique ainsi, sans ambiguïté, la présence d'un mélange de deux polyéthylènes PEhd et PEbdr. Ce qui permet une identification des polymères au refroidissement, bien que les températures de cristallisation soient voisines.

Il est intéressant de constater, en outre, que chaque constituant du mélange conserve ses caractéristiques thermiques propres. Ceci peut poser le problème du vieillissement.

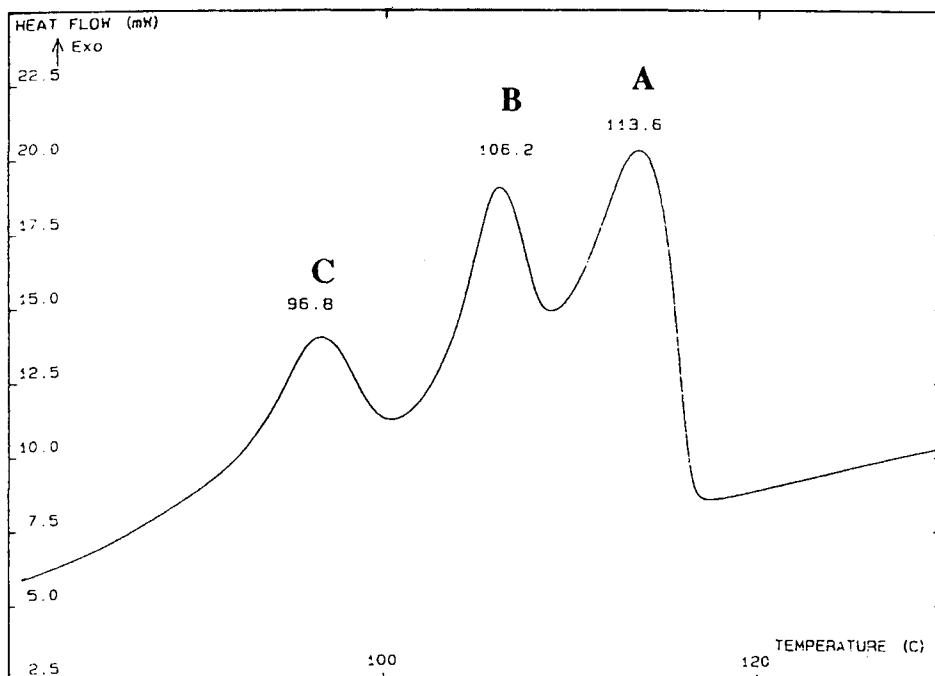


Fig. 5 Courbe thermoanalytique de solidification du mélange de trois polyéthylènes.

A: PEhd (14,5 mg), B: PEbdl (16,5 mg), C: PEbdr (14,9 mg);  $V = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

lissement (hétérogène) des matériaux recyclés ou régénérés tels que: comportement mécanique, dégradations oxydatives liées aux influences thermiques et aux rayonnements.

#### Etude quantitative

Après avoir montré l'avantage d'une meilleure identification sélective des produits dans un mélange de polyéthylènes grâce à la solidification par rapport à la fusion, nous avons voulu déterminer la composition des mélanges.

La succession dans un mélange de phénomènes thermiques inachevés, mais additionnels, relatifs à chaque composé et liés à la solidification, nous a conduit à présenter une méthode de calcul des dégagements de chaleur respectifs.

Ainsi, l'intégration des aires des courbes thermoanalytiques de cristallisation relatifs à chaque composé, effectuée entre des bornes de températures identiques à celles des PE purs identifiés a permis de quantifier chaque PE dans les mélanges.

Nous exposons le principe de la méthode à un mélange de PEbdr et de PEhd dont la composition est connue (figure 6). Le PEhd se solidifie le premier et les bornes d'intégration sélectionnées sont les suivantes:

$\theta_1 = 119,0^{\circ}\text{C}$ : début de solidification du premier composé.

$\theta_2 = 102,7^{\circ}\text{C}$ : début de la solidification apparente du deuxième composé.

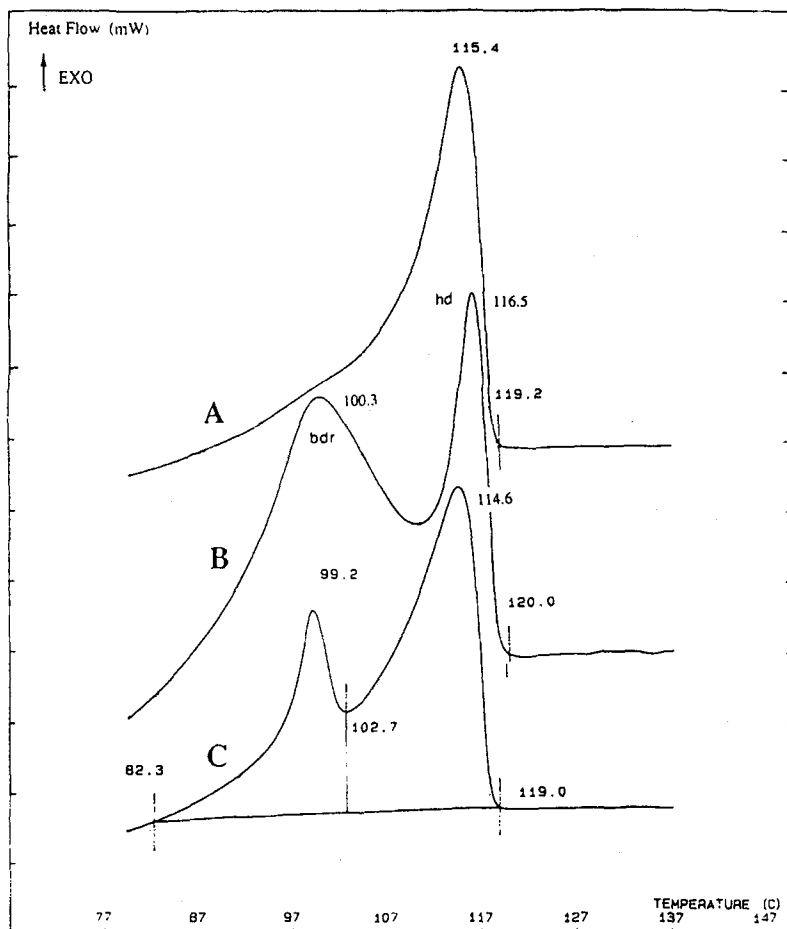


Fig. 6 Courbe thermoanalytique de solidification. A: PEhd pur (15,0 mg), B: PE recyclé (15,1 mg), C: Mélange: PEhd (22,7 mg)+PEbdr (7,5 mg)

En comparant la quantité de chaleur dégagée du premier composé  $q_{S1} = -2244$  mJ à celle du polymère pur  $q_{S1} = -1550$  mJ relative à 15 mg de produit (courbe A), obtenues toutes les deux entre ces bornes de températures et dans les mêmes conditions de programmation de température, on en déduit une masse mPEhd de 21,7 mg dans le mélange alors que la masse réelle était de 22,7 mg. Cependant entre ces bornes la solidification du PEhd n'est pas encore achevée, dans le mélange, comme dans le produit pur, et la quantité de chaleur résiduelle  $q_{rés}$  se détermine de la même manière. Nous trouvons ainsi:  $q_{rés} = -412$  mJ pour les 15 mg de polymère pur PEhd, soit  $q_{rés} = -600$  mJ pour la masse théorique des 21,7 mg.

Pour la cristallisation du deuxième composé PEbdr, nous avons choisi entre les nouvelles bornes:



$\theta_1 = 102,7^\circ\text{C}$ : début de solidification apparente

$\theta_2 = 82,3^\circ\text{C}$ : fin de solidification qui correspond à la ligne de base.

La quantité de chaleur dégagée du deuxième composé  $qs_2 = -1220$  mJ. L'additivité du phénomène thermique de solidification des deux polymères nous permet d'en déduire la quantité de chaleur réelle libérée au cours de la solidification du PEbdr, supposé seul, en tenant compte de la chaleur résiduelle du PEhd. Ceci conduit connaissant le dégagement de chaleur résiduelle:  $q's_2 = qs_2 - q_{rés} = 620$  mJ, à une masse calculée de PEbdr de 7,8 mg alors que la masse réelle était de 7,5 mg.

Cette méthode a été testée sur des mélanges de compositions connues. Elle permet, avec une erreur inférieure à 6% de connaître les masses respectives de chaque PE en présence et la masse totale. Appliquée à des PE recyclés ou régénérés, elle a donné les résultats que nous avons consignés dans le tableau 3.

Tableau 3 Résultats de l'analyse quantitative

Echantillon	Masse du PEhd				Masse du PEbdr				Mélange	
	réelle		calculée		réelle		calculée		Masse/mg	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	réelle	calculée
connu	7,4	24,8	7,2	24,2	22,4	75,2	22,5	75,8	29,8	29,7
connu	14,6	49,5	14,5	49,7	14,9	50,5	14,7	50,3	29,5	29,2
inconnu (recyclé)			4,5	33,3			10,0	66,7	14,5	14,9
inconnu (régénéré)			7,4	46,4			8,5	53,6	15,0	15,9

## Diffraction de rayons X

### Mode opératoire

L'analyse des polyéthylènes par diffraction des rayons X est réalisée en transmission sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur insérés dans un porte échantillon tournant qui minimise les orientations préférentielles. Le spectre de diffraction est recueilli par un détecteur courbe CPS 120 (INEL) et l'acquisition des données s'effectue sur une heure.

### Analyse des spectres

Le spectre du PEhd (figure 7) est comparable à celui de la fiche [8]. La largeur des pics, l'absence des réflexions les moins intenses et la présence d'une bosse importante de la partie amorphe du polymère centrée à 4,50 Å et qui s'étend de 5,50 à 3,50 Å (PEbdr) indique pour le PEbdr une cristallinité moyenne. Si l'on compare dans l'ordre les spectres des PEhd, PEbdl et PEbdr, on constate une augmentation croissante de la bosse une diminution de l'intensité des deux pics à 4,10 et 3,80 Å

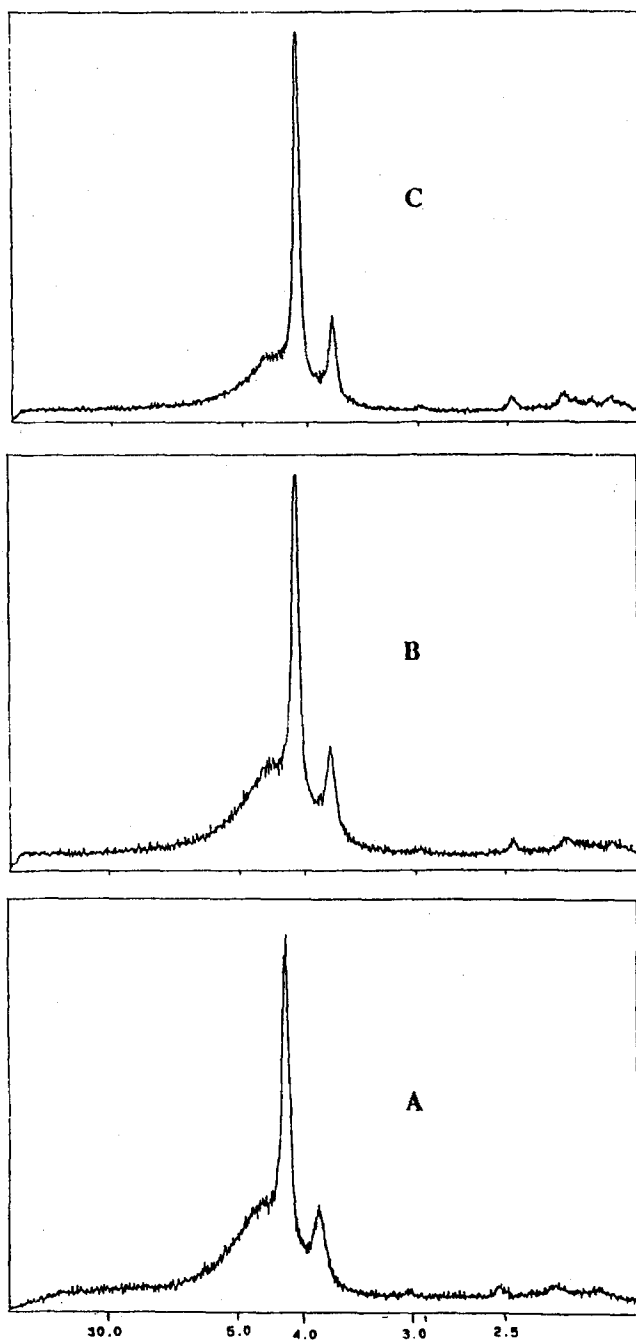


Fig. 7 Spectres de diffraction des rayons X des trois polyéthylènes. A: PEbdr, B: PEbdl, C: PEhd

ainsi que leur élargissement. La cristallinité décroît donc dans cet ordre et ceci est confirmé par une diminution des taux respectifs de cristallinité relative calculés de 88%, 77% et 75% [9-10]. On peut corrélérer ces résultats avec une diminution des masses volumiques.

La figure 8 présente un essai réalisé sur le mélange des trois polymères, précédemment étudiés par analyse thermique (mélange fondu). Nous avons également déterminé le spectre artificiel obtenu par additivité des spectres relatifs à chacun d'eux en tenant compte du pourcentage dans le mélange. La fusion des mélanges de ces trois constituants en proportion voisine, présente un diagramme de

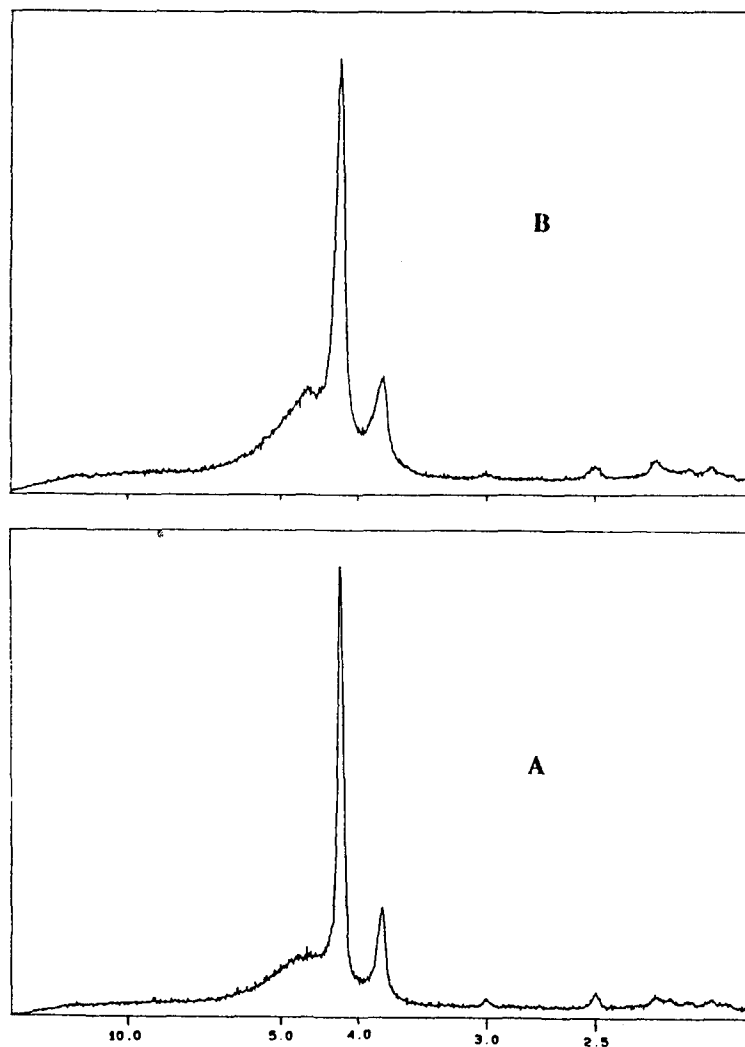


Fig. 8 Diagramme de diffraction de rayons X. A: mélange fondu des trois polymères, B: mélange réalisé artificiellement

diffraction X qui a un aspect plus cristallin que le diagramme artificiel réalisé par addition; les deux spectres présentés sur la figure 8 sont mis à la même échelle. Dans le mélange fondu le PEhd impose sa cristallinité dont le taux de cristallinité relative est de 90% au lieu de 80% dans le cas où l'on tient compte de l'additivité des polymères purs.

Nous avons montré dans l'étude quantitative que les polymères recyclés ou régénérés n'étaient pas des produits purs, ainsi le polyéthylène recyclé B..., dont les proportions calculées dans le mélange sont de 20,0% de PEhd et 80,0% de PEbdr.

Sur la figure 9 nous présentons d'une part un essai réalisé sur le polyéthylène recyclé B..., en poudre et d'autre part un spectre réalisé à partir de l'addition théorique des pourcentages calculés de chaque constituant. Nous constatons que le taux de cristallinité relative calculé passe de 70,0% dans le cas du polymère recyclé B... à 75,0% pour le polymère artificiel reconstitué.

Les résultats obtenus au cours de l'étude calorimétrique sont en concordance avec ceux obtenus à partir de la diffraction des rayons X.

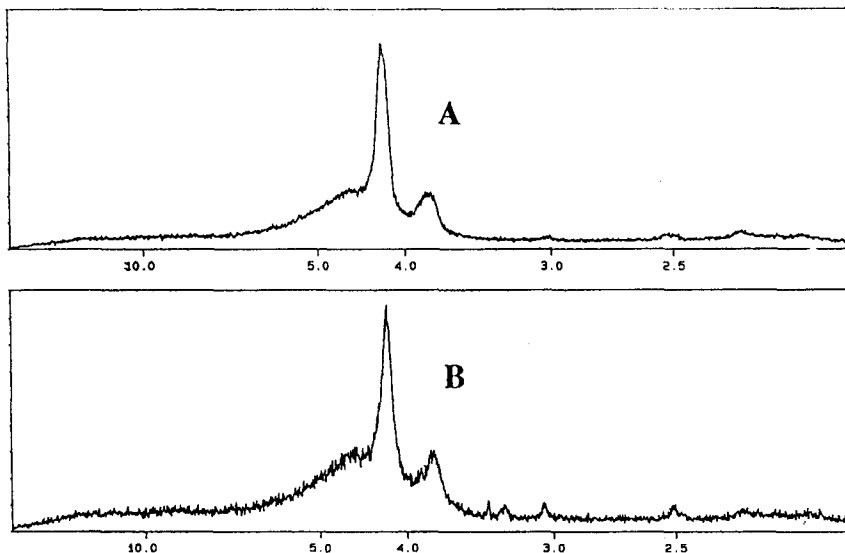


Fig. 9 Diagramme de diffraction de rayons X. A: polymère recyclé B..., B: Polymère artificiellement reconstitué

## Conclusion

Les courbes thermoanalytiques de solidification obtenus sur des mélanges (produits recyclés ou retraités) ont permis de donner une composition qualitative et quantitative des polymères. Les variations de la vitesse de programmation au refroidissement conduisent à une variation inverse de la température des pics de cristallisation. Ces températures de PEhd, PEbdl, PEbdr sont décroissantes dans cet

ordre, c'est à dire diminuent avec l'accroissement des ramifications courtes de ces polymères. Les caractéristiques thermiques, conservées par chacun des polymères au sein d'un mélange, posent le problème du vieillissement du mélange de polyéthylènes obtenus par récupération et valorisation des déchets plastiques.

L'analyse aux rayons X des trois polyéthylènes étudiés a permis de montrer l'existence d'une analogie entre les diagrammes des PEbdr et PEbdl, qui sont deux polymères présentant une partie amorphe et un taux de cristallinité très proche l'un de l'autre. Le taux de cristallinité du PEhd est le plus élevé. Ce taux de cristallinité est d'autant plus élevé que sa masse volumique est plus grande. Les spectres des produits recyclés et régénérés sont très proches de ceux calculés à partir du pourcentage des produits purs.

## Bibliographie

- 1 P. Balada-Couturier, "Etude de quelques polyéthylènes par ATD"; Thèse d'exercice Pharmacie, Marseille 1983.
- 2 B. Ke, *J. Polym. Sci.*, 42 (1960) 15.
- 3 D. A. Blackadder and T. L. Roberts, *Angew. Makromol. Chem.*, 27 (1972) 165.
- 4 L. Mandelkern and J. G. Fatou, *J. Polym. Sci. Pt B.*, 3 (1965) 803.
- 5 L. Mandelkern, A. L. Allou and M. Gopalan, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 309.
- 6 B. Stafford, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 729.
- 7 J. Kaloustian, A. M. Pauli and J. Pastor, *STP Pharma Pratiques*, 4 (1994) 44.
- 8 G. Dawkins, Fiche N° 11-834 du JCPDS-ICDD.
- 9 N. Fuschillo, E. R. Rhian and J. A. Sauer, *J. Polym. Sci.*, 25 (1957) 110, 381.
- 10 S. Fujiwara and H. Narasaki, *J. Polym. Sci.*, 1 (1963) 139.