

Titre: Morphologie de mélanges polymères : influence des conditions de mise en oeuvre et des propriétés rhéologiques et interfaciales

Auteur: Nathalie Chapleau

Date: 1997

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Chapleau, N. (1997). Morphologie de mélanges polymères : influence des conditions de mise en oeuvre et des propriétés rhéologiques et interfaciales [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/6798/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6798/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Basil D. Favis, & Pierre Carreau
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MORPHOLOGIE DE MÉLANGES POLYMÈRES: INFLUENCE DES CONDITIONS
DE MISE EN OEUVRE ET DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES ET
INTERFACIALES.

NATHALIE CHAPLEAU

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file / Votre référence

Our file / Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-32993-3

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

MORPHOLOGIE DE MÉLANGES POLYMÈRES: INFLUENCE DES CONDITIONS
DE MISE EN OEUVRE ET DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES ET
INTERFACIALES.

présentée par: CHAPLEAU Nathalie

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. PERRIER Michel, Ph.D., président

M. FAVIS Basil D., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CARREAU Pierre J., Ph.D., membre et co-directeur

M. LAFLEUR Pierre J., Ph.D., membre

M. BIGIO David I., Ph.D., membre externe

À mes parents, pour m'avoir soutenue dans toutes mes folies, incluant celle-ci...

À mon P.-A. et ses deux M.-A., avec qui j'adore faire de nouvelles folies.

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mes deux directeurs de recherche qui, grâce à leurs conseils judicieux et leur persévérance, ont su me faire mener à terme cette longue expérience. Merci à Basil qui, même si quelques fois "il est tout seul, il est tout seul, il est tout seul...", a toujours gardé une humeur digne des plus grands jovialistes. Je lui souhaite une très belle année sabbatique. Merci à Pierre qui, depuis plusieurs années (presque dix), m'a toujours bien conseillée tant au niveau scientifique que personnel. Je lui souhaite encore plein de belles années en recherche et dans ses "milliers" d'autres activités. Ce fût un honneur de travailler avec lui.

Une mention revient à Pierre G. Lafleur, qui m'a "endurée" dans son antichambre toutes ces années et avec qui j'ai toujours pu partager mes états d'âme.

Beaucoup de personnes moins diplômées mais toutes aussi indispensables ont traversé mon cheminement au niveau technique. François St-L. pour un peu de tout, Luc P. en extrusion, Patrick C. en microtomie et en microscopie, Thomas S. (mmm...) pour les mêmes raisons que Pat, P.-A. L. en rhéologie, Diane H. en traitement de texte et Richard D. en...rien du tout. Un petit mot pour Carol P., pour ses super jeux de mots, peu important l'occasion et l'heure de la journée.

Finalement, je dois mentionner l'ambiance exceptionnelle qui a régné dans les laboratoires du CRASP tout au long de cette thèse. Comme j'ai un peu étiré la durée de ce diplôme, une liste exhaustive demanderait une annexe supplémentaire. Aussi, je fume beaucoup et j'en oublierais. Je remercie donc tous les étudiants et employés du département que je rencontre tous les jours (CRASP, BIOPRO, CHAIRES) et autres rigolos (Français, Belges, Sud-Américains, etc.) qui m'ont supportée moralement jusqu'à la fin.

RÉSUMÉ

La morphologie de mélanges de polymères immiscibles a été analysée. Les travaux ont porté sur les systèmes polycarbonate (PC)/polypropylène (PP) et polyamide (PA)/polyéthylène (PE). L'influence de certaines conditions opératoires telles la géométrie de la filière et la vitesse d'étirement a été étudiée. L'influence des propriétés interfaciales durant le mélange à l'état fondu a été déterminée en compatibilisant le mélange PA/PE avec un ionomère. Cet ionomère est un terpolymère contenant du polyéthylène et des groupements carbonyl, qui réagissent avec les groupements amines du polyamide. Le nouveau copolymère est donc généré *in situ* à l'interface. Une partie importante de ce travail a porté sur la mesure de la tension interfaciale. La réduction de la tension interfaciale due à l'ajout de l'ionomère a été mesurée. Une attention particulière a été portée sur la méthode de préparation des échantillons, qui s'est avérée jouer un rôle important lors des mesures.

Dans un premier temps, les paramètres qui affectent la morphologie des mélanges en extrusion ont été déterminés. Dans une étude préliminaire, la modification de la morphologie des mélanges préparés dans une extrudeuse bi-vis équipée de filières capillaires de longueur variable a été analysée. La morphologie des mélanges a été examinée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. La dimension et la forme de la phase dispersée dans les mélanges PC/PP sont significativement affectées par le rapport de viscosité. La morphologie de mélanges contenant 5 % (vol.) de phase dispersée varie en fonction des positions axiale et radiale dans le capillaire. L'étude de la morphologie a

permis de mettre en évidence un mécanisme de formation important, soit le bris de filaments par instabilité capillaire. Ce phénomène a été observé à l'entrée de la filière et il a été montré que la génération et la désintégration d'instabilités capillaires étaient très rapides. La formation de fibres a été observée pour tous les mélanges contenant 20 % (vol.) de phase dispersée. Le rôle de la compatibilisation lors de l'extrusion de mélanges PA/PE a été montré. L'ajout de l'ionomère a entraîné une réduction considérable de la taille de la phase dispersée comparativement au cas non compatibilisé. Aussi, la déformation de la phase dispersée a été favorisée.

La réduction de la tension interfaciale due à l'ajout de l'ionomère a été quantifiée. La tension interfaciale, γ , a été mesurée entre deux polyéthylènes de haute densité (PE-1 et PE-2) et le polyamide, à l'aide de la méthode du fil cassant (breaking thread method), en fonction de la quantité d'ionomère ajoutée. Afin d'obtenir une valeur de la tension interfaciale qui soit représentative d'un procédé de mélange typique, le compatibilisant doit être situé à l'interface. Trois méthodes de préparation des échantillons ont été comparées. Dans tous les cas, la tension interfaciale diminue avec l'ajout de l'ionomère et tend vers une valeur limite. La tension interfaciale diminue par un facteur 3 lorsque 10 % (mass.) d'ionomère est ajouté en utilisant la technique classique de préparation, qui consiste à placer un filament de PA entre deux films minces d'un mélange PE/ionomère. Un nouveau procédé de coextrusion utilisant une filière conique a permis d'améliorer la dispersion de l'ionomère dans le PE et de réduire la distance interparticule, comparativement à la méthode classique. Cette méthode de coextrusion a permis de

mesurer une valeur de la tension interfaciale encore plus faible (d'environ 20 %) lorsque l'ionomère est ajouté au système PA/PE. La présence accrue de l'ionomère à l'interface due à cette méthode de préparation des échantillons a été montrée par une analyse XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy).

En plus de l'effet de la compatibilisation discutée ci-haut, l'effet de la température sur la tension interfaciale a été déterminée. Les coefficients de température, dv/dT , pour tous les systèmes étudiés ont été calculés à l'aide de la technique du fil cassant. Des valeurs de 0.09, 0.12 et 0.08 mN/m°C ont été déterminées pour les systèmes PC/PP, PA/PE-1 et PA/PE-2 respectivement. En présence de l'ionomère, les coefficients de température sont plus élevés pour toutes les méthodes de préparation étudiées. Ce résultat est caractéristique du système étudié dans le cadre de ce travail parce que le compatibilisant forme une phase discrète lorsqu'ajouté au PE et le nouveau copolymère est formé *in situ* à l'interface. Lorsque la température est augmentée, la chute de viscosité favorise la migration, la mobilité et l'interpénétration des chaînes de polymères.

La dernière partie de ce travail a permis de confirmer et d'intégrer les principales observations des travaux précédents. Des mélanges PA/PE, contenant 1 et 20 % (mass.) de phase dispersée, ont été extrudés dans une filière conique de diamètre variable (4 et 1.6 mm) à différentes vitesses d'étirage. Ce montage expérimental a permis de mettre à jour les principaux modes de déformation de la phase dispersée de polyamide.

Tous les mélanges contenant 1 % de PA, compatibilisés ou non, extrudés dans le cône de 1.6 mm, qui génère des déformations élongationnelles importantes, ont présenté une

morphologie composée de gouttelettes équidistantes particulièrement bien alignées. En utilisant les valeurs de tension interfaciale obtenues précédemment et en effectuant des calculs théoriques, il a été montré que le phénomène de bris par instabilité capillaire était responsable de ce type de morphologie. Ce mécanisme de déformation n'a pas été observé pour les mélanges extrudés dans le cône de 4 mm. Il est probable que la déformation générée dans ce cône ne soit pas suffisante pour former les structures allongées nécessaires à la formation des instabilités capillaires.

Le processus de bris par instabilité capillaire a aussi été montré pour les mélanges non compatibilisés contenant 20 % de PA. À la périphérie des extrudats, des fibres continues ont été observées. Au centre, on observe des fibres en processus de bris ou des gouttelettes. Encore une fois, les prédictions théoriques ont été adéquates pour décrire les instabilités capillaires. Cet effet de périphérie accentue aussi l'importance de ne pas négliger le taux de refroidissement des extrudats. Il a été difficile de montrer l'existence d'instabilités capillaires pour les mélanges compatibilisés contenant 20 % de PA. Lors de l'extrusion dans le cône de 1.6 mm, la déformation de la phase dispersée est importante et on observe une morphologie mixte composée de très petites gouttelettes ($< 1 \mu\text{m}$) et de structures ellipsoïdales. L'efficacité de l'ionomère à réduire la tension interfaciale et à favoriser la déformation de la phase dispersée est encore montrée. Dans le cas du cône de 4 mm, quelques gouttes alignées ont été observées mais il a été difficile de confirmer la présence d'instabilités capillaires dans ces mélanges plus concentrés.

La capacité de l'ionomère de favoriser la déformation a aussi été montré en variant la vitesse de tirage à la sortie de la filière. Il a été montré que, dans le cas où la taille de la phase dispersée est importante (mélanges 1 % PA non compatibilisés et tous les mélanges 20 % PA), une augmentation de la vitesse de tirage entraîne une réduction de la taille des particules et le bris des structures. Dans le cas des mélanges compatibilisés contenant 1 % de PA, on observe une augmentation du diamètre des particules avec l'élongation à la sortie de la filière. Dans ce dernier cas, les particules sont trop petites pour être déformées et une augmentation de la vitesse de tirage entraîne de la coalescence.

ABSTRACT

The behavior of polycarbonate(PC)/polypropylene(PP) and polyamide(PA)/polyethylene(PE) blends was analyzed. The influence of processing parameters such as die geometry and drawing at the exit of the die was determined. The effect of interfacial properties during melt blending was examined, by adding a compatibilizer, an ionomer, to the PA/PE blends. This ionomer contains PE and carbonyl groups which react with the terminal amine of the polyamide. The new copolymer is generated *in situ* at the interface. An important part of this work deals with the measurement of the interfacial tension. A special effort was made to evaluate the influence of the addition of the chosen interfacial modifier on PA/PE blends, with an emphasis on the sample preparation method which was found to play a key role in interfacial tension measurements.

Firstly, the parameters that affect the morphology of blends during extrusion were determined. In a preliminary study, the modification of the morphology of the blends using a co-rotating twin-screw extruder equipped with capillary dies of various lengths has been analysed. The morphology of the blends was investigated using scanning electron microscopy. In the case of the PC/PP blend, the size and shape of the dispersed phase were found to be significantly affected by the viscosity ratio. The morphology of the blends containing 5 % minor phase varied with radial and axial positions in the die.

The evidence of the formation of droplets resulting from a deformation mechanism known as capillary instabilities was shown. This phenomena was observed at the entrance of the die and the generation and disintegration of these capillary instabilities were found to occur rapidly. Fiber formation was favored for all blends containing higher concentrations of minor phase (20 %). The role of compatibilization on the deformation of the minor phase was also studied. The interfacial modifier (ionomer) was found to be effective in considerably reducing the size of the minor phase compared to the uncompatibilized case. Also, the deformation of the dispersed phase was enhanced by the addition of the ionomer.

The interfacial tension reduction due to the addition of the ionomer to the PA/PE blends was determined. The interfacial tension, γ , between two high density polyethylenes (PE-1 and PE-2) and the polyamide was measured, using the breaking thread method, as a function of ionomer content. In order to obtain a value of the interfacial tension which is representative of typical blending processes, the interfacial modifier must be located at the interface during the measurements. Three methods of sample preparation were examined. In all cases, the interfacial tension significantly drops with increasing ionomer content and tends to a limiting value. The interfacial tension is reduced by a factor 3 compared to the uncompatibilized case when adding 10 wt. % ionomer, using the classical technique of sample preparation which consists of sandwiching a PA thread between two films of PE/ionomer blends. However, a novel coextrusion process using a conical die improved the dispersion of the ionomer in the matrix and reduced the

interparticle distance, compared to the sample preparation method classically employed in the breaking thread technique. This results in an even lower value of the interfacial tension for the compatibilized PA/PE system (further reduction of 20%). Preferential localization of the copolymer at the interface was shown using X-Ray photoelectron spectroscopy.

In addition to the effect of compatibilization, the influence of temperature on the interfacial tension was studied. The temperature coefficients, $-dv/dT$, for all the systems studied were measured using the breaking thread technique. Values of 0.09, 0.12 and 0.08 mN/m°C for the PC/PP, PA/PE-1 and PA/PE-2, respectively, were reported. In the presence of the ionomer, the temperature coefficients were higher for all the sample preparation methods studied. This is specific to the system studied in this work because the interfacial modifier forms a discrete phase when added to the matrix and a new copolymer is generated *in situ* at the interface. As the temperature is increased, the lowering of the viscosity enhances the migration, the mobility and interpenetration of the polymer chains.

The aim of the final part of this work was to ascertain and integrate the principal results of the studies described previously. This study was concentrated on PA/PE blends extruded in a better controlled flow field, that is nevertheless representative of realistic melt blending processes. The deformation and stability of the dispersed polyamide phase were studied for various processing conditions under extensional flow. The blends, containing 1 and 20 wt. % PA, were extruded through a conical die of variable exit

diameter (4 mm and 1.6 mm) at different drawing speeds. This experimental setup was conceived in an attempt to capture the intermediate morphologies during blending and to determine the principal mechanisms of dispersed phase deformation.

All the 1 wt. % blends (both uncompatibilized and compatibilized) extruded in the 1.6 mm cone, which generates a very high elongational deformation, exhibited a morphology consisting of well aligned, equally spaced spherical droplets. Using the data on interfacial tension obtained in a previous part of this work and by comparing these experimental observations to theoretical predictions, it was shown that capillary breakup was responsible for this type of morphology. This type of deformation mechanism was not observed for the 1 wt. % PA blends extruded through the 4 mm cone. It is probable that the lower elongation rate generated by this cone is not sufficient to form the highly elongated fibers that are needed prior to the breakup by capillary instability.

Evidence of capillary breakup was also shown for the uncompatibilized blends containing 20 wt. % PA. Continuous fibers were observed at the periphery of the extrudates and fibers undergoing breakup in the center were detected. Again, interfacial tension data and theoretical calculations were used to confirm the capillary instability phenomenon. This skin/core effect also emphasizes the importance of the cooling rate of the extrudate. In the case of the 20 wt. % PA compatibilized blend, the evidence of capillary breakup was difficult to establish. For the 1.6 mm cone, the extent of deformation is very pronounced and the size of the morphology is comparable to the one observed for the 1 wt. % blends. This result highlights the ability of the ionomer to induce a strong adhesion

between the dispersed phase and the matrix, which favors particle deformation by enhancing the transfer of stresses at the interface.

This enhanced dispersed phase deformation due to increased affinities at the interface is, however, only beneficial if the particles are large enough to be deformed. For instance, in this study, increasing the drawing speed at the die exit led to a further deformation of the minor phase for the blends containing large domains (1 wt.% uncompatibilized and all 20 wt.% blends). In these cases, increasing the drawing speed reduced the minor phase size and eventually led to breakage of the structures. For the 1 wt.% compatibilized PA blend, the drawing speed resulted in an increase of the minor phase size even if the adhesion is enhanced by the presence of the ionomer. In this case, the particles are too small to be deformed and the interparticle distance is reduced. Coalescence can therefore occur as drawing speed is increased in this non uniform extensional flow.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ.....	vi
ABSTRACT.....	xi
TABLE DES MATIÈRES.....	xvi
LISTE DES TABLEAUX.....	xviii
LISTE DES FIGURES.....	xix
CHAPITRE I: INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.1.1 Les mélanges de polymères.....	1
1.1.2 L'interface.....	3
1.1.3 Principaux objectifs.....	3
1.1.4 Méthodologie.....	4
1.1.5 Organisation de la thèse.....	6
1.2 Théories et revue de la littérature.....	6
1.2.1 Choix de l'agent interfacial.....	7
1.2.2 La tension interfaciale.....	13
1.2.2.1 Définition.....	13
1.2.2.2 Méthodes de mesure.....	13
1.2.2.3 Théorie du fil cassant.....	16

1.2.3 Données disponibles dans la littérature.....	18
1.2.3.1 Systèmes d'homopolymères.....	18
1.2.3.2 Systèmes compatibilisés.....	22
1.3 Déformation et stabilité de la phase dispersée.....	24
1.3.1 Principaux mécanismes de déformation.....	24
1.3.2 Influence de la compatibilisation.....	30
CHAPITRE II: TRANSITIONS GOUTTELETTES/FIBRES GÉNÉRÉES DURANT LA MISE EN OEUVRE DE MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES.....	43
CHAPITRE III: LA MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE EN PRÉSENCE D'UN AGENT COMPATIBILISANT.....	75
CHAPITRE IV: TENSION INTERFACIALE EN PRÉSENCE D'UN AGENT COMPATIBILISANT: INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.....	111
CHAPITRE V: MORPHOLOGIE DE MÉLANGES DE POLYAMIDE ET DE POLYÉTHYLÈNE GÉNÉRÉE DANS DES ÉCOULEMENTS ÉLONGATIONNELS: INFLUENCE DE LA COMPATIBILISATION.....	141
CHAPITRE VI: CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	175
RÉFÉRENCES.....	184

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.2.1:	Comparaison des valeurs expérimentales de la tension interfaciale disponibles dans la littérature (système PA/PE).....	19
Tableau 1.2.2:	Comparaison des valeurs expérimentales du coefficient de température disponibles dans la littérature.....	21

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1.1:** Courbe d'émulsification pour un mélange polyamide/polyéthylène.
Influence de l'ajout d'un ionomère (Willis et Favis, 1988).....36
- Figure 1.1.2:** Schéma comparant les mécanismes proposés pour la migration
du compatibilisant à l'interface pour deux types de mélanges
(Willis et Favis, 1988).....36
- Figure 1.2.1:** Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure
de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte sessile
(Hartland et Hartley, 1976).....37
- Figure 1.2.2:** Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure
de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte
pendante (Andreas et al., 1938).....37
- Figure 1.2.3:** Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure
de la tension interfaciale à l'aide de la technique du fil cassant.....38

Figure 1.3.1: Filière représentant les principaux types d'écoulement présents dans les procédés de mise en forme.....	38
Figure 1.3.2: Influence du type d'écoulement (cisaillement/élongation) sur la déformation d'une particule en fonction du rapport de viscosité (Grace, 1974).....	39
Figure 1.3.3: Principaux mécanismes de déformation de la phase dispersée.....	40
Figure 1.3.4: Influence de la contrainte et du rapport de viscosité sur la formation de fibres dans un capillaire (Dreval et al., 1983).....	41
Figure 1.3.5: Procédé d'extrusion-calandrage (Van Gheluwe et al., 1988).....	41
Figure 1.3.6: Influence du HSR (hot stretch ratio) sur le facteur de forme de la phase dispersée (Gonzalez-Nunez et al., 1993).....	42

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Introduction

1.1.1 Les mélanges de polymères

Le domaine des mélanges polymères occupe une place de plus en plus importante dans l'industrie des matières plastiques. La raison principale de cet attrait grandissant envers les mélanges polymères est surtout économique. En effet, il est beaucoup moins coûteux d'effectuer le mélange de polymères déjà existants que de procéder à de nouvelles synthèses. Aussi, comme les combinaisons possibles de mélange sont extrêmement nombreuses, il est possible d'obtenir des matériaux "à la carte" dont les propriétés conviennent de façon optimale à l'utilisateur. On peut même observer des cas de synergie. Dans la majorité des cas, le mélange de deux polymères (mélange binaire) entraîne la formation d'un système multi-phase car la plupart des polymères sont immiscibles. Il s'agit d'un système où l'un des composants (phase dispersée) est réparti dans une phase continue (matrice).

Les propriétés du mélange résultant dépendent des propriétés des constituants de base et de la morphologie obtenue. La taille de la phase dispersée joue un rôle important au niveau des propriétés finales du matériau. Par exemple, les propriétés d'impact du polystyrène sont grandement améliorées par la présence d'une phase caoutchouteuse constituée de gouttelettes de polybutadiène (Bucknall (1978)). Cependant, cette augmentation des propriétés n'est observable que pour des gouttelettes ayant un diamètre

variant de 5 à 100 microns. Pour des diamètres de gouttelettes inférieures, la résistance à l'impact du polystyrène n'est pas améliorée. La forme de la phase dispersée est toute aussi importante. On peut générer des gouttelettes sphériques ou ellipsoïdales, des plaquettes, des fibres etc. La présence d'une phase dispersée sous forme de plaquettes, par exemple, peut améliorer les propriétés barrières de certains polymères. Le polyéthylène à haute densité est utilisé pour la fabrication des contenants d'essence. L'ajout de polyamide sous forme de plaquettes diminue considérablement la perméabilité du polyéthylène aux hydrocarbures. On obtient donc le SELAR (de DuPont), un mélange qui combine la résistance mécanique du polyéthylène à haute densité à l'imperméabilité aux hydrocarbures du polyamide. Ces deux exemples montrent qu'il est important et nécessaire de pouvoir contrôler la morphologie (taille et forme) de la phase dispersée. L'étude des mélanges de polymères se résume à établir les nombreuses relations entre différents paramètres tels les propriétés rhéologiques, conditions de mise en oeuvre et les propriétés mécaniques. La morphologie d'un mélange de polymères dépend donc de plusieurs paramètres reliés aux propriétés intrinsèques des constituants de base et aux conditions de mise en oeuvre. Les facteurs les plus importants sont les viscosités/élasticités de la phase dispersée et de la matrice, la concentration en phase dispersée, la tension interfaciale et les conditions reliées à la méthode de mélange (durée du mélange, appareil de mise en forme, contrainte et/ou taux de cisaillement, conditions d'étirement etc.).

1.1.2 L'interface

Bien que plusieurs mélanges commerciaux soient disponibles, encore peu d'études s'intéressent aux propriétés interfaciales entre homopolymères. La compatibilisation, soit l'ajout d'un agent interfacial (ou compatibilisant), permet d'obtenir une variété supplémentaire de propriétés dans les mélanges. La présence d'un agent interfacial efficace peut entraîner une meilleure adhésion entre les phases lors de la mise en forme, une amélioration des propriétés mécaniques (en traction, à l'impact) et une modification de la perméabilité et des propriétés barrières. Aussi, l'ajout d'un compatibilisant efficace entraîne une réduction de la coalescence et une stabilité accrue de la morphologie. L'étude de la nature de l'interface dans les mélanges immiscibles est donc d'un grand intérêt. En plus du choix de l'agent interfacial pour un mélange donné, qui doit posséder des propriétés compatibles avec les homopolymères composant le mélange, la quantité ajoutée représente un aspect important. La "saturation" de l'interface, i.e. la quantité maximale que peut contenir en compatibilisant l'aire interfaciale est un phénomène qui amène des considérations économiques.

1.1.3 Principaux objectifs

Les études sur les mélanges de polymères pullulent. Cependant, plusieurs interrogations relatives aux mécanismes de déformation de la phase dispersée demeurent sans réponse. Malgré l'intérêt grandissant envers la compatibilisation des mélanges, la quantification des propriétés de l'interface à l'aide de la mesure de la tension interfaciale n'est pas

répandue. Les études sur l'influence de paramètres tels que l'ajout d'un compatibilisant et la température sur la tension interfaciale sont peu nombreuses.

Peu de travaux portent sur l'influence de la modification de l'interface sur la déformation de la phase dispersée. Aussi, la plupart des théories existantes n'est valable que pour des fluides newtoniens ou ne considère que des particules isolées dans des types d'écoulement modèles. Dans ce travail, on s'intéressera à identifier et à quantifier les paramètres qui dominent les mécanismes de déformation de la phase dispersée dans des procédés de mise en forme plus réalistes. Les méthodes de mélanges et de mise en forme choisies permettront d'observer les processus de déformation dans des écoulements relativement contrôlés, tout en conservant les caractéristiques typiques des procédés habituellement rencontrés dans l'industrie. L'objectif, dans ce cas, est de saisir les morphologies intermédiaires développées lors de la mise en forme à l'état fondu. On s'intéressera aussi à la quantification des phénomènes interfaciaux. Cela se traduira par la mesure de la tension interfaciale et la détermination de l'influence de la compatibilisation et de la température sur cette dernière. Le rôle joué par l'addition d'un agent interfacial lors de la mise en forme sur la déformation de la phase dispersée sera aussi analysé.

1.1.4 Méthodologie

Dans un premier temps des études sur extrudeuse bi-vis, équipée d'une filière ayant différents capillaires permettant d'évaluer l'importance du phénomène de relaxation (au

centre) et de déformation (à la paroi), seront effectuées sur deux systèmes, soient les mélanges polycarbonate (PC)/polypropylène (PP) et polyamide (PA)/polyéthylène (PE). Cette étude préliminaire permettra de déterminer les principaux facteurs affectant la déformation de la phase dispersée. Comme le type d'écoulement présent dans ce type de procédé de mise en oeuvre est souvent très complexe, un effort sera fait afin de soumettre les mélanges à différents champs de déformation en vue de découpler l'influence de chacun. Dans cette autre partie du projet, une filière munie d'une partie conique de longueur variable sera utilisée. Ces montages permettront aussi de quantifier l'importance d'un phénomène peu étudié dans les travaux actuels, soit la déformation due à la présence d'instabilités capillaires telles que décrites pour la première fois par Rayleigh (1879). Ce processus consiste en la désintégration d'un filament, rendu instable à cause des forces interfaciales, en fines gouttelettes. Le montage expérimental utilisé dans cette partie du travail permettra de déterminer les conditions pour lesquelles on observe le bris de filament ("thread break-up"). Ce phénomène sera aussi observé et quantifié dans des conditions statiques. Toutes les études mentionnées ci-haut seront aussi effectuées sur des mélanges ayant subi une modification interfaciale. L'effet de l'ajout d'un compatibilisant sur la tension interfaciale sera mesuré à l'aide de la technique du "breaking thread" (fil cassant). Une étude sur la réduction de la tension interfaciale en fonction de la quantité de compatibilisant ajoutée sera faite. L'influence de la méthode d'incorporation de l'agent interfacial lors de la mesure sera analysée, en plus d'une étude sur l'effet de la température.

1.1.5 Organisation de la thèse

Dans ce document, on présentera d'abord un bref rappel des principaux types d'écoulement et des théories concernant la déformation de la phase dispersée. On y intégrera une revue bibliographie des travaux expérimentaux qui ont marqué le domaine des mélanges polymères, avec un accent sur les systèmes étudiés dans ce projet. Une revue plus spécifique concernant l'influence de la nature de l'interface sur les systèmes polyoléfines/polyamide sera présentée, un mélange pour lequel il existe un intérêt commercial. Les quatre articles parus ou à paraître seront ensuite présentés, suivis de conclusions et de recommandations.

1.2 Théories et revue de la littérature

On s'attardera spécifiquement à l'étude de l'influence de l'ajout du compatibilisant choisi dans ce travail. Cet agent interfacial a fait l'objet de plusieurs travaux au sein de ce laboratoire et son efficacité sera démontrée dans la prochaine section. Nous décrirons ensuite la méthode de mesure de tension interfaciale choisie. Nous terminerons par une revue des principaux travaux sur la déformation et la stabilité de la phase dispersée dans les mélanges polymères immiscibles.

1.2.1 Choix de l'agent interfacial

Le but de cette revue est de montrer les résultats obtenus pour des systèmes similaires à ceux étudiés dans ce projet. Cette revue sert à démontrer que le compatibilisant choisi est adéquat pour les systèmes étudiés.

La nature de l'interaction entre les deux polymères constituant le mélange se répercute sur les propriétés interfaciales, qui ont une importance primordiale sur les propriétés finales. Il est donc important de bien connaître les interactions présentes à l'interface. Aussi, on peut chercher à contrôler les propriétés de l'interface en la modifiant: on parle alors de compatibilisation. La compatibilisation consiste à modifier l'interface de façon à diminuer la tension interfaciale entre la phase dispersée et la matrice et à stabiliser la morphologie. Il y a plusieurs façons de procéder à la compatibilisation. On peut tout d'abord ajouter un troisième composant au mélange, qui présente des interactions de nature chimique ou physique pour les deux autres polymères. Les copolymères blocs ou greffés sont souvent utilisés. On peut aussi mélanger des polymères qui ont été préalablement modifiés ("fonctionnalisés") en solution ou à l'état fondu. La fonctionnalisation peut impliquer la formation de copolymères blocs ou greffés, ainsi que des réactions chimiques telles l'halogénéation, la sulfonation etc.

On s'intéressera aux mélanges de polyamide-6 (PA) et de polyoléfines, en particulier de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP). On se limitera à l'étude du rôle de l'interface sur la déformation de la phase dispersée (dimension et forme) et, lorsque c'est possible, à la relation avec les propriétés mécaniques. On traitera de l'influence de

l'ajout d'agents interfaciaux à base d'acide méthacrylique souvent utilisés pour ce type de système. On verra les deux cas possibles i.e. l'ajout du copolymère séparément et sa formation in situ à l'aide de polyoléfines fonctionnalisés.

Débutons cette revue avec les travaux de Willis et Favis (1988) dont l'objectif est de déterminer l'influence de l'ajout d'un ionomère sur la morphologie de mélanges de polypropylène (PP) ou de polyéthylène (PE) à un polyamide (PA). L'ionomère est un terpolymère (Surlyn de DuPont) dont la composition exacte est inconnue. Il contient environ 80 % de polyéthylène et 20 % d'un mélange d'acide méthacrylique (partiellement neutralisé avec du zinc) et d'isobutyl acrylate. Quelques mesures rhéologiques à 250°C ont montré que la viscosité du polypropylène est supérieure à celle du polyamide jusqu'à une fréquence de 20 rad/s. Sur toute la gamme de fréquence étudiée, le polyamide est plus visqueux que le polyéthylène. Les mélanges ont été effectués à 250°C dans une chambre de mélange interne (Brabender). Deux méthodes de mélanges ont été investiguées afin de vérifier l'affinité et la mobilité de l'agent interfacial dans la matrice ou dans la phase dispersée. La première méthode consiste à mélanger en une seule étape la phase dispersée, la matrice et le compatibilisant. La seconde comporte une première étape où l'agent interfacial (5 % massique) est d'abord ajouté au composant qui sera éventuellement la phase dispersée (PP, PE ou PA). Ces "pré-mélanges" sont ensuite utilisés pour préparer les mélanges finaux, qui contiennent 10 % de phase dispersée. Les résultats présentés ci-haut concernent la première méthode de mélange i.e. celle où tous les composants sont mélangés en une seule étape. Les

micrographies des mélanges PP/PA et PE/PA non-compatibilisés ont montré qu'il y a peu d'adhésion entre la phase dispersée et la matrice. La phase dispersée est sous forme de gouttelettes et sa surface est lisse. On observe aussi des cavités probablement dues au décollement des gouttelettes lors de la fracture. Les mêmes observations ont déjà été faites par d'autres auteurs, dont Subramanian (1985) qui a observé, dans les mélanges PE/PA non-compatibilisés des domaines grossiers, non uniformes et qui présentaient peu d'adhésion.

L'ajout de l'agent interfacial entraîne une réduction importante de la dimension des gouttelettes de la phase dispersée. Dans le cas où le polyamide est dispersé, le diamètre moyen des gouttes passe de 5 μm à 1,5 μm . Aussi, la surface des gouttes n'est plus lisse, laissant croire à une meilleure adhésion avec la matrice. Cette réduction de diamètre a été observée pour tous les mélanges compatibilisés. Cependant, il a été observé que la réduction est plus importante dans les cas où c'est le PA qui agit comme phase dispersée (presque le double). Cela pourrait être expliqué par le fait que l'agent interfacial a une plus grande affinité pour le polyamide que pour les deux polyoléfines. Cela a été vérifié par infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) sur les mélanges binaires. Il a été vu qu'il y a amidation entre les fonctions amine du PA et carbonyle de l'ionomère, surtout à de faibles concentrations en ionomère. Lorsque l'ionomère est mélangé avec le PE ou le PP, on n'observe pas d'interactions aussi fortes. L'ionomère a donc une forte affinité pour le PA et on observe une réduction plus importante de la dimension des gouttes lorsque ce dernier est dispersé. Aussi, on observe une réduction plus importante dans

le cas du PE par rapport au PP. Encore une fois, cela est attribué aux interactions préférentielles entre le PE et l'ionomère, ce dernier contenant lui-même 80 % de PE. Les résultats présentés jusqu'à maintenant concernent les mélanges contenant une quantité fixe (5 % massique basé sur la phase dispersée) d'agent interfacial. Willis et Favis (1988) se sont aussi intéressés à l'effet de la concentration en ionomère sur la morphologie des mélanges. La figure 1.1.1 montre une courbe type des résultats obtenus, soit du diamètre des gouttes en fonction du pourcentage d'ionomère ajouté. On peut observer que l'ajout d'une faible quantité d'ionomère est suffisant pour réduire considérablement (d'un facteur trois) le diamètre. En effet, à des concentrations supérieures à 5 %, la taille des particules n'est plus réduite et on observe un plateau, la capacité d'émulsification de l'agent étant stoppée. Cela peut être attribué au fait que l'interface devient saturée par l'ionomère. La quantité d'agent interfacial requis pour couvrir l'interface est reliée à plusieurs facteurs: méthode de mélange, affinité entre les deux composants, taux de diffusion et orientation à l'interface et capacité de l'agent à stabiliser le mélange contre la coalescence. La courbe d'émulsification (d vs % agent interfacial) est donc d'une utilité extrême. Bien que les auteurs n'aient pas mesuré les propriétés mécaniques de ces mélanges, il est à prévoir que l'ajout d'un excès d'ionomère n'aura pas une contribution bénéfique. D'autres études (Wu (1987)) ont montré que les propriétés mécaniques (ex: résistance à l'impact) dépendent en majeure partie de l'uniformité de la phase dispersée et qu'il doit exister une distance minimale entre les particules. La distribution des tailles de particules a aussi été influencée par

l'ajout du compatibilisant. L'ajout de 5 % d'ionomère entraîne une réduction de la polydispersité de l'ordre de 30 %. La deuxième méthode de mélange étudiée consiste à pré-mélanger l'ionomère à la phase dispersée. L'objectif de cette démarche est de vérifier si les interactions à l'interface sont augmentées, entraînant ainsi une réduction et une uniformisation supplémentaires de la phase dispersée. La deuxième méthode entraîne effectivement une réduction de diamètre (de l'ordre de 15 %) lorsque le PP (ou le PE) est la phase dispersée. Cela suggère une concentration accrue de l'ionomère à l'interface. Lorsque le PA représente la phase dispersée, on observe une augmentation du diamètre importante (68 %). Cette observation est attribuée au fait que l'interaction entre le PA et l'ionomère est assez grande pour assurer sa répartition lors du pré-mélange et empêcher sa migration vers l'interface lors de la seconde étape de mélange. Dans le cas où l'ionomère est d'abord ajouté à un polyoléfine, sa grande affinité pour le PA le fait migrer à l'interface. Ces hypothèses sont résumées de façon schématique à la figure 1.1.2.

Certains auteurs se sont intéressés à quantifier les réactions chimiques à l'interface de systèmes similaires à ceux étudiés dans ce travail. Par exemple, Macknight et al. (1985) ont étudié l'influence de la proportion d'acide méthacrylique (de 6,8 à 18 %) dans le copolymère EMA (éthylène-acide méthacrylique) lors de son mélange avec le PA. Les mélanges, contenant tous 10 % d'EMA comme phase dispersée, ont été préparés à l'état fondu (Brabender). Afin de vérifier s'il y avait eu réaction, on a procédé à la dissolution dans l'acide formique. Si on place un mélange non-compatibilisé dans cet acide, on

observera que le PA se dissout complètement et que le PE précipite. Si on ajoute un copolymère et qu'il y a greffage, on obtiendra une suspension colloïdale qui sera stable. Ce test (Moalu test) permet d'évaluer qualitativement le degré de réaction. Dans le cas du mélange non-compatibilisé, on a observé que la suspension formée n'est restée stable que 7 jours. Aussi, il a été possible d'extraire, avec du xylène, tout le PE. Dans le cas des mélanges compatibilisés, la suspension est restée stable pendant plus de 90 jours. Dans ce dernier cas, il a été impossible d'extraire le PE complètement. L'infra-rouge et des mesures de DSC confirment qu'il y a eu réaction d'amidation entre les groupements amines du PA et carboxyliques de l'EMA. On a aussi remarqué que le degré de réaction a augmenté avec la proportion de MA contenue dans le copolymère. On a relié ces observations à des micrographies des différents mélanges. Le mélange non-compatibilisé présente une morphologie typique de mélanges incompatibles (mauvaise adhésion, surfaces lisses). Après compatibilisation, on peut observer une réduction du diamètre de 50 %, pour un pourcentage de MA dans le copolymère de 6,8 % seulement. En augmentant ce pourcentage, on observe une morphologie où il devient difficile de distinguer les deux phases ($d < 0,1 \mu\text{m}$). Aussi, l'adhésion augmente et les mélanges sont plus uniformes. Les propriétés mécaniques à la rupture en traction augmentent de façon monotone avec le pourcentage de MA dans le copolymère. On a mesuré des augmentations de l'ordre de 20 % pour des contenus en MA allant de 6,8 à 18 %. Ces propriétés sont semblables ou supérieures à celles du mélange non-compatibilisé. L'efficacité de cet ionomère a aussi été vérifiée dans d'autres procédés de mise en forme

(Chen et al. (1993), Gonzalez-Nunez et al. (1993), Fellahi et al. (1995)). Les systèmes PA/PE sont aussi souvent compatibilisés avec des copolymères à base d'anhydride maléique (Ide et al. (1974), Serpe et al. (1990)) mais une revue sur ce sujet dépasse le cadre de ce travail.

1.2.2 La tension interfaciale

1.2.2.1 Définition

La tension interfaciale représente le travail réversible requis (par unité de surface) pour créer une interface à température et pression constantes:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1.2.1)$$

où γ est la tension interfaciale, G l'énergie libre de Gibbs et A la surface.

1.2.2.2 Méthodes de mesure de la tension interfaciale

Plusieurs méthodes de mesure de la tension interfaciale sont actuellement disponibles. On s'attardera ici aux méthodes qui peuvent s'appliquer à des polymères fondus. Les principaux avantages et désavantages de chacune seront décrits et on justifiera ensuite le choix de la technique choisie.

La plupart des méthodes utilisées consistent à quantifier la forme d'équilibre d'une gouttelette de polymère (fondu ou en solution) immergée dans une matrice d'un autre polymère. La forme finale de la gouttelette dépend de la tension interfaciale et de la

différence de densité entre les deux fluides. La plus ancienne méthode, due à Bashforth et Adams (1883), est la technique de la goutte sessile (sessile drop) telle que montrée à la figure 1.2.1. La tension interfaciale peut être déterminée à l'aide de:

$$\nu = \Delta\rho g x_{90} / X_{90} \quad (1.2.2)$$

où ν est la tension interfaciale, $\Delta\rho$ est la différence de densité des deux fluides, x_{90} est mesuré par x à $\theta=90^\circ$ et X_{90} est une valeur tabulée (Hartland et Hartley (1976)). Les équipements optiques ou vidéo utilisés lors de la mesure des dimensions de la goutte doivent être très précis. Aussi, on doit veiller à ce que la surface du support solide ne soit pas contaminée. Cette méthode permet de travailler à des températures et pressions élevées. La technique la plus répandue dans le domaine des polymères fondus est sans aucun doute la goutte pendante (pendant drop) dont le schéma est montré à la figure 1.2.2 (Andreas et al. (1938)). L'approche est similaire à la précédente mais les paramètres mesurés diffèrent. On calcule la tension interfaciale ainsi:

$$\nu = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{H} \quad (1.2.3)$$

où d_e est défini à la figure 1.2.2 et H est une valeur tabulée qui dépend du rapport d_f/d_e (Adamson (1982)).

Dans cette méthode, ce sont les manipulations de la goutte qui posent des problèmes (Anastasiadis et al. (1989), Kamal et al. (1994)). On doit s'assurer que la section du capillaire d'où sort la goutte soit parfaitement horizontale et mouillable par le fluide (problème de détachement de la goutte). Les parois du capillaire ne doivent pas mouiller

le fluide sinon il peut “remonter” le long du capillaire et fausser les mesures. Dans le cas de très faibles tensions interfaciales, la goutte devient très petite et les vibrations parasites peuvent la rendre instable. Le temps de vie de la goutte peut ne pas correspondre au temps requis pour une mesure à l’équilibre.

Dans la technique de la goutte tournante (spinning drop), une gouttelette de la phase légère est introduite dans un capillaire, contenant la phase lourde, qui tourne autour de son axe (Vonnegut (1942)). Cette gouttelette est alors soumise à une force centrifuge qui dépend de la vitesse de rotation et sa forme peut être représentée par un cylindre à bouts arrondis de rayon r . La tension interfaciale est donnée par:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \omega^2 r^3}{4} \quad (1.2.4)$$

où ω est la vitesse de rotation du capillaire. Cette technique est difficile à mettre en oeuvre dans le cas des polymères fondus. Compte tenu des hautes viscosités en jeu, le temps requis pour atteindre la forme d’équilibre peut être très long (plusieurs heures) même à des vitesses de rotation très élevées et les problèmes de dégradation thermique sont courants. La technique qui a été choisie dans le présent travail est probablement la plus simple et celle qui nécessite l’équipement le moins coûteux. Dans la méthode du fil cassant (breaking thread method), un filament de petit diamètre ($<60 \mu\text{m}$) du polymère ayant la plus haute température de transition vitreuse (ou de fusion) est inséré entre deux films minces ($\sim 300 \mu\text{m}$) de l’autre polymère. À cause de la tension interfaciale, ce filament est instable et se désintègre en gouttelettes. Le détail des calculs liés à ce phénomène est présenté à la

section suivante. Cette technique a été choisie, en plus des considérations économiques, pour les raisons suivantes. Aucune mesure de densité à l'état fondu n'est nécessaire. Lorsqu'on utilise les autres méthodes, on a souvent recours à des corrélations semi-empiriques. Les densités des deux polymères étudiés peuvent être très semblables, alors que cela pose un problème dans les méthodes mentionnées ci-haut. Cette méthode nécessite tout de même la mesure de la viscosité newtonienne (à très faible déformation). Il y a plusieurs années, cette mesure n'était pas au point. Depuis, le raffinement des rhéomètres à faible déformation (rhéomètre à plateaux) a permis d'obtenir des valeurs de viscosité précises. Finalement, le processus de bris du filament en gouttes est beaucoup plus rapide que le temps d'équilibre nécessaire dans les autres techniques. On évite ainsi les problèmes de réticulation, de dégradation et de modifications chimiques si souvent rencontrés avec les polymères fondus, spécialement si on utilise des résines commerciales.

1.2.2.3 Théorie du fil cassant

On doit remonter à Rayleigh (1879) qui a observé qu'une colonne de liquide est instable lorsque soumise à une perturbation de longueur d'onde λ supérieure au diamètre de la colonne, $2R_0$ (instabilité capillaire). Taylor (1934) a aussi observé le phénomène de bris de filament. Il a remarqué que, lors de la préparation d'une émulsion en cisillant deux liquides, des filaments de phase dispersée stables étaient formés. Après l'arrêt du cisaillement, le filament s'est graduellement brisé en gouttelettes. C'est Tomotika (1935) qui a élaboré une théorie pour des fluides newtoniens qui prédit avec succès la longueur

d'onde de l'instabilité et le diamètre des gouttelettes formées. Sa théorie permet de prédire le rapport critique $\lambda/2R_o$ pour lequel il y aura instabilité, en fonction du rapport de viscosité. Il a considéré un long cylindre de fluide newtonien immergé dans un second fluide newtonien. Il a obtenu l'expression de la variation du rayon du cylindre (voir schéma de la figure 1.2.3):

$$R(z) = \bar{R} + \alpha \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \quad (1.2.5)$$

où $\bar{R}$ est le rayon moyen du cylindre

α est l'amplitude de la distorsion

λ est la longueur d'onde de la distorsion

et z est une coordonnée le long du cylindre.

Du principe de conservation de volume, l'expression du rayon moyen est donnée par:

$$R^2 = R_o^2 - \alpha^2/2 \quad (1.2.6)$$

où R_o est le rayon initial. Lorsque la longueur d'onde dépasse la valeur $2\pi R_o$, l'aire interfaciale diminue avec l'augmentation de l'amplitude. Tomotika a montré que, dans ces conditions, l'amplitude doit croître exponentiellement avec le temps:

$$\alpha = \alpha_o \exp(qt) \quad (1.2.7)$$

où α_o est l'amplitude à $t=0$ et q , le taux de croissance de la distortion est donné par:

$$q = \frac{\nu \Omega(\lambda, k)}{2\eta_m R_o} \quad (1.2.8)$$

où η_m est la viscosité de la matrice et k est le rapport de viscosité (η_{fil}/η_m).

La valeur de la fonction $\Omega(\lambda, k)$ peut être calculée à l'aide d'équations trop longues pour être définies ici. Mentionnons que cette fonction permet de déterminer une longueur d'onde critique λ_m menant au bris du cylindre.

Le temps requis pour briser le cylindre peut aussi être déterminé par:

$$t_b = \frac{1}{q} \ln \left(\frac{0.8R_o}{\alpha_o} \right) \quad (1.2.9)$$

La théorie de Tomotika est à la base des travaux de Chappellear (1964), qui a été le premier à la développer pour l'utiliser dans la mesure de la tension interfaciale ("breaking thread method"). La théorie de Tomotika a été vérifiée pour plusieurs systèmes newtoniens. On peut s'attendre à ce que cette théorie ne soit pas adéquate pour décrire le comportement de systèmes viscoélastiques. Les déformations ou contraintes peuvent induire des variations au niveau des propriétés rhéologiques. Cependant, pour des systèmes très visqueux dont le temps requis pour le bris est long, Elmendorp (1986) a observé que cette théorie est adéquate.

1.2.3 Données disponibles dans la littérature

1.2.3.1 Systèmes d'homopolymères

Depuis les années 1970, beaucoup de données de tension interfaciale pour des systèmes d'homopolymères ont été rapportées, principalement des valeurs obtenues par la technique de la goutte pendante. En faire la revue complète ici serait trop long. La technique du fil cassant, quoique moins répandue, a aussi été utilisée pour mesurer la tension interfaciale

entre plusieurs homopolymères. Nous ne rapporterons ici que les études portant sur des polymères semblables à ceux utilisés dans le présent travail. Il n'y a pas de données expérimentales pour le système polycarbonate/polypropylène. Le système polyamide/polyéthylène a cependant été le sujet de plusieurs travaux sur la mesure de la tension interfaciale. Le tableau 1.2.1 donne les valeurs de tension interfaciale obtenues pour ce type de système. La masse moléculaire (M_n) est donnée lorsque fournie par les auteurs.

Tableau 1.2.1: Comparaison des valeurs expérimentales de la tension interfaciale disponibles dans la littérature (système PA/PE).

Fil	Matrice	Méthode utilisée	Tension interfaciale (mN/m)	Référence
polyamide-6,6	polyéthylène basse densité	fil cassant	6.4 à 270°C	Chappelear 1964
polyamide-6	polyéthylène haute densité	fil cassant	10.7 à 250°C	Elmendorp 1986
polyamide-6	polyéthylène haute densité $M_n=30300$ kg/kmol	fil cassant	13.5 à 230°C	Elemans et al. 1990
polyamide-6	polyéthylène haute densité	goutte pendante	12.5 à 230°C	Chen et al. 1993
polyamide-6	polyéthylène basse densité	fil cassant	14.4 à 230°C	Luciani et al. 1996

Ce tableau montre une bonne concordance entre les valeurs de tension interfaciale obtenues par cette technique pour ce type de système. Les études portant sur le polyéthylène de haute densité sont plus rares. Ce type de polymère possède souvent une viscosité élevée. Le taux

avec lequel se développe la distortion (q) devient alors très faible et les erreurs sur les mesures sont considérables. Aussi, l'influence des impuretés ou de l'imperfection du filament de départ est amplifiée. Théoriquement, la technique du fil cassant devrait pouvoir s'appliquer à n'importe quel type de polymère. Cependant, il a été observé expérimentalement que le bris de filaments de systèmes ayant des viscosités élevées est irrégulier ou ne suit tout simplement pas la théorie prédite par Tomotika (1935). Ces observations ont été d'abord faites par Chappellear (1964) puis confirmées par Elemans (1990), qui suggère de ne pas utiliser cette méthode avec des polymères ayant une viscosité supérieure à 100 000 Pa.s.

La température est un paramètre important dans les procédés de mise en forme des polymères et son effet sur la tension interfaciale a été étudié. La thermodynamique prévoit que la tension interfaciale diminuera de façon linéaire avec la température. Ce comportement a été vérifié à plusieurs reprises. On caractérise généralement l'influence de la température sur la tension interfaciale à l'aide du coefficient de température, $-dv/dT$, obtenu par régression linéaire. Aucun coefficient de température pour le système polyamide/polyéthylène haute densité n'a pu être trouvé dans la littérature. Nous ne rapporterons donc ici que quelques études typiques sur d'autres polymères (Tableau 1.2.2). Les valeurs du coefficient de température sont beaucoup plus faibles que celles habituellement rencontrées pour des liquides de faibles masses moléculaires. Cela est dû à la moins grande mobilité des chaînes de polymères (haute masse molaire) à l'interface. L'influence de la masse moléculaire des composants a aussi été déterminée (Wu (1969),

Anastasiadis et al. (1987), Ellingson et al. (1994)). De façon générale, la tension interfaciale augmente lorsque la masse molaire globale du système augmente. Les résultats des travaux de Kamal et al. (1994), présentés au tableau 1.2.2, montrent l'influence de la polydispersité. Dans le cas polydisperse, le coefficient de température est plus élevé. Dans leur étude, ces auteurs ont observé une diminution de la tension interfaciale pour ce système polydisperse: cette réduction a été attribuée au fait que les plus petites chaînes pouvaient migrer à l'interface et jouer le rôle d'agent interfacial.

Tableau 1.2.2: Comparaison des valeurs expérimentales du coefficient de température disponibles dans la littérature.

Goutte ou fil	Matrice	Méthode utilisée	Coefficient de température (mN/m°C)	Référence
acétate de polyvinyle	polyéthylène basse densité	goutte pendante	0.027	Wu 1969
plusieurs polymères polaires	polyéthylène basse densité	goutte pendante	<0.017	Roe 1969
polystyrène	polybutadiène	goutte pendante	0.015	Anastasiadis et al. 1988
polystyrène monodisperse	polypropylène	goutte pendante	0.045	Kamal et al. 1994
polystyrène polydisperse	polypropylène	goutte pendante	0.072	Kamal et al. 1994
polyamide-6	polyéthylène basse densité	fil cassant	0.045	Luciani et al. 1996

1.2.3.2 Systèmes compatibilisés (sans ou avec réaction)

Encore peu d'études se consacrent à la mesure de la tension interfaciale en présence d'un compatibilisant. Il faut spécifier que ce type de mesure est délicat. Premièrement, la préparation des échantillons demande réflexion. Comme les méthodes de mesures impliquent toujours la présence de deux phases distinctes (goutte/matrice ou filament/matrice), nous devons choisir la méthode d'incorporation de l'agent interfacial au système. Nous désirons obtenir une valeur de la tension interfaciale qui représente un procédé de mélange réel, où le compatibilisant a migré à l'interface. Dans un procédé typique de mélange, les forces visqueuses favorisent ce phénomène. Cependant, dans les méthodes statiques décrites précédemment, il n'y a pas d'écoulement et il est bien connu que les coefficients de diffusion dans les polymères fondus sont extrêmement faibles. On doit donc chercher à introduire l'agent interfacial dans le système de la façon qui maximisera sa présence à l'interface. Le plus souvent, on se borne à ajouter le compatibilisant dans une des deux phases sans trop se préoccuper de la saturation de l'interface. Pourtant, la possibilité de migration de l'agent à l'interface influencera les mesures. En utilisant la goutte pendante, Hu et al. (1995) ont montré que la valeur de la tension interfaciale peut différer selon la méthode de préparation des échantillons à tester. En incorporant un copolymère dibloc à une goutte de polystyrène dans une matrice de polydiméthysiloxane, la tension interfaciale a chuté de 29 % par rapport au système non compatibilisé. En l'ajoutant à la matrice, cette chute est passée à 82 %.

Les considérations mentionnées ci-haut deviennent encore plus critiques dans des systèmes réactifs où l'agent interfacial se forme *in situ* à l'interface. Des aspects cinétiques entrent maintenant en jeu. Pour que la réaction ait lieu, la conformation des chaînes doit être favorable. À l'état fondu, la viscosité du milieu jouera sur la mobilité de ces chaînes. Aussi, la réaction doit être à l'équilibre et ne pas évoluer durant la prise de mesure. Dans le cas du fil cassant, cela se traduira par des problèmes de reproductibilité et par des déviations par rapport à la théorie.

Quelques travaux ont quantifié la réduction de la tension interfaciale engendrée par l'ajout d'un compatibilisant réactif. Chen et al. (1993) ont observé, à l'aide de la technique de la goutte pendante, que la tension interfaciale diminuait par un facteur 7 (par rapport au cas non compatibilisé) lorsqu'un ionomère (Surlyn 9970) était ajouté à une matrice de polyéthylène entourant une goutte de polyamide. Toujours avec la goutte pendante, Fleischer et al. (1996) ont même pu déterminer la stoechiométrie optimale d'un agent utilisé pour compatibiliser le système polybutadiène/polydiméthysiloxane. La seule étude portant sur l'évaluation de la tension interfaciale en présence d'agent réactifs et utilisant la technique du fil cassant a été faite par Cho et al. (1996), qui ont mesuré la réduction de la tension interfaciale du système polyamide/polystyrène en présence d'un polystyrène modifié.

À notre connaissance, une seule étude a quantifié l'influence de la température sur la tension interfaciale en présence de compatibilisants (Wagner et Wolf (1993)). Selon la quantité d'un copolymère tribloc ajoutée au système polyéthylène

oxyde/polydiméthysiloxane, le coefficient de température demeure inchangé ou est plus élevé que celui des homopolymères. Sans pouvoir le vérifier, les auteurs ont attribué ces résultats à la concentration critique de micellisation, qui varie avec la température.

1.3 Déformation et stabilité de la phase dispersée

1.3.1 Principaux mécanismes de déformation

Nous débuterons cette section en rappelant brièvement les principaux types d'écoulement et les facteurs qui influencent la déformation de la phase dispersée dans un système à deux phases. Pour plus de clarté, on considère l'écoulement de la phase dispersée sous forme de gouttelette dans une filière telle que montrée à la figure 1.3.1. Cette filière est constituée d'une partie conique suivie d'un capillaire. Cette filière est représentative de l'écoulement typique que peut subir un mélange dans un procédé d'extrusion.

L'écoulement existant dans la filière est complexe. La première partie de la filière génère principalement un champ élongationnel. A cause de cette région convergente, le polymère est accéléré avant d'entrer dans le capillaire. Plusieurs auteurs ont rapporté que les écoulements extensionnels sont plus efficaces pour déformer et orienter (Grace (1974), Tsebrenko et al. (1976), Stone et al. (1986)). La plupart des travaux permettant de quantifier les paramètres régissant la déformation d'un fluide dans un autre a été faite sur des systèmes newtoniens. De façon intuitive, on peut tout de même émettre quelques réflexions. On peut imaginer que dans cette région, la déformation d'une gouttelette de phase dispersée sera favorisée par une tension interfaciale faible avec la matrice et par

des taux d'élongation élevés. Aussi, une gouttelette sera plus facilement déformée si sa viscosité est inférieure à celle de la matrice. Notons que la mesure des viscosités élongationnelles n'est pas encore au point et que le comportement d'un polymère peut être totalement différent de celui qu'on mesure en cisaillement. L'élasticité des composants est aussi importante dans cette région. En effet, si la matrice est très élastique, les chutes de pressions à l'entrée du capillaire seront importantes et la phase dispersée (si elle est moins élastique) sera plus facilement déformée. En effet, une matrice générant des forces normales élevées aura tendance à déstabiliser les structures formées, même si celles-ci ont une viscosité plus élevée que la matrice (Elmendorp et Maalcke(1985)). À l'entrée du capillaire, on peut donc retrouver des gouttelettes qui n'ont pas été déformées (essentiellement sphériques) ou qui ont été fortement allongées. De plus, il faut aussi mentionner que la contraction présente dans une telle filière favorise la coalescence.

Une fois dans le capillaire, la gouttelette est soumise à deux mécanismes compétitifs, soit la relaxation et le cisaillement. La relaxation (ou la recouvrance) s'effectue principalement au centre, où les contraintes sont nulles et où le refroidissement est le plus lent. Une gouttelette légèrement déformée dans la partie conique peut ainsi revenir à sa forme initiale. Si la phase dispersée est déjà sous forme de fibrille, on peut aussi imaginer que le phénomène de bris de filament dû aux instabilités capillaires sera accentué. Une étude de Kang et al. (1994) a permis d'observer et de quantifier le bris de fibres par le mécanisme d'instabilité capillaire. À l'aide d'un mélangeur muni d'une paroi

transparente, il a été vu que ce phénomène était effectivement possible au centre, dans une partie de l'écoulement où le cisaillement est nul. Les observations expérimentales (longueur d'onde et temps requis pour le bris) concordaient avec les prédictions théoriques de Tomotika.

Il ne faut pas négliger l'effet du refroidissement de l'extrudat à la sortie du capillaire. Si la périphérie se solidifie rapidement, le temps requis pour qu'il en soit de même au centre de l'extrudat est plus important. Il est alors possible que la morphologie observée au centre ne soit pas représentative de celle réellement développée dans la filière.

Nous traiterons maintenant des principales théories ou mécanismes de déformation d'une gouttelette de phase dispersée dans une matrice. Notre attention sera portée sur deux aspects importants: la déformation et la stabilité de la phase dispersée une fois déformée. Le premier à traiter de la déformation d'une gouttelette dans des champs de cisaillement et élongationnel uniforme a été Taylor (1934). Dans le cas d'un écoulement en cisaillement pur, Taylor a défini le nombre adimensionnel E :

$$E = We((19k + 16)/(16k + 16)) \quad (1.3.1)$$

où k est le rapport de viscosité (viscosité de la gouttelette/viscosité de la matrice) et We est le nombre de Weber, qui représente en fait le rapport des forces visqueuses aux forces interfaciales:

$$We = \frac{\eta^o \dot{\gamma} a}{\nu} \quad (1.3.2)$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, a est le rayon initial de la gouttelette. Ce nombre

adimensionnel, bien que valable pour des fluides newtoniens, nous permet tout de même de tirer certaines conclusions. Par exemple, on peut voir que la déformation est favorisée pour une contrainte de cisaillement élevée et une faible tension interfaciale entre les deux phases. Aussi, on peut voir qu'il est plus difficile de déformer une gouttelette de petite taille. Le nombre de Weber nous permet de calculer la valeur théorique du diamètre critique pour lequel il n'y a plus de déformation possible. À la suite des travaux de Taylor, plusieurs auteurs ont élaboré des théories sur la déformation d'une gouttelette mais toujours dans le cas de fluides newtoniens. Plusieurs de ces théories ont été vérifiées expérimentalement. Mentionnons les travaux de Rumscheidt et Mason (1961) qui ont observé différents types de déformation pour des écoulements de cisaillement et élongationnel uniformes, en fonction du rapport de viscosité k et de la tension interfaciale. Leurs résultats ne concordent avec la théorie de Taylor que pour des valeurs faibles de k . Il est important ici de noter que toutes ces études sont valables pour un écoulement uniforme qui est rarement rencontré dans la plupart des procédés de mise en oeuvre. C'est le cas d'un polymère qui s'écoule dans un capillaire (Poiseuille). Dans une telle situation, le taux de cisaillement n'est pas constant et la gouttelette sera plus ou moins déformée selon sa position radiale. Les théories précédentes ne sont donc pas directement applicables à des procédés réels et ne servent qu'à indiquer des tendances. Les théories qui tiennent compte du caractère élastique de la phase dispersée et de la matrice sont peu nombreuses. Han et Chuang (1985) ont tenté de prédire la forme de la phase dispersée dans un champ extensionnel. Ils ont montré que dans ce type

d'écoulement, la viscosité de la matrice était le principal facteur régissant la déformation de la phase dispersée. Les autres paramètres comme l'élasticité de la matrice et la viscosité de la gouttelette jouent un rôle mineur. Ce modèle a été confronté à des observations expérimentales et il n'est adéquat que dans le cas de faible déformation, ce qui n'est pas représentatif de la plupart des procédés de mise en forme.

Dans les deux principaux types d'écoulement, cisaillement et élongation, une gouttelette sera déformée en structure ellipsoïdale à faible taux de déformation. À mesure que le taux de déformation est augmenté, l'ellipse se transformera en long cylindre et se brisera éventuellement en petites gouttelettes. Ce qui est intéressant de retenir des principes discutés pour les deux types d'écoulements est ceci: un champ élongationnel est plus efficace pour briser une gouttelette. Prenons en exemple les travaux de Grace (1974) qui montrent la valeur critique correspondant au bris d'une gouttelette en fonction du rapport de viscosité (figure 1.3.2). On peut voir que, à un rapport de viscosité donné, la valeur de E_c requise (qui est proportionnelle à la force visqueuse) est inférieure pour un écoulement élongationnel.

Les théories disponibles traitent surtout de systèmes newtoniens qui sont soumis à de faibles déformations. Il est donc difficile de découpler l'influence des différents facteurs responsables de la déformation de la phase dispersée dans les systèmes composés de polymères viscoélastiques et soumis à des taux de déformation élevés. On peut toutefois récapituler en considérant la figure 1.3.3, qui montre deux cas extrêmes: a) la gouttelette est peu déformée et revient à sa forme initiale, b) la gouttelette est fortement allongée et

le filament produit se brise en petites gouttes (par cisaillement à la paroi ou par instabilité capillaire au centre).

Notons finalement qu'on s'est intéressé surtout aux concepts relatifs à la déformation d'une seule particule. Il ne faut pas oublier que la formation de fibres peut être aussi due à la coalescence de gouttelettes. Ce phénomène est surtout observé dans les mélanges contenant une concentration en phase dispersée élevée, où les collisions particule-particule sont favorisées. On s'intéressera donc aux conditions nécessaires à la fibrillation et à la stabilité de ce type de structure.

La formation de fibres dans les mélanges polymères est un sujet souvent rencontré dans la littérature. Les travaux de Dreval et al. (1983), portant sur des mélanges contenant 30% de polyéthylène dispersé dans du polystyrène, ont déterminé les conditions requises à la transition gouttelette/fibre. Ils ont effectué des expériences en cisaillement uniforme (rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan) et non uniforme (rhéomètre à capillaire). Leurs résultats (figure 1.3.4) montrent que la formation de fibres est gérée par le rapport de viscosité et la contrainte de cisaillement. La transition sphère/fibre n'est possible que pour des valeurs de contraintes bien définies en fonction du rapport de viscosité. Dans le cas d'un écoulement non uniforme (en capillaire), ils ont observé des cas où il y avait coexistence de gouttelettes et de fibres. Dans le rhéomètre rotatif cône/plan, le mélange n'est soumis qu'à du cisaillement alors qu'à l'entrée du capillaire, il y a un champ élongationnel. De plus, la coalescence est favorisée par la contraction avant le capillaire. Notons que ces auteurs prétendent que l'élasticité des composants a un rôle négligeable

dans le processus de déformation. Plusieurs auteurs n'arrivent pas à la même conclusion dans leurs études. Tsebrenko et al. (1989) ont observé que des gouttelettes viscoélastiques sont plus difficiles à déformer et nuisent à la formation des fibrilles. Cette observation avait aussi été faite par Elmendorp et Maalcke (1985) qui ont étudié les combinaisons suivantes: gouttelette viscoélastique dans une matrice newtonienne et gouttelette newtonienne dans une matrice viscoélastique. Dans le premier cas, et ce pour plusieurs systèmes, on a observé peu de déformation. Aussi, les gouttelettes sont stables et ne se brisent pas. Dans le second cas, les forces normales générées par la matrice ont favorisé la déformation et le bris des structures.

1.3.2 Influence de la compatibilisation

Les mélanges à base de polyoléfines et de polyamide sont principalement utilisés pour leurs propriétés barrières. Plusieurs brevets ont été déposés pour ce type de mélange. Cependant, pour que les propriétés barrières soient améliorées, on doit obtenir une morphologie où le PA est dispersé sous forme de plaquettes. Subramanian (1987) a montré que des mélanges PE/PA compatibilisés et préparés par extrusion-gonflage exhibent une structure laminaire très efficace en terme d'imperméabilité aux hydrocarbures. Malheureusement, dans ces articles, aucun détail sur la méthode de compatibilisation (nature de l'agent interfacial, mode d'addition) ou sur la mise en forme ne sont spécifiées. On se limite à présenter les résultats de mesures de propriétés physiques et mécaniques finales, sans tenter de les relier aux propriétés de l'interface.

En fait, bien peu d'articles s'intéressent aux relations entre l'interface et la déformation de la phase dispersée pour ce type de système. Les travaux de Willis et Favis (1988) discutés précédemment ont porté sur un seul type de mélange et une seule géométrie (gouttelettes), leur but étant de voir l'effet d'une modification de l'interface. Van Gheluwe et al. (1988) ont étudié le même système (PP/ionomère/PA) lors de l'extrusion-calandrage ("ribbon extrusion"). Ce procédé consiste à effectuer le mélange dans une extrudeuse mono-vis et à l'extruder à travers une filière plate. L'ionomère est ajouté au nylon dans une étape préalable (5 %). L'extrudat est ensuite étiré à l'aide de deux rouleaux refroidis à l'eau (figure 1.3.5). La vitesse d'étirement a été variée et on définit le "hot stretch ratio" (HSR) de la façon suivante:

$$HSR = \frac{V_R - V_E}{V_E} \quad (1.3.3)$$

où V_R est la vitesse des rouleaux et V_E est la vitesse de l'extrudat. Ces auteurs ont observé la morphologie et ont mesuré certaines propriétés mécaniques pour des HSR allant de 0 à 10, pour les mélanges (contenant 10 et 30 % de PA) non-compatibilisés et compatibilisés.

Cette méthode de mise en forme entraîne des variations de morphologie importantes. A la sortie de la filière (1, figure 1.3.5), la phase dispersée (PA) est sous forme de gouttelettes. Un peu plus loin (2, figure 1.3.5) comme l'extrudat est soumis à des forces élongationnelles, on retrouve la phase dispersée sous forme de fibres. A la sortie des rouleaux, on a appliqué une pression sur l'extrudat allongé et induit une composante

élongationnelle dans la direction transversale à l'écoulement. On obtient alors une structure lamellaire.

Des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que l'augmentation du HSR favorise une structure lamellaire. Cependant, sans compatibilisation, cette structure "en étage" entraîne une délamination facile des extrudats. Ce phénomène est encore plus accentué dans le cas des mélanges contenant 30 % de PA. Lorsqu'on ajoute l'ionomère, la structure "en couche" n'existe plus pour le mélange contenant 10 % de PA. En fait, les extrudats ressemblent à ceux du PP pur. A une concentration de 30 % PA, on trouve toujours une structure lamellaire mais elle est beaucoup plus fine que celle observée pour le mélange non-compatibilisé. Les auteurs attribuent cet effet de l'agent interfacial à l'augmentation du rapport de viscosité (qui passe de 0,46 à 0,76) et à l'amélioration de l'interface entre les deux phases. D'autres auteurs ont aussi montré obtenues des morphologies plus fine à des rapports de viscosité se rapprochant de l'unité (Wu (1987), Tsebrenko et al. (1989)). Il est à noter que l'ionomère est d'abord ajouté au polyamide avant l'extrusion. À la lumière des travaux cités précédemment (Willis et Favis (1988)), le fait de mélanger l'ionomère d'abord au polypropylène aurait entraîné une structure fibrillaire encore plus fine. L'affinité de l'ionomère pour le PA l'empêche probablement de migrer à l'interface dans un mélange subséquent. Van Gheluwe et al. (1988) ont aussi établi des relations entre les observations morphologiques et certaines propriétés mécaniques telles le module en traction, la contrainte au seuil et l'allongement au seuil. On compare les résultats obtenus

pour le PP seul et les différents mélanges. Le PP pur exhibe un comportement standard en fonction du HSR. On observe une augmentation des propriétés due à l'alignement moléculaire qui entraîne une structure ordonnée. A mesure que le HSR augmente, il arrive un point ultime où apparaissent des défauts dans la structure. Tout étirement supplémentaire provoque une chute des propriétés. Ce comportement n'est plus observé lorsque le PP contient 10 % de PA: le module n'est plus affecté par le HSR. Le mélange conserve les propriétés du PP seul sur toute la gamme de HSR étudiée. Lorsque le mélange contient 30 % de PA, il n'y a aucune augmentation des propriétés. Cela est en accord avec les micrographies correspondantes qui montraient des échantillons se délaminant facilement. Les propriétés des mélanges compatibilisés augmentent de façon continue avec le HSR. Ces travaux ne contiennent pas de détails sur la nature de l'interface, mais la mesure de l'aire sous la courbe d'un essai de traction peut en donner des indications. En général, cette mesure est associée à une distribution étroite de fines particules et à une bonne adhésion interfaciale. On observe, en effet, des valeurs supérieures pour les mélanges compatibilisés, confirmant le fait que l'ionomère est efficace à faciliter le transfert de contraintes à travers l'interface par rapport aux systèmes non-compatibilisés.

Gonzalez-Nunez et al. (1993) ont aussi étudié les paramètres influençant la morphologie de mélanges (PE/ionomère/PA) extrudés par calandrage. Dans ce cas-ci, l'ionomère a d'abord été ajouté au PE, afin de favoriser les interactions possibles à l'interface tel que discuté précédemment. Des micrographies montrent que la déformation de la phase

dispersée est favorisée par l'augmentation du HSR. Des micrographies prises dans la direction transversale à l'écoulement montrent bien l'aspect bi-dimensionnel du procédé. La déformation dans cette direction demeure toutefois moins importante. L'analyse d'images a permis de quantifier l'effet de l'ajout de l'ionomère sur la morphologie. On utilise un facteur de forme, F , défini par:

$$F = \frac{4 \pi A}{P^2} \quad (1.3.4)$$

où A est la section de la goutte et P son périmètre. Une valeur de $F=1$ représente une sphère. Une fibre continue de très faible diamètre est représentée par $F=0$. Le facteur de forme a été évalué pour les directions parallèle et transversale à l'écoulement. À la figure 1.3.6, on peut observer que la déformation de la phase dispersée est réduite lorsqu'on ajoute l'ionomère. Cela accentue le fait qu'une faible tension interfaciale entraîne une taille des particules inférieure et qu'il est plus difficile de déformer de petites particules.

On peut comparer les travaux de Gonzalez-Nunez et al. (1993) sur le système PE/PA et de Van Gheluwe et al. (1988) sur le système PP/PA puisqu'ils ont utilisé le même procédé. On peut d'abord remarquer que, avant calandrage, le diamètre des gouttes est beaucoup plus faible dans le premier cas. Cela montre bien que le compatibilisant a une affinité plus grande pour le PE que pour le PP. De plus, on a mélangé l'ionomère au PA dans une première étape, ce qui a favorisé une chute de la tension interfaciale et, par le fait même, une réduction plus importante de la taille de la phase dispersée. Aussi, ces

travaux permettent de voir que l'ajout d'un agent interfacial n'est pas toujours bénéfique: cela dépend de l'utilisation des mélanges. Par exemple, une "trop bonne" adhésion entre les phases peut entraîner la formation de domaines de phase dispersée trop petits et qui ne sont plus déformables.

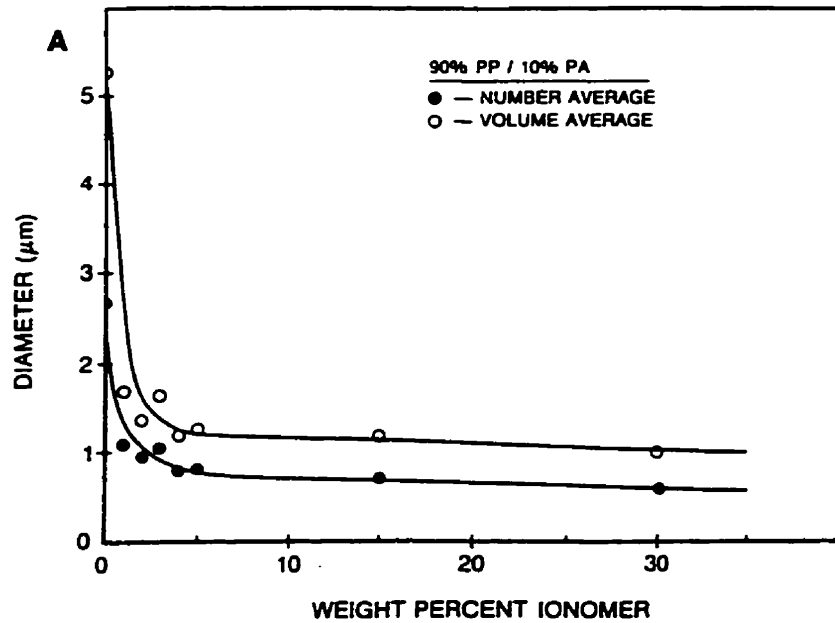


Figure 1.1.1: Courbe d'émulsification pour un mélange polyamide/polyéthylène. Influence de l'ajout d'un ionomère (Willis et Favis, 1988).

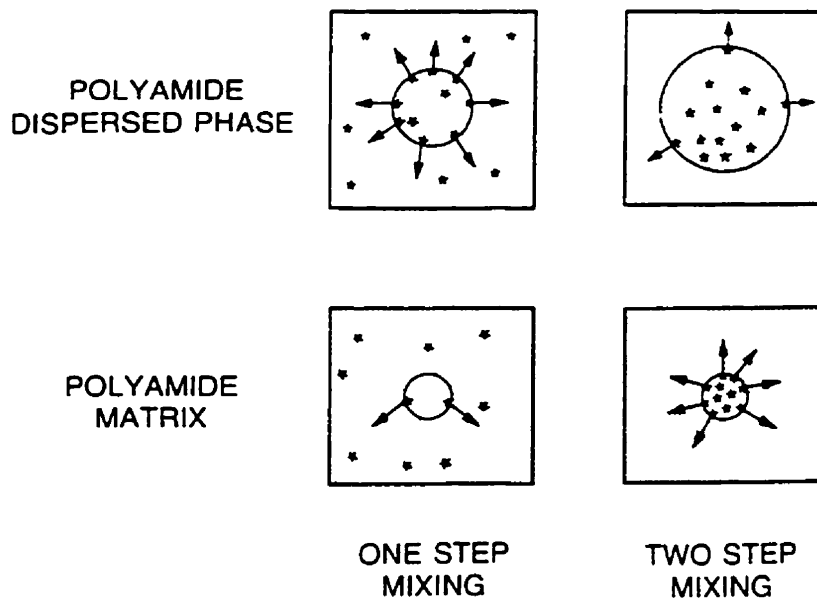


Figure 1.1.2: Schéma comparant les mécanismes proposés pour la migration du compatibilisant à l'interface pour deux types de mélanges (Willis et Favis, 1988).

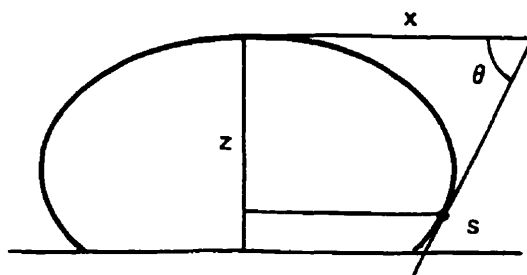


Figure 1.2.1: Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte sessile (Hartland et Hartley, 1976).

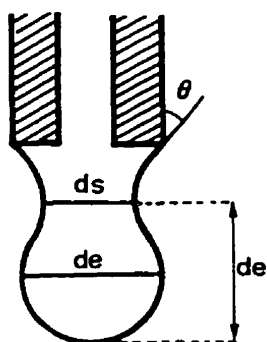


Figure 1.2.2: Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte pendante (Andreas et al., 1938).

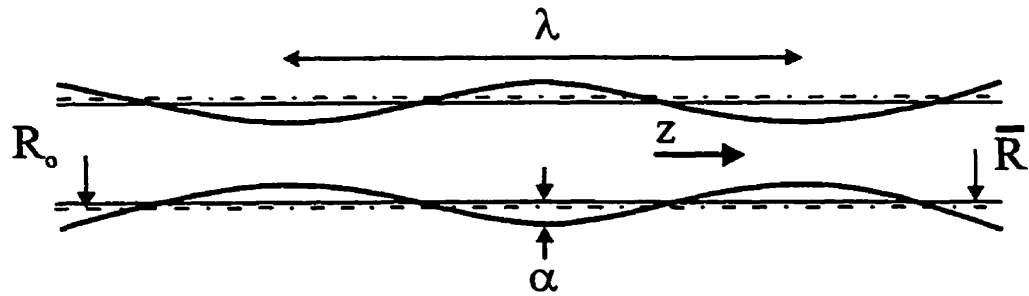


Figure 1.2.3: Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique du fil cassant.

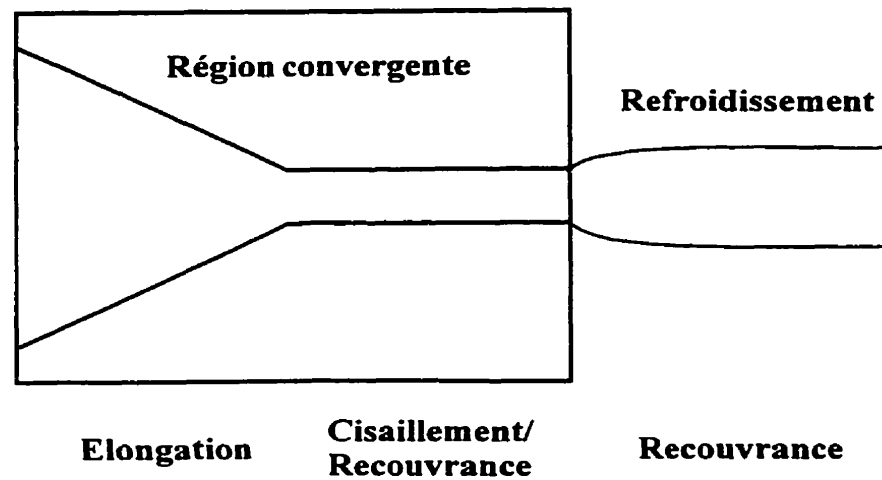


Figure 1.3.1: Filière représentant les principaux types d'écoulement présents dans les procédés de mise en forme.

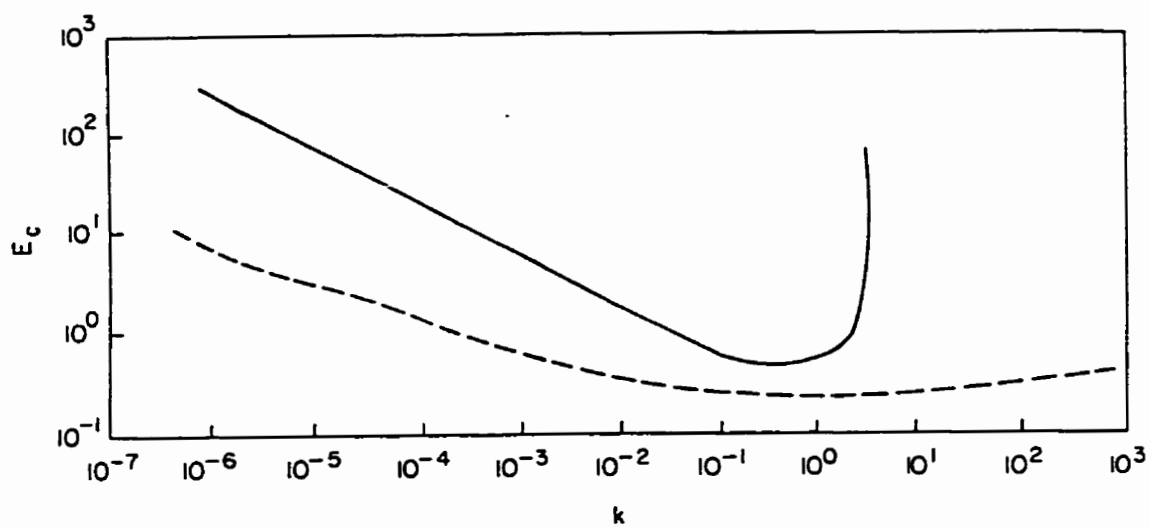
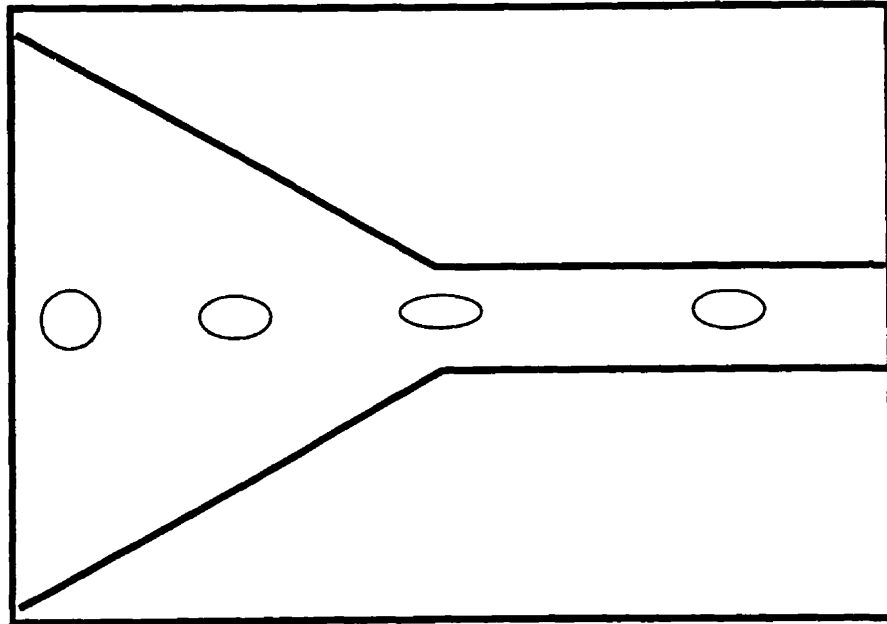
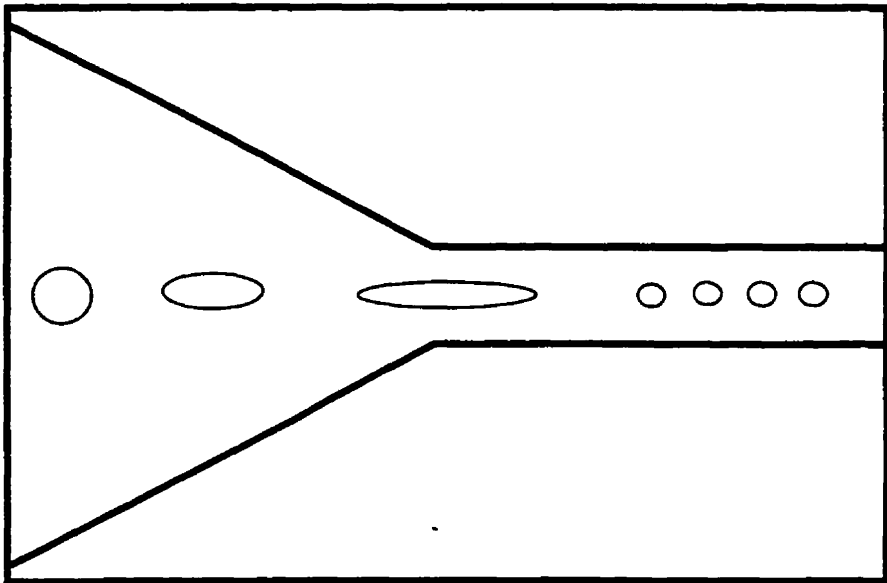


Figure 1.3.2: Influence du type d'écoulement (cisaillement/élongation) sur la déformation d'une particule en fonction du rapport de viscosité (Grace, 1974).



a)



b)

Figure 1.3.3: Principaux mécanismes de déformation de la phase dispersée.

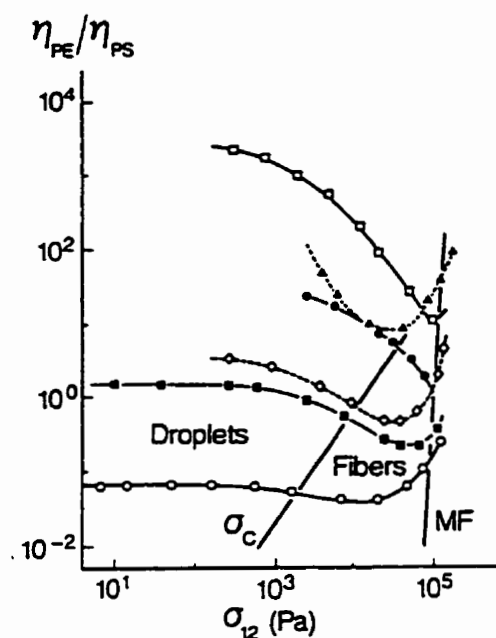


Figure 1.3.4: Influence de la contrainte et du rapport de viscosité sur la formation de fibres dans un capillaire (Dreval et al., 1983).

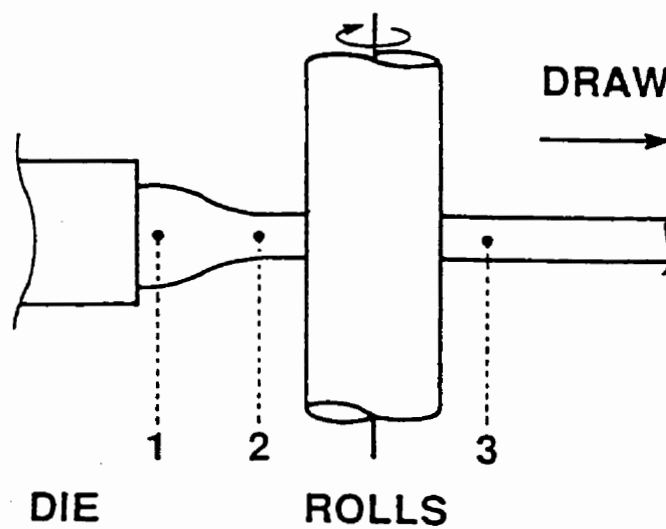


Figure 1.3.5: Procédé d'extrusion-calandrage (Van Gheluwe et al., 1988).

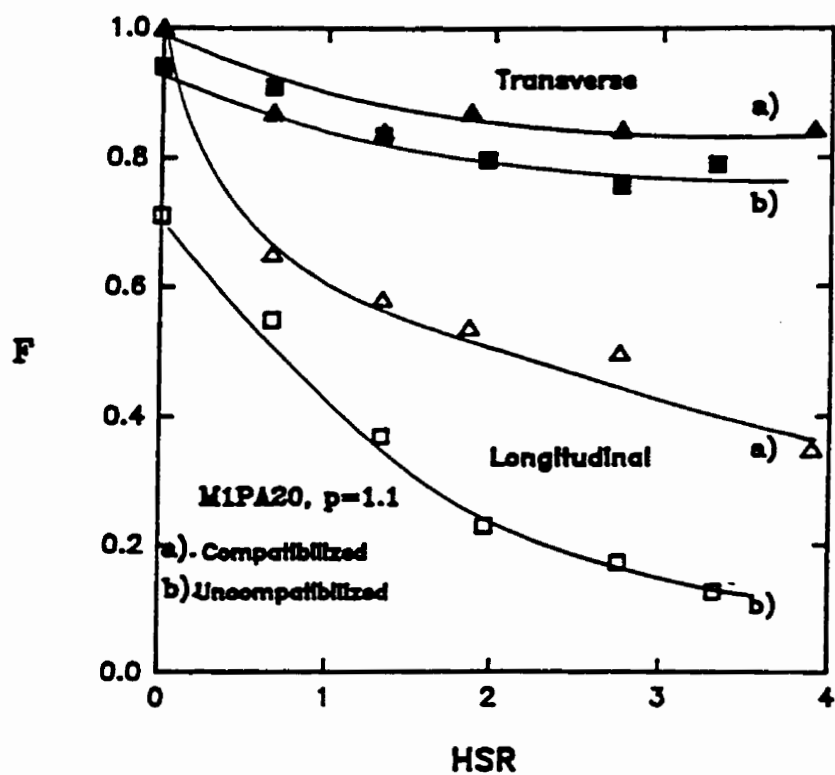


Figure 1.3.6: Influence du HSR (hot stretch ratio) sur le facteur de forme de la phase dispersée (Gonzalez-Nunez et al., 1993).

CHAPITRE II

TRANSITIONS GOUTTELETTES/FIBRES GÉNÉRÉES DURANT LA MISE EN OEUVRE DE MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES

Dans ce premier article, la morphologie de mélanges de polymères immiscibles mis en forme dans une extrudeuse bi-vis équipée de capillaires ayant différentes longueurs a été étudiée. Les travaux ont porté sur les systèmes polycarbonate (PC)/polypropylène (PP) et polyamide (PA)/polyéthylène (PE). Cette étude exploratoire a permis d'identifier les paramètres qui affectent la déformation de la phase dispersée: la concentration, la géométrie de la filière à la sortie de l'extrudeuse, les forces visqueuses, le taux de refroidissement des extrudats et la compatibilisation.

DROPLET/FIBER TRANSITIONS IN IMMISCIBLE POLYMER BLENDS GENERATED DURING MELT PROCESSING¹

BY

N. CHAPLEAU and B.D. FAVIS
CENTRE DE RECHERCHE APPLIQUÉE SUR LES POLYMÈRES (CRASP)
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL
P.O. BOX 6079, STN. CENTRE-VILLE
MONTREAL, QUE., CANADA H3C 3A7

1. INTRODUCTION

In the past fifteen years, research into polymer blends has increased significantly. The blending of thermoplastics can generate materials with unique properties. Depending on the size and shape of the minor phase, many properties can be improved such as impact strength, tensile strength and impermeability to solvents. Blending can also have many sound economic advantages.

Polymer blends differ from composite materials which contain a rigid phase. Polymer blends form a multiphase system with a deformable minor phase. When processed in the melt, an in-situ morphology can be developed. Depending on the properties of the components and the processing parameters, polymer blends have the potential of generating various minor phase sizes and shapes such as spheres, ellipsoids, fibers, plates, etc. It is thus important to characterize thoroughly each component and to understand the influence of certain processing parameters.

¹Published in J. Mater. Sci., 30, 142-150 (1995).

Many aspects must be taken into account when trying to predict the morphology of the minor phase. The final size and shape of the dispersed phase will depend on parameters that control deformation but also on those that concern the stability of a deformed particle. Depending on the processing conditions and the physical properties of each component, a droplet will retain its original shape or be deformed into a cylindrical body. In the last case, the highly elongated droplet can be unstable and break up into satellite droplets.

Most of the work concerning the deformation of particles in flow has been done on newtonian droplets suspended in a newtonian matrix. The work of Taylor [1], generalized later by Cox [2], has shown that particle deformation is a function of the capillary number and viscosity ratio. Some theoretical work by Han takes into account the elastic character of a droplet subjected to an elongational field [3]. However, most of these pioneering studies have been carried out on single droplets subjected to simple shear or pure elongational flows.

Several basic parameters have been found to be important in controlling particle deformation during processing. Many of these parameters have been studied extensively [4-6]. They are: viscosity/elasticity ratios, composition, interfacial tension, shear stress/shear rate and processing conditions (time of mixing, screw or rotor speed, type of mixing, drawing).

The type of flow field present in melt processing greatly influences the mechanism of minor phase deformation. An elongational flow has proven to be more effective in deforming particles than shear flow. Grace [7] has confirmed this while studying the break-

up of a droplet as a function of viscosity ratio. In the case of droplet/fiber transitions, numerous studies have confirmed this observation. Dreval et al. [8] observed that fiber formation was enhanced at the entrance of a capillary, where the contraction generates an elongational flow. They found that fiber formation occurred at specific values of viscosity ratios and shear stresses. These authors concluded that the role of elasticity of the components is negligible. However, other authors such as Tsebrenko et al. [9] have found that viscoelastic droplets are more difficult to deform. Elmendorp and Maalcke[10] have observed an important effect of the normal forces generated by a viscoelastic droplet on minor phase deformation and break-up. The mechanisms for break up of a particle play an important role on its final size and shape. Under static conditions (no flow), Lord Rayleigh [11] observed that a liquid thread submerged into another liquid was unstable and subjected to capillary instabilities. The liquid cylinder eventually broke into droplets. Tomotika [12] has developed a theory considering a long cylinder submerged in another fluid and found that the time required for break up by capillary instabilities depends on parameters such as interfacial tension, viscosity ratio and initial thread diameter. Stone et al. [13] have observed that another mode of break up (called end-pinching) is in competition with capillary instabilities, which was shown to be dependent on the viscosity ratio and initial L/D ratio of the elongated droplet. Although these observations were made under static conditions, they can be useful when qualitatively evaluating the stability of a fibril generated during flow.

Another important factor influencing the dispersed phase morphology is coalescence. If

particle-particle interactions are intense, due in particular to an elevated concentration or restricted geometries, numerous collisions and subsequent coalescence become critical parameters. Elemendorp has indicated that coalescence phenomena play a role at concentrations as low as 1 % [14]. This coalescence of particles in itself may lead to the modification of the shape of a spherical drop. Tsebrenko has shown photographically that in the entrance region of a capillary rheometer drops came together, collided and coalesced into a fiber-like morphology [9].

The size and shape of the minor phase can also be controlled by modification of the interface. The addition of a proper interfacial agent (compatibilizer) has proven to increase adhesion between the components and favor the reduction of the minor phase size in numerous studies [15-17]. Few studies, however, have tried to quantify the influence of the addition of a compatibilizer on particle deformation. A recent study on ribbon extrusion by Gonzalez et al. [18] has shown that adding an interfacial agent diminished the final state of deformation of the minor phase compared to the uncompatibilized case. Coalescence can also be significantly reduced in interfacially modified systems since the dispersed droplets become physically separated from each other during a given collision, by the interphase region [19-20].

The objective of this work is to study the morphological behavior of polycarbonate/polypropylene and polyethylene/polyamide blends prepared by twin-screw extrusion with a particular emphasis on factors resulting in droplet/fiber transitions. These phenomena are related to the processing parameters and the material characteristics of the

components. Also, the polyethylene/polyamide blend has been compatibilized in order to determine the influence of a modified interface on minor phase deformation.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Materials

The polycarbonate (PC) used in this study was Merlon M-39 obtained from the Mobay Corporation. The polypropylene (PP) was Pro-Fax 6501 from Himont. The high density polyethylene (PE) used was HDPE 56056 obtained from Dow Chemical. The polyamide (PA) used was Zytell 211 from Dupont. The ionomer used to compatibilize PE and PA was Surlyn 9020, also from DuPont. This ionomeric resin is a random terpolymer consisting of roughly 80% PE and 20% of a mixture of methacrylic acid, partially neutralized with zinc, and isobutyl acrylate. A previous study has shown that an amidation reaction takes place between the amine groups of the polyamide and the carbonyl groups of this ionomer [22]. The properties of all the polymers used are listed in Table 1. Unless specified otherwise, all blend concentrations are calculated by volume.

2.2. Compounding

Prior to a typical mixing experiment, the sample mixture was dried in order to minimize hydrolytic degradation. The PP was stabilized with 0.2 % antioxidant. The PP/PC blends were dried under vacuum for 17 h at 90°C. The PA was dried under vacuum at 110°C for

24 h. The ionomer was dispersed in polyethylene prior to mixing in a 9 to 1 ratio. In a previous study [15], pre-mixing the Surlyn with polyethylene has proven to be more effective in decreasing the dispersed particle size.

The materials were then blended in a ZSK-30 Werner-Pfleiderer intermeshing, co-rotating twin-screw extruder having a screw length to screw diameter ratio, L/D , of 40. The standard screw configuration used for all experiments is shown in Fig. 1. Feeding was performed under dry nitrogen and vacuum was applied in the decompression zone. Three capillary dies of different lengths were used, all having the same diameter of 3 mm and a 40° angular entry. The L/D ratios were 0.73, 2.2 and 4.4. The dimensions and configuration of this die are shown in Fig. 2. Cooling of the extrudates after die exit was performed in cold water in order to freeze-in the morphology.

The following conditions were used for blending. Experiments were performed at a constant volumetric flowrate of $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ which corresponds to an apparent shear rate of 775 s^{-1} in the die. The screw speed was maintained at 300 rpm. The temperature profile of the barrel was set at 230/236/240/244/244°C from feed hopper to exit. Under these conditions, the melt temperature in the die remained constant at 250°C. Some properties of the blends are reported in Table 2. The values of the interfacial tension were calculated using the harmonic-mean equation. Values of the shear stress at the wall are given for the blends containing 20 % minor phase.

2.3. Electron microscopy

A scanning electron microscope (JEOL JSM-T-220) was used to examine the shape and size of the dispersed phase. Longitudinal fracture surfaces were obtained from samples vitrified in liquid nitrogen. Samples were then coated with a gold/palladium alloy. Micrographs were taken in the center and at the periphery of the cross section of fractured samples. In the case of the compatibilized PE/PA blends, dissolution of the minor phase was performed. Samples were treated in decalin at 120°C for 1 h and rinsed in methanol. They were subsequently dried at 90°C for 24 hours.

2.4. Image analysis

A semi-automatic method of image analysis was used to quantify the size of the minor phase, when applicable. Two hundred measurements of diameter are considered for a given sample. The number-average diameter (d_n) and the volume-average diameter (d_v) were obtained. Details about this method have already been reported elsewhere [6].

2.5. Rheological analysis

The dynamic viscosity and the storage modulus as a function of frequency were measured using a Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS, Model 605). The experiments were performed in parallel-plate geometry under a nitrogen atmosphere at a temperature of 250°C. The curves representing these rheological properties versus frequency are reported in Fig. 3 and 4 for the PP/PC and PE/PA systems respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 5 will be referred to in this section in order to qualitatively identify the different types of flow encountered in the die used. This die can be divided into three regions. The converging region principally generates an elongational flow. The contraction will therefore favor the deformation of a droplet. Also particle-particle interactions are most likely to occur in that region. An elongated droplet will be subjected to two mechanisms in competition in the second region of the die. At the wall, the shear rate is important and deformation is favored. In the center, the blend is not subjected to any shear and more recovery/recoil can take place. Finally, the cooling region is also important because the time required to cool the centre of the extrudate is much longer than that needed for the periphery. It has been estimated that for a 3 mm extrudate this time can be of the order of 3 s. This cooling time is much higher than the characteristic times of the polymers at this temperature and it is possible that the morphology observed in the centre does not represent exactly the reality experienced during processing. For this reason, attention will be focused primarily on the periphery region.

3.1. PP/ PC blends (uncompatibilized)

The size of the minor phase versus L/D (or axial) and radial positions in the capillary die is shown in Table 3 for the PC dispersed in PP blend containing 5 % of dispersed phase. The results for the complementary blend are shown in Table 4.

3.1.1. Influence of radial position

For both 5 % polypropylene dispersed in polycarbonate and the complementary mixture, it can be seen that the minor phase is in the form of spherical droplets having diameters less than a micron. A reduction in size is observed at the periphery as compared to the centre of the thread for all blends. This illustrates the influence of the capillary wall, where shear rate is the highest. Depending on the radial position in the capillary, the blends are subjected to two mechanisms in competition, shearing and recovery. Since the shear rate is not constant over the radius of the capillary, the viscosity ratio varies significantly from centre to periphery. For instance, as it can be seen in Table 2, calculations based on zero shear viscosity at the centre show values of the viscosity ratio of 0.6 compared to 0.094 at the periphery, for PP dispersed in PC.

3.1.2. Influence of capillary length

The type of flow present in the die used in this work also varies along axial position or L/D . At the entrance of the capillary (see Fig. 5), the converging region generates principally an elongational flow. It is a well known fact that an elongational field is much more effective in deforming the minor phase [7]. Fig. 6 shows this feature for the 5 % PC/PP blend in the shortest capillary, which has an L/D ratio of 0.73 and is considered to represent essentially the entrance of the capillary. The importance of the deformation in elongational flow can be observed. For this 5 % PC/PP sample a high level of fiber formation was observed throughout the periphery region. Furthermore it can be seen that

the disintegration of highly elongated fibers is already taking place. In fact, all stages of sinusoidal distortion of a typical capillary instability are present. This suggests several important points. Firstly, it indicates that important deformation takes place at the entrance region. It also indicates that capillary instabilities play an important role in dispersed phase recovery/recoil mechanisms. Fig. 6 also emphasizes the short time-scale for generating capillary instabilities in flow since fibers are no longer observed at higher L/D . Furthermore, the break up of fibrils by this mechanism is also accelerated by the low viscosity PP matrix. Tomotika has shown that the time required for break up is inversely proportional to the viscosity of the matrix. Neither fibers nor capillary instabilities were observed at the centre of the thread for this sample where the effects of an elongational flow field could be expected to be most dominant. This is likely due to the finite time required to cool the centre of the thread as mentioned previously.

Capillary instabilities were not observed for the 5 % PP dispersed in PC blend (Fig. 7). Certain studies showed that a matrix generating high normal forces will destabilize droplets or fibrils [10]. In this work the PC matrix, which has a higher storage modulus than PP at this processing temperature could favor the disintegration of elongated structures. In the 5 % PP/PC case, spheres are always observed with the exception of the longest capillary where droplets/fibers are observed. These fibers may be an indication that the total strain experienced in the capillary is an important factor. It is interesting to note in the case of the low viscosity ratio 5 % PP dispersed in PC blend that capillary length plays an important role in minor phase deformation. In the capillary, shear flow would be

the dominant flow field and it is well known that deformation in shear flow is enhanced at low viscosity ratio.

An unexpected result is the fact that the size of the minor phase is greater when PC is the matrix, an effect that is apparent at low L/D and hence is due to phenomena before the capillary. According to Taylor's work [1], a highly viscous matrix like PC should enhance deformation. In this study, the size of the PC minor phase is much smaller than that of the complementary blend. This occurs even though PC is more viscous and has a higher storage modulus than PP (see Table 1). Furthermore, the shear stress generated by the low viscosity PP matrix is 5.5×10^4 Pa compared to 1.5×10^5 Pa when PC is the matrix. These results illustrate that deformation in an elongational field is not sensitive to the viscosity ratio as calculated with values of viscosity obtained in shear flow. Measurements of elongational viscosities are difficult to perform but general considerations on the behavior of different types of polymers can be made. For instance, an amorphous polymer such as polycarbonate would be expected to retain its newtonian like behavior when subjected to an extensional flow. On the other hand, crystalline polymers such as PP are known to exhibit strain hardening, inducing an increase in viscosity, at high elongational rates. These considerations could justify our observations but cannot be supported by experimental data at this time. Other laboratories have also observed a smaller minor phase size for high viscosity ratio blends [21].

3.1.3. Influence of composition

The effect of composition on minor phase size is shown in Fig. 8. Transitions from droplets (5 % minor phase) to fibers (20 % minor phase) are observed for all blends. These fiber-like structures can arise from the collision of small droplets or from the deformation of larger droplets exiting the extruder. Differences such as effect of periphery and L/D typically observed at 5 % are no longer apparent at 20 %. This would suggest a coalescence dominated mechanism for fiber formation at this higher dispersed phase concentration. A previous study [19] has shown that coalescence plays an important role in the increase of the minor phase size.

3.2. PE/PA blends (influence of compatibilization)

Table 5 shows the size and shape of the dispersed PE phase for the blends containing 5 % and 20 % PE, in the center and at the periphery of the extrudate. Values for both uncompatibilized and compatibilized blends are given. The data presented is for the capillary with L/D of 2.2. The micrographs corresponding to the blend containing 5 % minor phase (uncompatibilized and compatibilized cases) are shown in Fig. 9.

3.2.1. Influence of radial position

The 5 % PE uncompatibilized blend exhibits similar behavior to the low viscosity ratio PP in PC blends discussed previously. A transition from spheres in the centre to ellipsoids at

the periphery is observed. Also, fiber formation is again enhanced at 20 % PE both in the centre and at the periphery of the extrudate (micrographs not shown).

The blends consisting of PE and PA have been compatibilized with a polyethylene copolymer ionomer. The interactions between the ionomer, polyethylene and polyamide have been reported previously [22]. The ionomer acts as an interfacial agent and reduces considerably the dimension of the minor phase, as shown in Fig. 9. In the case of the 5 % compatibilized blend, it can be seen that the droplet size has decreased by a factor of three compared to the uncompatibilized case. Furthermore, no effect of radial position is observed and a spherical morphology is observed throughout. In the case of the 20 % compatibilized blend, the decrease in size is even more dramatic in the center and only ellipsoids are observed at the periphery. It can be seen that the final state of elongation in these compatibilized blends has been dramatically reduced compared to the uncompatibilized case. This seems to be in contradiction with the fact that good adhesion is believed to decrease interfacial slip and therefore favor deformation of the minor phase. However, these results are expected based on two phenomena. Firstly, the significant reduction in particle size would hinder deformation since it follows directly from Taylor's theory that it is more difficult to deform a small drop. Secondly, modification of the interface would be expected to reduce coalescence effects. Both of these phenomena would be expected to result in a reduction of the final state of elongation.

3.2.2. Influence of capillary length

The compatibilized 5 % PE/PA blends do not show a morphology dependence on L/D . It is interesting to note in Fig. 10 however that the compatibilized 20 % blend becomes more elongated at higher L/D . This again is probably due to a combination of larger dispersed phase size and increased particle-particle interactions. With respect to the influence of the elongational flow in the converging zone (before the capillary), it should be emphasized that a nearly spherical morphology was observed at the L/D of 0.73. Two possibilities may explain this morphology. Firstly, it may be that deformation took place in the converging zone followed by very rapid recoil and/or break up of elongated structures as in the PP/PC blends. A second possibility may be that, due to very small dispersed phase size, nearly no deformation occurred in the converging zone at all. Of the two possibilities, the second is most likely since strong interfacial interactions would also be expected to significantly increase the time of break-up of a fluid thread.

3.2.3. Influence of composition

The influence of composition for a compatibilized blend has already been discussed to a certain degree in the previous section. It is obvious that even though higher composition leads to a dependence of the morphology on L/D , the overall influence of composition on the morphology of these compatibilized blends is significantly reduced compared to the uncompatibilized case. These results would tend to support the previous statement that coalescence plays an important role in the formation of elongated morphologies. Previous

work in this laboratory has shown that interfacial modification significantly reduces dispersed phase coalescence effects [20].

4. CONCLUSION

The size and the shape of the minor phase in PP/PC and PE/PA blends prepared by twin-screw extrusion through a capillary die have been studied.

From SEM micrographs of fracture surfaces, it has been seen that intensive deformation takes place in the elongational flow generated in the converging region of the capillary. Typical capillary instabilities were observed near the entrance of the capillary (L/D of 0.73) for the 5 % PC dispersed in PP blend. A spherical morphology was observed at higher L/D ratios, indicating that the time required to generate these instabilities is very short in flow. This feature was not observed for the complementary blend.

Evidence of coalescence was shown for all blends containing 20 % of minor phase, for which fiber formation was enhanced at any radial or axial position whatsoever. Coalescence phenomena appear to be dominant under these conditions.

The addition of an ionomer to the PE dispersed in PA blends resulted in a dramatic decrease of the minor phase size. It has been observed that the final state of deformation of the dispersed phase is significantly diminished in the compatibilized blends.

REFERENCES

1. G.I. TAYLOR, Proc. R. Soc. **A146** (1934) 501.
2. R.G. COX, J. Fluid Mech. **37** (1969) 601.
3. C.D. HAN, "Multiphase Flow in Polymer Processing", (Academic Press, New York, 1981) 459 pp.
4. B.D. FAVIS, J. Appl. Polym. Sci. **39** (1990) 285.
5. B.D. FAVIS and J.P. CHALIFOUX, Polymer **29** (1988) 1761.
6. B.D. FAVIS and J.P. CHALIFOUX, Polym. Eng. Sci. **27** (1987) 1591.
7. H.P. GRACE, Eng. Found. Res. Conf. Mixing, 3rd, Andover, N.H. (1974).
8. V.E. DREVAL, G.V. VINOGRADOV, E.P. PLOTNIKOVA, M.P. ZABUGINA, N.P. KRASNIKOVA and Z. PELZBAUER, Rheol. Acta **22** (1983) 102.
9. M.V. TSEBRENKO, G.P. DANILOVA and A.Y. MALKIN, J. Non-Newt. Fl. Mech. **31** (1989) 1.
10. J.J. ELMENDORP and R.J. MAALCKE, Polym. Eng. Sci. **25** (1985) 1041.
11. J.W.S. RAYLEIGH, Proc. London Math. Soc. **10** (1879) 4.
12. S. TOMOTIKA, Proc. R. Soc. **150** (1935) 322.
13. H.A. STONE, B.J. BENTLEY and L.G. LEAL, J. Fluid Mech. **173** (1986) 131.
14. J.J. ELMENDORP and A.K. VAN DER VEGT, Polym. Eng. Sci. **26** (1986) 1332.
15. J.M. WILLIS and B.D. FAVIS, Polym. Eng. Sci. **28** (1988) 1416.
16. R. FAYT, R. JÉROME and PH. TEYSSIÉ, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **27** (1989) 775.
17. G. SERPE, J. JARRIN and F. DAWANS, Polym. Eng. Sci. **30** (1990) 553.
18. R. GONZALEZ-NUNEZ, B.D. FAVIS, P.J. CARREAU and C. LAVALLÉE, Polym. Eng. Sci. **33** (1993) 851.

19. J.M. WILLIS, V. CALDAS and B.D. FAVIS, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 4742.
20. B.D. FAVIS and D. THERRIEN, *Polymer* **32** (1991) 1474.
21. J. LYNGBAAE-JORGENSEN, "Polymer Alloys III", (Plenum Publishing Corp., 1983).
22. J.M. WILLIS, B.D. FAVIS and C. LAVALLÉE, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 1749.

LIST OF TABLES

1. Properties of polymers used. Values of dynamic viscosity and storage modulus estimated at 700 s^{-1} .
2. Properties of blends.
3. Number and volume average diameters (in μm) measured at different radial and L/D (axial) positions in the capillary for PC dispersed in PP.
4. Number and volume average diameters (in μm) measured at different radial and L/D (axial) position in the capillary for PP dispersed in PC.
5. PE dispersed in PA: comparison of number and volume average diameters (in μm) between the uncompatibilized blends and the blends containing 10% wt. ionomer (based on the dispersed phase). Results shown for the capillary of $L/D=2.2$.

LIST OF FIGURES

1. Configuration of the screw used in this study.
2. Dimensions and configuration of the die used in this study.
3. Dynamic viscosity and storage modulus as a function of frequency for polycarbonate and polypropylene.
4. Dynamic viscosity and storage modulus as a function of frequency for polyethylene and polyamide.

5. Dominant types of flow fields encountered in the die.
6. SEM micrographs showing the influence of capillary length for the 5 % PC dispersed in PP blend (periphery of extrudate). Note capillary instabilities at $L/D = 0.73$.
7. SEM micrographs showing the influence of capillary length and droplet/fiber transition for the 5 % PP dispersed in PC blend (periphery of extrudate).
8. SEM micrographs showing fiber formation for PC/PP blends when concentration is increased to 20 % ($L/D=2.2$).
9. SEM micrographs showing the reduction in minor phase size achieved through compatibilization of 5 % PE/PA blends with Surlyn ($L/D=2.2$).
10. SEM micrographs showing the influence of capillary length for the 20 % PE dispersed in PA compatibilized blend (periphery of extrudate).

Table 1: Properties of polymers used. Values of dynamic viscosity and storage modulus estimated at 700 s^{-1} .

COMPONENT	Density at 250°C (kg/m^3)	Zero shear viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	Dynamic viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	Storage modulus (Pa)
PP	750	1800	80	36000
PC	1080	3000	850	81000
PE	740	800	170	15000
PA	960	1000	290	26000

Table 2: Properties of blends.

BLEND	Interfacial tension ($\times 10^{-3} \text{ N/m}$)	Shear stress (wall) (Pa)	Viscosity ratio (center)	Viscosity ratio (wall)
PP in PC	7.86	150 000	0.6	0.1
PC in PP		55 000	1.7	10.6
PE in PA	12.6	110 000	0.8	0.6

Table 3: Number and volume average diameters (in μm) measured at different radial and L/D (axial) positions in the capillary for PC dispersed in PP.

L/D	CENTER		PERIPHERY	
	d_n (μm)	d_v (μm)	d_n (μm)	d_v (μm)
0.73	0.66	0.98	0.58	0.74
2.2	0.53	0.84	0.50	0.72
4.4	0.59	0.87	0.56	0.80

Table 4: Number and volume average diameters (in μm) measured at different radial and L/D (axial) position in the capillary for PP dispersed in PC.

L/D	CENTER		PERIPHERY	
	d_n (μm)	d_v (μm)	d_n (μm)	d_v (μm)
0.73	0.92	1.25	0.81	1.03
2.2	0.93	1.30	0.75	0.99
4.4	0.95	1.48	fibers	fibers

Table 5: PE dispersed in PA: comparison of number and volume average diameters (in μm) between the uncompatibilized blends and the blends containing 10% wt. ionomer (based on the dispersed phase). Results shown for the capillary of $L/D=2.2$.

BLEND		CENTER		PERIPHERY	
		d_n (μm)	d_v (μm)	d_n (μm)	d_v (μm)
5 %	uncomp.	1.63	2.37	ellipsoids	
	comp.	0.64	1.70	0.63	1.18
20 %	uncomp.	6.47 + fibers	7.83 + fibers	fibers	
	comp.	0.99	2.50	ellipsoids	

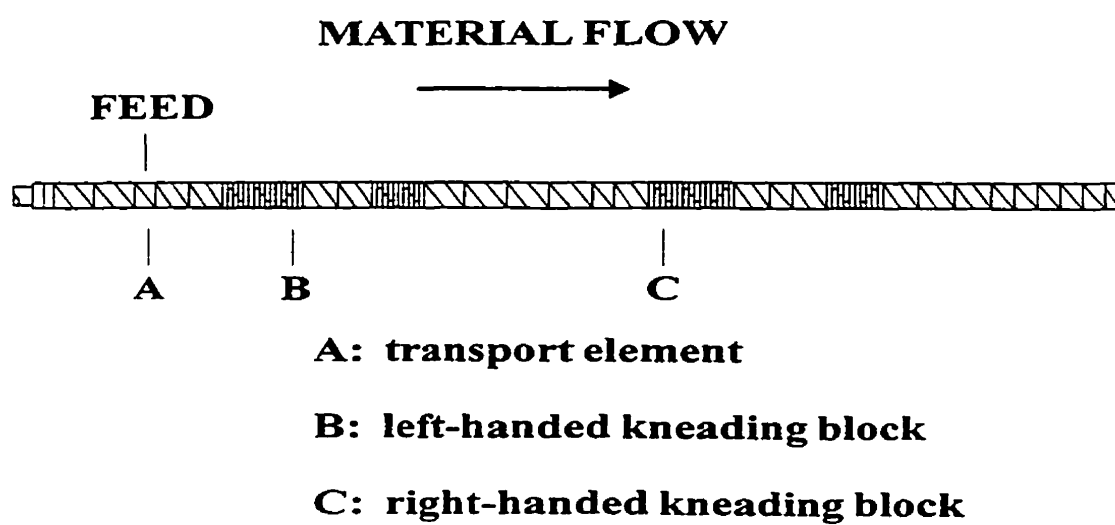


Figure 1: Configuration of the screw used in this study.

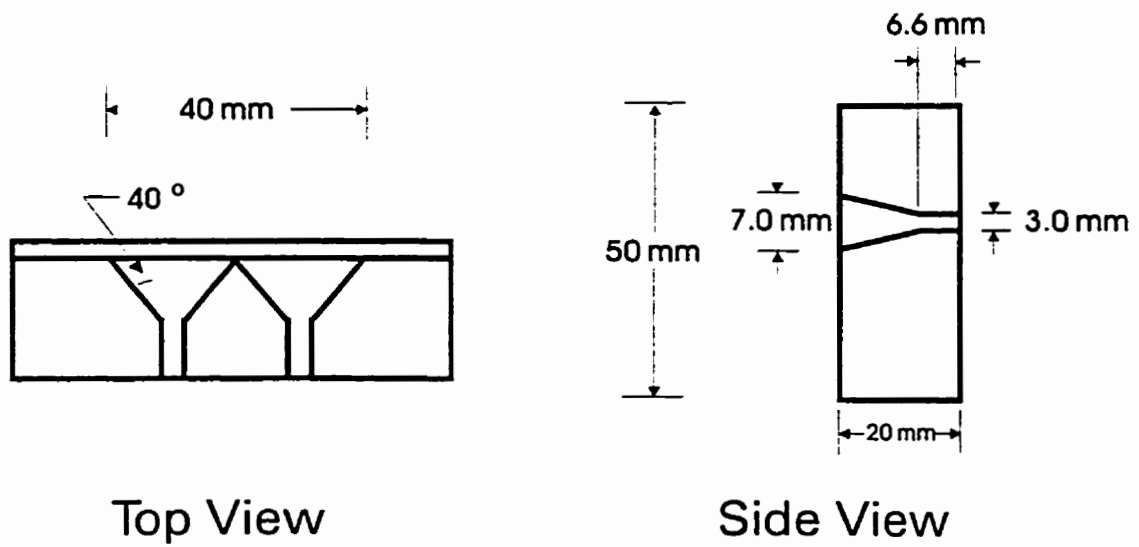


Figure 2: Dimensions and configuration of the die used in this study.

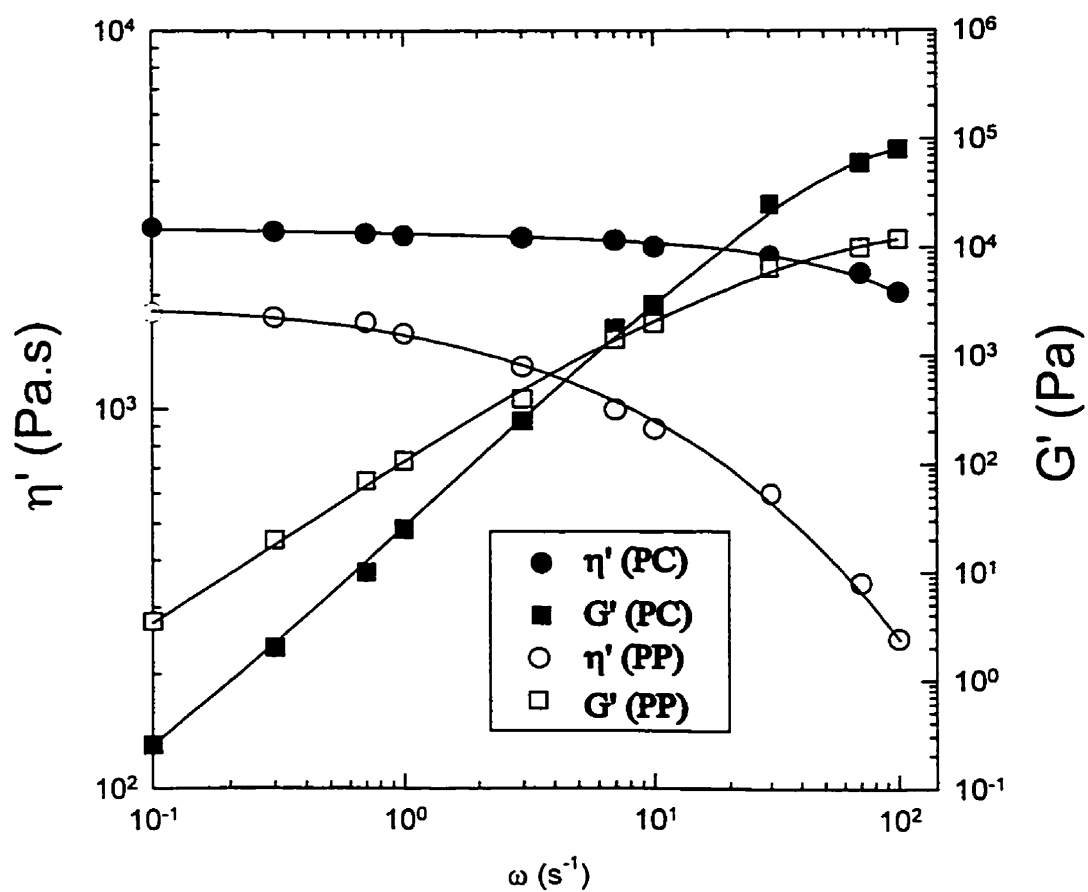


Figure 3: Dynamic viscosity and storage modulus as a function of frequency for polycarbonate and polypropylene.

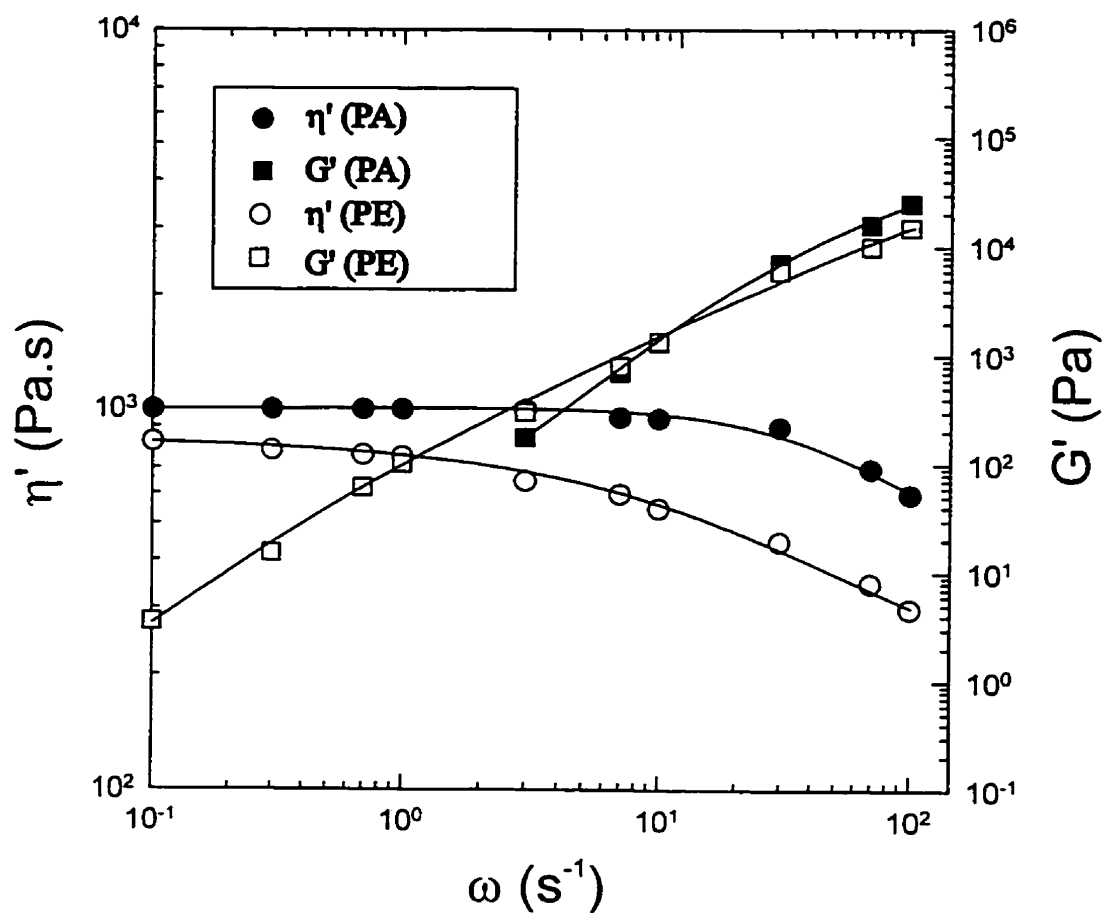


Figure 4: Dynamic viscosity and storage modulus as a function of frequency for polyethylene and polyamide.

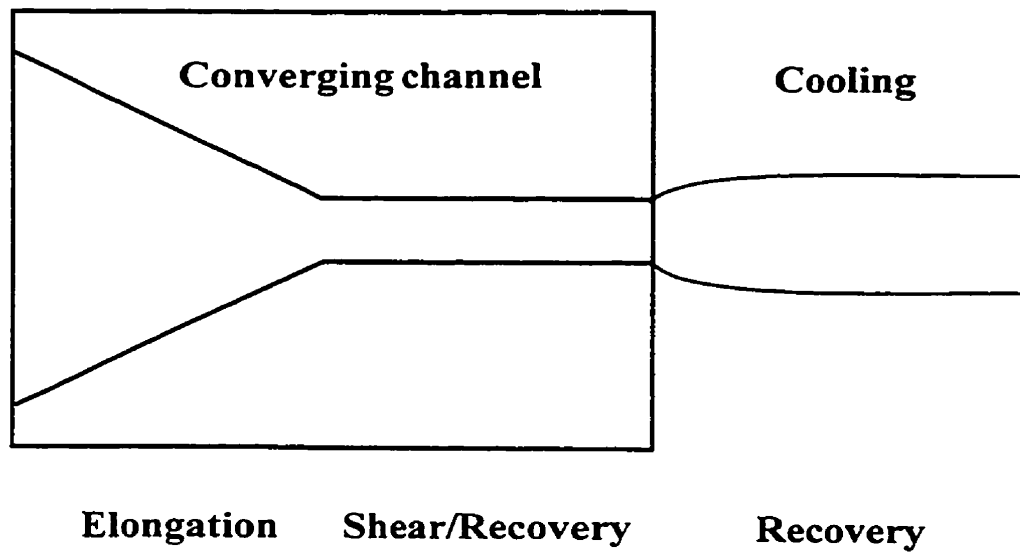
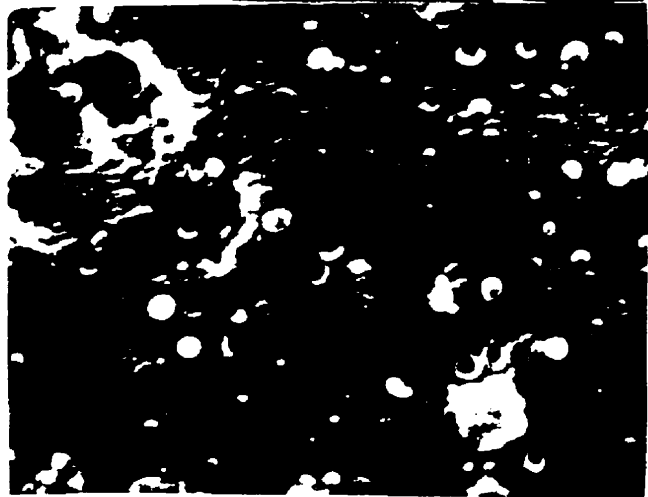


Figure 5: Dominant types of flow fields encountered in the die.

$L/D = 0.73$



$L/D = 2.2$



$L/D = 4.4$

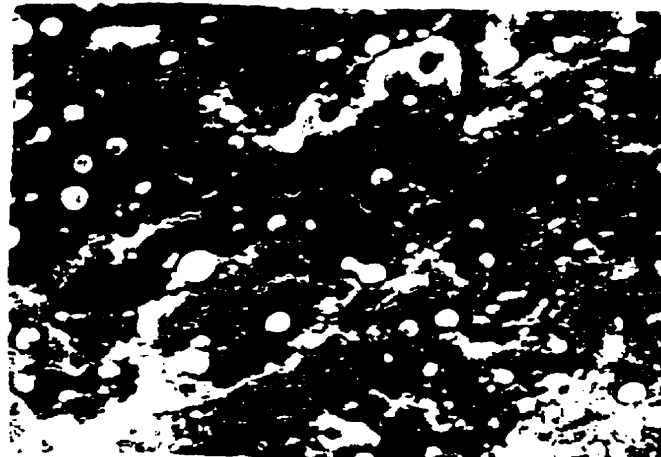


Figure 6: SEM micrographs showing the influence of capillary length for the 5 % PC dispersed in PP blend (periphery of extrudate). Note capillary instabilities at $L/D = 0.73$.

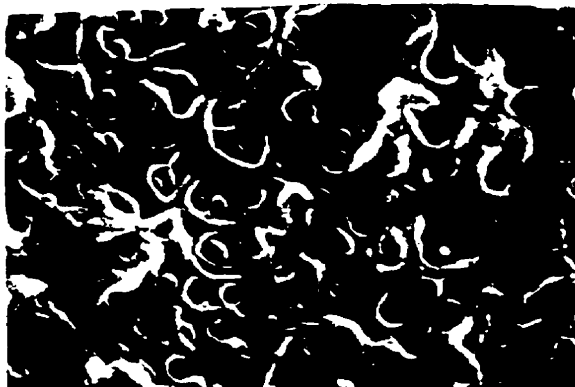
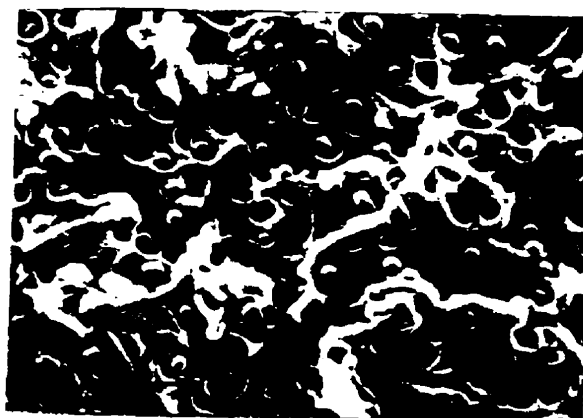
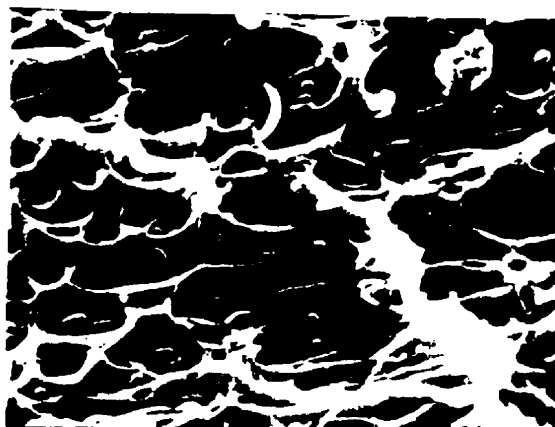
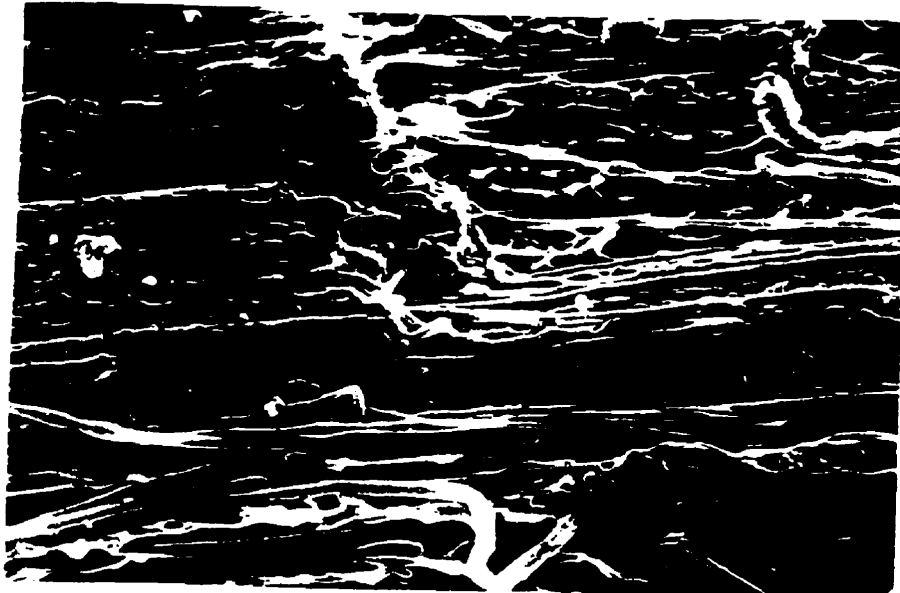
$L/D = 0.73$  $L/D = 2.2$  $L/D = 4.4$ 

Figure 7: SEM micrographs showing the influence of capillary length and droplet/fiber transition for the 5 % PP dispersed in PC blend (periphery of extrudate).



20 % PC dispersed in PP



20 % PP dispersed in PC

Figure 8: SEM micrographs showing fiber formation for PC/PP blends when concentration is increased to 20 % ($L/D=2.2$).

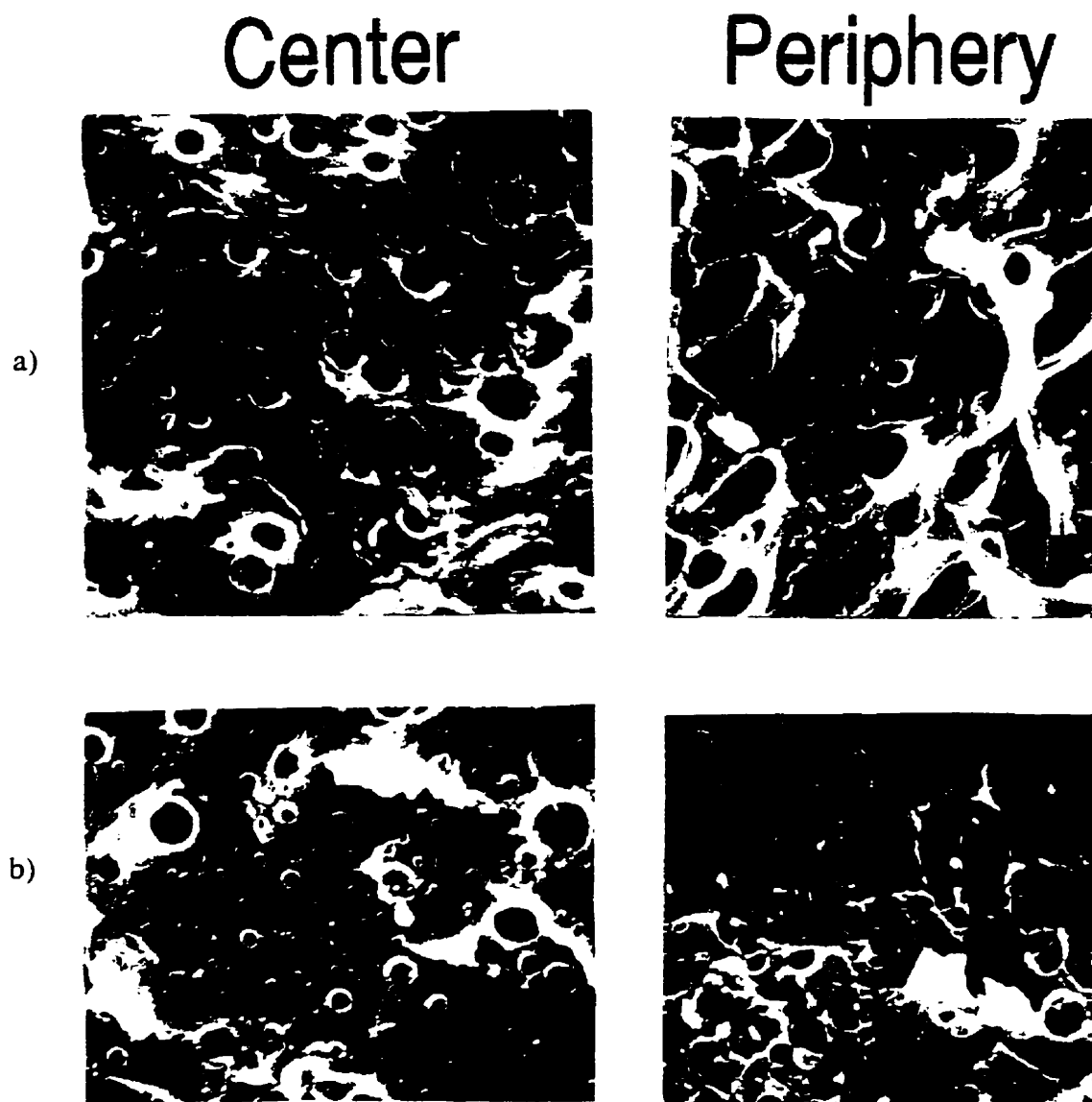
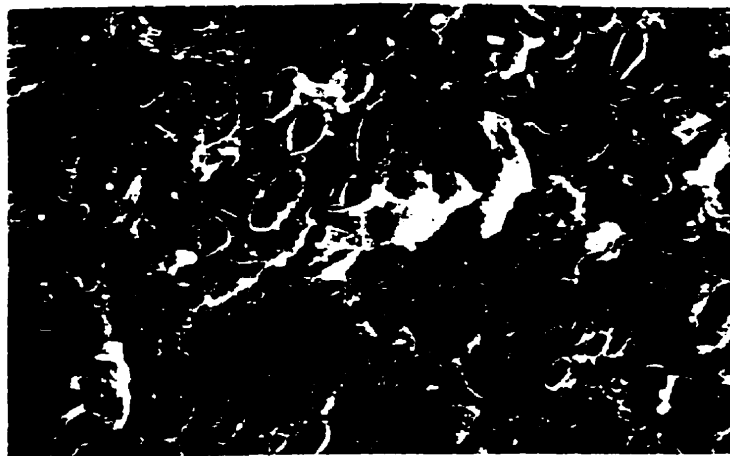
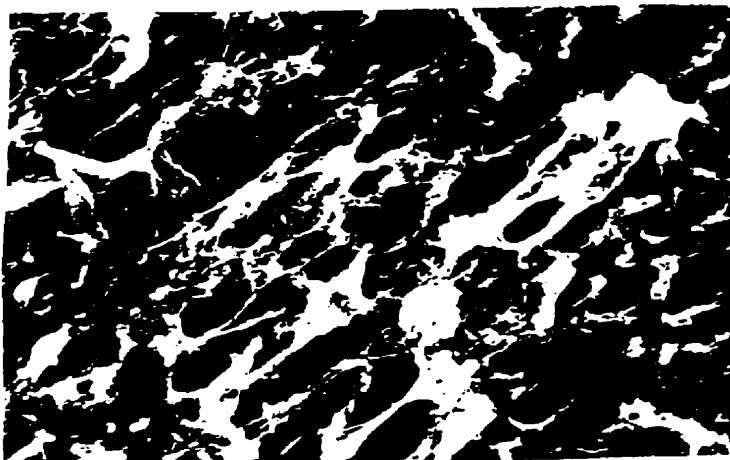


Figure 9: SEM micrographs showing the reduction in minor phase size achieved through compatibilization of 5 % PE/PA blends with Surlyn ($L/D=2.2$).
a) without compatibilizer. b) with compatibilizer.

$L/D = 0.73$



$L/D = 2.2$



$L/D = 4.4$

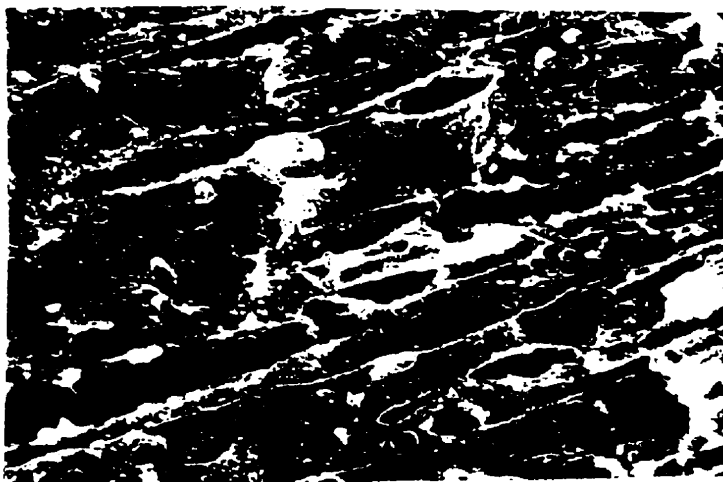


Figure 10: SEM micrographs showing the influence of capillary length for the 20 % PE dispersed in PA compatibilized blend (periphery of extrudate).

CHAPITRE III

MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE EN PRÉSENCE D'UN AGENT COMPATIBILISANT

Comme il a été vu au chapitre précédent que la compatibilisation joue un rôle très important dans le processus de déformation dans le mélange polyamide/polyéthylène, une étude approfondie de la nature de l'interface de ce système a été faite. La mesure de la tension interfaciale a été effectuée à l'aide de la technique du fil cassant (breaking thread). En présence d'un agent interfacial, la mesure s'est révélée être plus délicate et il a été montré que la méthode de préparation des échantillons génère des valeurs différentes de tension interfaciale. Grâce à la mise au point d'un procédé de coextrusion permettant de préparer des échantillons où la quantité de compatibilisant à l'interface est maximisée, des valeurs de tension interfaciale plus réalistes ont été obtenues.

MEASURING THE INTERFACIAL TENSION IN THE PRESENCE OF AN INTERFACIAL MODIFIER.

N. Chapleau, B.D. Favis¹ and P.J. Carreau,

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Department of
Chemical Engineering, Ecole Polytechnique de Montréal, P.O. box 6079, Station
Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

INTRODUCTION

The final size and shape of the dispersed phase in a binary immiscible polymer blend depend on the properties of the components as well as processing conditions. Several parameters can influence the final morphology of a blend such as: viscosity ratio, composition, blending methods (internal mixing, extrusion) and types of flow (shear, elongation)¹⁻⁴. In addition to the above, the role of the interface in controlling the morphology and final properties of a polymer blend is critical. The basic parameter which characterizes the interface is the interfacial tension and values for various homopolymer pairs, using different techniques, have been reported⁵⁻¹². The quantification of the properties of the interface is even more important when an interfacial modifier is added to the blend. Compatibilizers, mostly block copolymers, have been shown to be effective in reducing the minor phase size and increasing the stability of the morphology of many blends¹³⁻¹⁸. Measuring the interfacial tension in the presence of a modifier is an important problem. In a typical blending process, the shear and elongation forces favor the migration of the compatibilizer to the interface and

¹ Submitted to J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.

lowering of the interfacial tension can occur. However, in the methods used to determine the interfacial tension, the experiments are carried out under “static” conditions and the migration of the interfacial modifier is more difficult since the modifier must be added to either the matrix or dispersed phase. Interfacial tension measurements have already shown that the addition of a suitable compatibilizing agent can significantly lower the interfacial tension¹⁹⁻²⁵. However, depending on which component the interfacial agent has been added to, the measurements can lead to different values of interfacial tension²². A variety of methods are available for determining the interfacial tension, the pendant drop^{6, 11, 22} and spinning drop^{19, 26} techniques being mostly used. The above techniques are equilibrium methods and normally require long experimental times and involve complicated experimental procedures. A simpler and more expeditious technique is the breaking thread method, based on an analysis developed by Tomotika²⁷. The interfacial tension can be obtained by studying the break-up of a molten polymer fiber embedded in another polymer via a mechanism known as capillary instabilities. This analysis consists in quantifying the disintegration of an elongated thread which is subjected to a sinusoidal distortion as shown in Figure 1. The radius along the thread (coordinate z) is given by:

$$R(z) = \bar{R} + \alpha \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \quad (1)$$

where $\bar{R}$ is the average radius, α is the distortion amplitude and λ is the distortion wavelength. According to the theory, the distortions with a wavelength greater than the

initial circumference of the thread will grow exponentially with time:

$$\alpha = \alpha_o \exp(qt) \quad (2)$$

where α_o is the initial amplitude and the growth rate of this distortion, q , is given by:

$$q = \frac{\nu \Omega(\lambda, p)}{2 \eta_m R_o} \quad (3)$$

where ν is the interfacial tension and η_m is the viscosity of the matrix. The measurement of the initial amplitude α_o is not trivial but its value does not need to be determined. The growth rate, q , is evaluated from the slopes of semi-log graphs of the amplitude α vs. time. The function Ω can be calculated from Tomotika's original equations and will not be reported here. This function has a unique value for a given wave number defined as $X = 2\pi R_o / \lambda$, which depends on the viscosity ratio $p = \eta_t / \eta_m$, where η_t is the viscosity of the thread material. Although it is based on liquids exhibiting Newtonian behavior, it is believed that this analysis is adequate for viscoelastic polymers if the break-up process occurs at very low rates. In that case, the molten polymers essentially behave like Newtonian fluids and the zero shear viscosities can be used in the calculations. This technique has been used for measuring the interfacial tension between many molten homopolymer pairs and for evaluating the interfacial tension reduction due to the addition of compatibilizing agents^{10,20}.

In this paper we evaluate the interfacial tension between two polyethylenes and a polyamide using the breaking thread technique. The effect of adding a compatibilizing agent on the interfacial tension between polyamide and polyethylene is also considered.

In order to examine the influence of the method of incorporation of the compatibilizer, sample preparation techniques enhancing its proximity to the interface are investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

The properties of the materials used are reported in Table 1. The molecular weights are values supplied by the manufacturers using GPC (gel permeation chromatography). Two high density polyethylenes (PE-1 and PE-2) of different polydispersities were used. In order to minimize degradation, 0.2 wt. % of an antioxidant (Irganox 1010) was added to the polyethylenes. Surlyn is an ionomeric resin and was used as a compatibilizer between PA and PE. This ionomer is a random terpolymer consisting of approximately 80% PE and 20% of a mixture of methacrylic acid and isobutyl acrylate. The methacrylic acid is partially neutralized (70%) with zinc. A previous study²⁸ has shown that this copolymer is efficient in emulsifying PA and PE. Evidence of covalent bonding between the carbonyl of the ionomer and the terminal amine of the polyamide was shown in a previous work²⁹. Prior to any manipulation, all materials containing hydrophilic resins were dried under vacuum overnight.

Sample preparation

Two modes of preparation were used and illustrations of each method are shown in Figure 2. In both methods and for both systems, the polymer which has the highest melting or glass transition temperature (in our case PA) is used as the thread.

Method A

Method A is the "classical" method which consists of sandwiching a thin filament between two films of the matrix. Threads of the resins are drawn from a few pellets melted on a hot plate and cut into 10 mm long pieces and annealed in a vacuum oven in order to insure relaxation of any residual stresses. Typical thread diameters ranged from 20 to 60 μm . Thin films (approximately 300 μm thick) of the PE matrix are melt pressed. In order to study the role of the addition of the interfacial agent, films containing different amounts of ionomer were prepared for the PA/PE system. Since the ionomer has more affinity for PA, it was pre-mixed with PE. It has been shown¹⁵ that better minor phase size reduction is obtained when the ionomer is pre-dispersed in the component for which it has less affinity. Migration of the agent to the interface is then favored when melt blending. Also, it was impossible to produce polyamide threads containing the ionomer. The addition of the ionomer (which has elastomeric characteristics) made it difficult to obtain threads having uniform and small enough diameters ($< 100 \mu\text{m}$) to perform breaking thread experiments. Crimping of the PA threads was also enhanced. Thus, polyethylene matrices containing ionomer in concentrations ranging from 2.5 wt.% to 10 wt.% were prepared. Above this concentration, the observation of the capillary instabilities becomes difficult because of the opacity of the films even when molten. The PE-ionomer blends were prepared in a Brabender mixing chamber at 250°C (50 rpm, 10 min). These mixtures were also prepared in a Leistritz AG 30.34 intermeshing co-rotating twin-screw extruder in order

to study the influence of sample preparation. These blends were melt pressed into thin films to form the outer layers of the sandwich in the breaking thread experiment.

Method B

In Method B, the filament is directly coextruded in the matrix using two extruders. A single-screw extruder is fed with the desired matrix (PE or blends of PE and ionomer, prepared with the twin-screw extruder). The filament (PA) is introduced in the matrix via a secondary extruder (Figure 2). The die is a 30° cone with entrance and exit diameters of 7.5 cm and 4 mm, respectively. This convergent geometry favors elongation, which is maximum in the center. At the die exit, the diameter of the extrudate is lowered (below 3 mm) by pulling at a constant rate. The extrudates are cooled in water maintained at 10°C. The extrudates are then cut into small pieces (length of about 1 cm) and placed in an oven at 90°C for 12 hours to ensure relaxation of any residual stresses. This coextrusion method has many advantages compared to the "classical" method. Less impurities are observed at the interface. Also, filaments of smaller diameters can be easily obtained. This is particularly important for compatibilized systems since the presence of the modifier significantly slows down the breakup process. A small diameter filament breaks up more quickly and hence compensates for the above effect. As well, crimping of some resins such as polyamide during spinning of the thread is avoided. Despite all the above advantages, the main motivation for using the coextrusion set-up is to try to maximize the quantity of interfacial agent at the interface. In an actual mixing process, the interfacial agent can

reach the interface by diffusion but this mechanism is less important than the one generated by the mechanical mixing forces. This concept can be supported by considering that molten polymers are highly viscous: therefore, diffusion coefficients are extremely low and viscous forces are important. It is believed that in the co-extrusion process of method B, the extensional flow of the thread and the matrix containing the compatibilizer will favor the migration of a large quantity of the interfacial agent to the interface. The calculated value of the interfacial tension should be more representative of phenomena occurring under the realistic conditions of melt blending when using method B because of the enhanced possibility of collisions between the ionomer particles contained in the PE matrix and the PA thread.

Rheological analysis

The theory of Tomotika requires accurate values of the zero shear viscosities of the components. Measurements were carried out using a Bohlin CS rheometer in creep and dynamic modes with parallel plates of 25 mm diameter and typical gaps ranging from 1.2 to 1.8 mm. Dry nitrogen was sparged around the plates during the measurements. All samples underwent mixing procedures prior to any rheological measurements. In all cases, the polymers exhibited a Newtonian plateau and a phase angle (δ) above 88° in the low shear region. Figure 3 shows the typical rheological behavior at 235°C of PA and one of the polyethylenes used in this study. The data was fitted using the Carreau-Yasuda model³⁰. The zero-shear viscosities of the PE matrices at 235°C used with the

PA threads as a function of ionomer content and blending method are reported in Figure 4. The addition of the ionomer to the PE matrices increases the viscosities in all cases, as predicted by emulsion models³¹. It will be shown later that the state of dispersion of the ionomer in PE is different depending on the blending method (internal mixer, twin-screw or coextrusion). However, the distinct rheological properties for the pure PE-2 are probably due to thermal or mechanical degradation when using the internal mixer. The zero-shear viscosity of PA at 235°C is 825 Pa.s.

Capillary instability observations

The capillary instabilities were observed with a Nikon microscope equipped with a Mettler FP82 HT hot stage. Digitized images of the developing oscillations were captured. An image processing system (Visilog 4.1.3) was used to measure the amplitude (α) and wavelength (λ) of the growing distortions. The amplitude was calculated by measuring the evolution of the minimum and maximum diameters of one oscillation:

$$\alpha = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{4}$$

Each value of interfacial tension is the average of the values obtained from at least five experiments. In each experiment, the sample is first slowly heated to the melting temperature of the matrix in order to avoid air bubble formation at the interface. The temperature is then increased just below the melting temperature of the thread and held for 5 minutes. Finally, the sample is rapidly heated to the test temperature.

Scanning electron microscopy

In order to observe the state of dispersion of the ionomer in the polyethylene matrices, a morphological analysis of films and extrudates was performed. Studies were made on samples obtained by each blending method (internal mixer, twin-screw, coextrusion). Samples of the polyethylene blends that were melt pressed and containing 2.5 and 10% ionomer were cut using a Jung Supercut RM2065 microtome equipped with a glass knife under cryogenic conditions. Transversal and longitudinal surfaces of the extrudates obtained by coextrusion were also microtomed. For these samples, the micrographs were taken as close as possible to the central filament. All microtomed surfaces were then covered with gold-palladium and examined in a Jeol T300 type scanning electron microscope. A semi-automatic image analysis was performed on the micrographs obtained with scanning electron microscopy. Diameters of the minor phase were determined and a correction was applied to the distribution of diameters according to the Saltikov method³².

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

In order to ultimately quantify the amount of ionomer present at the interface, different surfaces were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a VG Escalab MKII instrument. Surfaces of thin films of pure polyethylene, polyamide and ionomer were analyzed. Also, the surface of polyamide threads recovered from extrudates obtained by method B were studied. In order to expose the interface, the polyethylene matrix containing 10% ionomer was dissolved using decalin at 110°C for 4 hours. An X-ray beam

(Al K α at 1486.6 eV) was used to produce the photoemission of electrons from core and valence levels of the surface atoms. A depth of about 60 Å is probed when the detector is perpendicular to the surface. The analyzed surface is about 2 mm x 2 mm. All peak positions were corrected for adventitious carbon, at 285.0 eV in binding energy, to adjust for charging effects.

RESULTS AND DISCUSSION

The interfacial tension was calculated using equation (3) after verification that the experiment occurred at the dominant wave number, X . The experimental wave numbers did not deviate by more than 10% from the theoretical values, which ranged from 0.56 to 0.59 depending on the viscosity ratio. The value of the function Ω was determined using Tomotika's theoretical equations. The growth rate, q , was obtained from the slope of semi-log plots of the amplitude α vs time. The magnitude of the initial amplitude (at $t=0$) is too small to be measured. The images are captured as soon as a significant amplitude is detected at the beginning of the experiment. These images are then digitized and analyzed. Thus, the breaking times presented in the following graphs are relative.

Uncompatibilized system

Figure 5 shows typical results at 235°C of the relative amplitude (α/R_o) vs. time for PA threads imbedded in PE-1 matrices. The linear behavior of $\log \alpha$ vs. t predicted by the

theory is observed. The theoretical ratio of $\alpha/R_o = 0.8$ at breakup is rarely attained since satellite droplets are always present. Similar data for the PA in PE-2 system was obtained. Table 2 gives the viscosity ratio (p), the theoretical and experimental wave numbers (X_{theo} and X_{exp}), dominant growth rate (Ω), amplitude growth rate (qR_o) and interfacial tension (ν) at 235°C. Firstly, it should be emphasized that no significant differences are shown for uncompatibilized samples prepared by method A or B. This indicates that coextrusion is suitable for preparing samples for the breaking thread technique. The values of interfacial tension are 14.6 and 18.3 mN/m for PA in PE-1 and PE-2, respectively. The maximum standard deviation for ν is 8%. These values are close to those found in the literature. Elemans²⁰ has reported a value of 13.5 mN/m for a polyamide thread in a high density polyethylene matrix at 230°C using the breaking thread method. The HDPE used in that study had a molecular weight (M_n) of 30300 kg/kmole with a polydispersity of about three, but no data on the polyamide was given. Nevertheless, this is in good agreement with the results for PE-1, which has a similar M_n . In another PA/PE study, Elmendorp⁸, also using the breaking thread method, reports a value of 10.7 mN/m at 250°C and Chen et al.²¹, using a pendant drop apparatus, measured an interfacial tension of 12.5 mN/m at 230°C. Unfortunately, no information on the molecular properties of the components was given. In this study, a higher value of the interfacial tension was obtained when using PE-2 as the matrix. Some authors⁹⁻¹¹ have studied the effect of molecular weight and polydispersity on the interfacial tension. Kamal et al.¹¹ carried out pendant drop experiments on polypropylene

and monodisperse polystyrenes of different molecular weights. They observed increases of the interfacial tension with molecular weight. They also showed that, at high temperatures, the interfacial tension between a polypropylene and a polydisperse polystyrene was lower than with a monodisperse polymer. This was attributed to the favored migration of the smaller molecules to the interface. These short chains could act as surfactants and lower the interfacial tension. In the present study, the molecular properties of both polyethylenes are similar (see Table 1), but PE-1 has a higher polydispersity than PE-2. This may explain the lower interfacial tension obtained for PE-1. Also note that the higher zero-shear viscosity determined for PE-2 suggests that this HDPE may be effectively of a higher molecular weight than what is suggested by GPC data. Also, the exact formulation of these commercial resins are not known. A recent paper by Luciani et al.¹² has shown that the addition of a very small amount (0.5 wt. %) of an additive to films used in a breaking thread experiment increased the interfacial tension by a factor of 1.3. This stresses that each value of the interfacial tension between commercial polymers is representative of a given system. Finally, it is interesting to note that the calculated values of interfacial tension are of the same order of magnitude of those predicted by the harmonic mean equation given by:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \left(\frac{4 \gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) - \left(\frac{4 \gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right)$$

which predicts $\gamma_{PA/PE} = 12.6 \text{ mN/m}$ at 250°C, with values of the surface tensions (γ_i), the dispersive and polar contributions (γ_i^d and γ_i^p) of the components taken from Wu³³.

Compatibilized systems

Plots of the relative amplitude vs. time are shown in Figure 6 for the PA threads in matrices of PE-2 containing different amounts of the ionomer compatibilizer. Here again the linear behavior is in agreement with the theory. The linearity of the curves of Figure 6 is an indication that the amidation reaction that is presumed to occur at the interface is in equilibrium at this temperature. The slopes were used to calculate the interfacial tension values reported in Figure 7. Also shown is the comparison between the data for the sample prepared using method A or B. The behavior observed in Figure 7 is quite similar to the one reported by other authors^{9, 20, 22, 23, 25, 34, 35} who have observed the lowering of the measured interfacial tension when an effective compatibilizer is added to one component. The interfacial tension first drastically decreases with compatibilizer concentration and then tends to a limiting value. Elemans et al.²⁰ measured a important reduction (by a factor of about 4 compared to the non-compatibilized case) of the interfacial tension when 1 wt. % of a diblock copolymer was added to a high density polyethylene thread disintegrating in a polystyrene matrix. Using the pendant drop method, Anastasiadis et al.⁹ have also reported a decrease of 40% of the interfacial tension when adding 1.29 wt.% of a diblock copolymer to the polystyrene/polybutadiene system. In their case, the interfacial tension reached an almost constant value which was attributed to the saturation of the interface or to the formation of micelles. In the case of the present study case, the interfacial tension decreases

significantly upon adding the ionomer to PE-1, whatever the method used. In the case where the classical static method is used (method A) and the PE matrix containing the ionomer is prepared with the internal mixer, the interfacial tension decreases from an initial value of about 18.3 mN/m to 10.1 mN/m (for an ionomer content of 10 wt. %). This does not necessarily mean that a limiting value has been reached, since it was not possible to investigate PE matrices containing higher amounts of ionomer. At these concentrations, the visualization of the interface becomes difficult due to the opacity of the films. With method A, but blending the ionomer to the PE using the twin-screw, a further reduction of the interfacial tension is observed. Again, the lowest value may not be attained. An analogy can be made between these results and typical emulsification curves where a critical concentration corresponding to the lowest minor phase size can be determined. Previous work on a similar system ²⁸ reports values of the critical concentration to be 5% ionomer. An important reduction of minor phase size was observed (factor of 3). It is believed that this critical concentration corresponds to the saturation of the interface^{18, 37}. In this study, this assumption cannot be made but the reduction of γ is an indication of the effectiveness of the interfacial agent. Studies on the measurement of the interfacial tension in the presence of a reacting interfacial modifier are few. Chen and White²¹ reported an important effect when adding 5% of a similar ionomer (Surlyn 9970 from DuPont) to a high density polyethylene matrix in contact with a polyamide. Using the pendant drop method, they reported an interfacial tension of 1.8 mN/m at 230°C, which was seven times lower than for the

uncompatibilized case. In that study, no details were given on the molecular weights. Pendant drop tensiometry, performed by Fleischer et al.⁴², has also proven to be useful in determining the optimal stoichiometry in complexation reactions involving the interfacial modification of polybutadiene and poly(dimethylsiloxane). The interfacial tension data show a behavior that is similar to the one associated with copolymer addition: an important drop of the interfacial tension is first observed, followed by a plateau region where the increase in the concentration of functional material has no more effect on γ . The only study which combines reactions at the interface and the use of the breaking thread method is by Cho et al.²⁵. This method was effective for evaluating the interfacial tension reduction due to the addition of Li end-sulfonated polystyrene to a nylon-6/polystyrene system. They also observed a behavior similar to the one observed when a copolymer is added.

In contrast to the uncompatibilized systems where no significant differences between methods A and B were observed, as mentioned previously, the method of preparation does play an important role when a compatibilizer is added. A further decrease of 40% in interfacial tension as compared to method A is found for samples prepared by twin-screw compounding followed by coextrusion (method B). In fact, this additional reduction persists with ionomer concentration and no minimal value of γ is observed (see Figure 7). Hu et al.²² have also observed important differences of the values of interfacial tension depending on sample preparation in pendant drop experiments. A reduction of interfacial tension of 82% between a polystyrene and a

poly(dimethylsiloxane) was obtained when adding a diblock copolymer to the poly(dimethylsiloxane) matrix phase, compared to 29% when it was added to the polystyrene drop phase. These results illustrate the problems associated with the measurements of the interfacial tension in the presence of an interfacial modifier. Obviously, the effectiveness of compatibilizers in the preparation of blends depends on the blending sequence of the components and their ability to locate at the interface.

The differences between the values of the interfacial tension obtained with the different methods (A or B) are important. In order to understand the reason for such large differences, a morphological analysis of the matrices was performed. Figures 8 and 9 show micrographs of the binary blend of polyethylene matrices containing 2.5 and 10% ionomer, respectively. For each PE-ionomer blend, the morphology of the matrices obtained by the three blending methods is shown. Micrographs of transverse surfaces are shown in Figures 8c) and 9c). No significant differences in the final size and shape of the ionomer phase were observed when analyzing the longitudinal surfaces. Firstly, the ionomer forms a distinct dispersed phase in polyethylene. The size of the minor phase varies considerably with concentration and blending method (see Table 3). For a given blending method, the size of the minor phase in the PE-ionomer binary blend increases with ionomer concentration, as expected, due to coalescence²⁹. When considering a given concentration in ionomer, the minor phase size can be reduced considerably depending on the blending method. The largest diameters are observed for the blends prepared with the internal mixer. The ionomer droplets prepared by coextrusion would be expected to be smaller, due to the

important elongational flow field generated in the conical die. This morphological analysis has shown that the state of dispersion of the ionomer can be quite different depending on its concentration and the blending method. This could explain why the measured interfacial tensions are different for the same system.

In the case of a compatibilizing agent that is dispersed on the molecular level, many assumptions and theories can be elaborated using thermodynamic concepts³⁸⁻⁴⁰. These theories are possibly adequate for the case of polymers in solution or for blends containing interfacial agents that are partly miscible. In the case of this work, the phenomena occurring at the interface are probably more “macroscopic” since the interfacial agent itself constitutes a discrete dispersed phase. Recall that the modifier (ionomer) is added to the polymer for which it has less affinity (PE) in order to enhance its migration to the interface. That is, for this system, the interfacial agent is immiscible with the matrix and is present in the bulk as a discrete phase. This type of situation is not exceptional and is likely to be encountered in many other compatibilized polymer pairs. In fact, typical industrial protocols for adding interfacial modifiers often involve a two-step mixing approach. As previously mentioned, this system has been studied exhaustively in our laboratory. Previous work has clearly shown the high emulsifying capability of the ionomer for this PA/PE system²⁸ as well as significant improvement in the mechanical properties⁴¹. This strong proven ability of this ionomer copolymer to emulsify PA and PE is astonishing considering the fact that it forms almost a micron size dispersion in its binary blend with PE. These results illustrate the large effect of the presence of the

interface (PA) and the high tendency for the ionomer to dissociate from its droplet configuration and locate at the interface.

Molten polymers are highly viscous and their diffusion coefficients are extremely low. Thus, when performing a breaking thread experiment, the ionomer present in the polyethylene matrix must already be in contact with the polyamide thread in order to be effective because the time needed for filament break-up is small compared to the time required for the ionomer to reach the interface by diffusion alone. Consequently, it seems reasonable to consider that a polyethylene matrix containing a large amount of small droplets of ionomer would generate a higher reduction of the interfacial tension because of the number of contacts with the polyamide thread. As shown in Figure 7, the least reduction of interfacial tension is observed for the matrix prepared with the internal mixer, where the minor phase size is the largest. A further 40 % reduction of interfacial tension is observed for the matrix prepared by twin-screw compounding followed by coextrusion (method B) where a large quantity of small droplets of ionomer are present. In method B, elongational flow favors the formation of small interfacial modifier droplets which leads to a substantial decrease in the interparticle distance. A drop in particle size of three times results in a 27 fold reduction in the inter-particle distance. Hence many more smaller particles are brought into significantly closer proximity to the interface. As well, it might be expected that the convergent flow in the conical die forces the ionomer towards the thread resulting in increased collisions with the thread surface. In the present case, migration of the interfacial agent is an important consideration since the

modifier forms a 0.2 μm dispersed phase in the matrix. In other studies in this laboratory, where the compatibilizer is better dispersed, migration effects were shown not to be an issue because the actual interfacial area to saturate is quite low compared to real mixing processes.

The efficiency of the interfacial modifier is due to the amidation between the carbonyl groups of the ionomer and the terminal amine group of the polyamide. This results in interchain copolymer formation and induces a reduction of interfacial tension. In order to verify the enhanced presence of the ionomer at the interface after coextrusion, XPS studies were carried out. The pure polymers and the PE matrix containing 10 wt.% ionomer were analyzed. The ionomer is the only component which contains zinc and Table 4 compares the amount of zinc present at the surfaces. Table 4 gives the quantity of zinc present on the surface of PA threads (PE matrix chemically removed from the coextrudates to expose the interface). The concentration of zinc is much higher for the sample prepared by coextrusion (method B). This provides direct evidence that more ionomer is localized in the proximity of the interface when using method B.

CONCLUDING REMARKS

The interfacial tension between a polyamide and two high density polyethylenes has been measured using the breaking thread method. The calculated values are 14.6 and 18.3 mN/m at 235°C. These values are comparable to those found in the literature and those predicted by the harmonic mean approach.

The influence of interfacial modification on the interfacial tension of PE/PA systems has also been investigated. It was shown that the addition of small amounts of an ionomer copolymer interfacial modifier (Surlyn) significantly lowers the interfacial tension. The breaking thread method was shown to be useful for evaluating the effectiveness of this compatibilizer. However, the mode of preparation of the compatibilizer in the matrix is a determining factor when calculating the interfacial tension. Two methods of incorporating the agent were investigated: the classical method (method A), where the thread is sandwiched between thin films of the matrix and another approach, method B, where the filament is directly coextruded in the matrix. For the uncompatibilized systems, no significant differences were found in the values of interfacial tension, indicating that coextrusion (method B) is suitable for sample preparation. In the presence of an interfacial modifier, considerably different values of the interfacial tension were found depending on the sample preparation method. Method B, which implies twin-screw compounding followed by coextrusion, yields a decrease of some 40% in the interfacial tension as compared to the classical internal mixer method A approach. For example, for an interfacial modifier concentration of 10 wt.%, the interfacial tension was found to be equal to 10.3 and 7.1 mN/m when using method A and method B, respectively. These effects were attributed to the state of dispersion of the ionomer phase in the polyethylene matrix, as well as to the possibility of increased collisions of modifier with the interface as the PE-ionomer system undergoes elongational flow through the conical die in the coextrusion process. The reduced particle size significantly

reduces interparticle distance and the highly elongation flow favors migration of the ionomer particles to the polyamide thread surface during the coextrusion process. Evidence of a higher concentration of the ionomer on the surface of the matrices prepared by each method was shown using XPS. Approximately four times more zinc, which is only found in the ionomer, was detected on the surfaces of polyamide threads extracted from coextrudates prepared with method B as compared to the surfaces of films prepared for the classical methods. This is direct evidence that the coextrusion process is very efficient for preparing breaking thread samples with interfacial modifiers.

REFERENCES

1. H.P. GRACE, Chem. Eng. Comm., **14**, 225 (1982).
2. H.A. STONE, B.J. BENTLEY and L.G. LEAL, J. Fluid Mech., **173**, 131 (1986).
3. B.D. FAVIS, J. Appl. Polym. Sci., **39**, 285 (1990).
4. R. GONZALEZ-NUNEZ, B.D. FAVIS, P.J. CARREAU and C. LAVALLEE, J. Mater. Sci., **33**, 851 (1993).
5. S. WU, J. Coll. Interf. Sci., **31**, 153 (1969).
6. R.-J. ROE, J. Coll. Interf. Sci., **31**, 228 (1969).
7. D.C. CHAPPELEAR, A.C.S., Div. Chem. Polm. Prepr., **5**, 363 (1964).

8. J.J. ELMENDORP, Ph.D. thesis, Delft University (1986).
9. S.H. ANASTASIADIS, I. GANCARZ and J.T. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989).
10. V.H. WATKINS and S.Y. HOBBS, *Polymer*, **34**, 3955 (1993).
11. M.R. KAMAL, R. LAI-FOOK and N.R. DEMARQUETTE, *Polym. Eng. Sci*, **34**, 1834 (1994).
12. A. LUCIANI, M.F. CHAMPAGNE and L.A. UTRACKI, *Polym. Networks Blends*, **6**, 51 (1996).
13. W.J. MACKNIGHT, R.W. LENZ, P.V. MUSTO and R.J. SOMANI, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1124 (1985).
14. R. FAYT, R. JEROME and P.H. TEYSSIE, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **27**, 775 (1989).
15. G. SERPE, J. JARRIN and F. DAWANS, *Polym. Eng. Sci*, **30**, 535 (1990).
16. S. LIM and J.L. WHITE, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 221 (1994).
17. J.D. LEE and S.M. YANG, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1821 (1995).
18. P. CIGANA, B.D. FAVIS and R. JEROME. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 1691 (1996).
19. H.T. PATTERSON, K.H. HU and T.H. GRINSTAFF, *J. Polymer Sci.: Part C*, **34**, 31 (1971).
20. P.H. ELEMANS, J.M. JANSSEN and H.E.H. MEIJER, *J. Rheol.*, **34**, 1311 (1990).
21. C.C. CHEN and J.L. WHITE, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923 (1993).
22. W. HU, J.T. KOBERSTEIN, J.P. LINGELSER and Y. GALLOT, *Macromolecules*, **28**, 5209 (1995).
23. J.-C. LEPEERS, R. TABAR and B.D. FAVIS, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, (in press).

24. M. WAGNER and B.A. WOLF, *Polymer*, **34**, 1460 (1993).
25. K. CHO, H. K. JEON, C.E. PARK, J. KIM and K.U. KIM, *Polymer*, **37**, 1117 (1996).
26. J.J. ELMEDORP and G. DE VOS, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 415 (1986).
27. S. TOMOTIKA, *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **150**, 322 (1935).
28. J.M. WILLIS and B.D. FAVIS, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
29. J.M. WILLIS, B.D. FAVIS and C.LAVALLEE, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1749 (1993).
30. K. YASUDA, R.C. ARMSTRONG and R.E. COHEN, *Rheol. Acta*, **20**, 163 (1981).
31. C. LACROIX, M. BOUSMINA, P.J.CARREAU, B.D. FAVIS and A. MICHEL, *Polymer*, **37**, 2939.
32. S.A. SALTIKOV, "Stereometric Metallography", Metallurgizdat, Moscow (1958).
33. S. WU, *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, New York, 1982.
34. N. MEKHILEF, B.D. FAVIS and P.J. CARREAU, *J. Polym., Polym. Physics*, **35**, 293 (1997).
35. H. LIANG and B.D. FAVIS, *Ind. Eng. Chem. Research* (accepted).
36. B.D. FAVIS, *Polym. Commun.*, **35**, 1552 (1994).
37. M. MATOS, B.D. FAVIS and P. LOMELLINI, *Polymer*, **36**, 3899 (1995).
38. L. LEIBLER, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **16**, 1 (1988).
39. J. NOOLANDI and K.M. HONG, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982).
40. J. NOOLANDI and K.M. HONG, *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984).
41. S. FELLAHI, B.D. FAVIS and B. FISA, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5522 (1995).

42. C.A. FLEISCHER, A.R. MORALES and J.T. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **27**, 379 (1994).

FIGURE CAPTIONS

- Figure 1: Coordinates used for the analysis of the disintegration of a cylindrical thread.
- Figure 2: Diagrams illustrating methods A and B.
- Figure 3: Typical rheological behavior of some polymers used in this study.
- Figure 4: Zero-shear viscosities at 235°C of the different matrices used as a function of ionomer content.
- Figure 5: Relative amplitude vs. time for non-compatible PA in PE-1 at 235°C. Typical results for methods A and B are shown.
- Figure 6: Relative amplitude vs. time for PA in PE-2 containing different amounts of ionomer at 235°C.
- Figure 7: Reduction of the interfacial tension of PA in PE-2 with addition of interfacial modifier: comparison between sample preparation methods.
- Figure 8: Effect of blending method. Micrographs of PE-2 blends containing 2.5 wt.% ionomer. a) internal mixer. b) twin-screw. c) twin-screw and coextrusion.
- Figure 9: Effect of blending method. Micrographs of PE-2 blends containing 10 wt.% ionomer. a) internal mixer. b) twin-screw. c) twin-screw and coextrusion.

Table 1: Properties of materials used.

Component	Commercial name	Molecular weight (kg/kmol)	Zero-shear viscosity at 235°C (Pa.s)
High density polyethylene PE-1	06154C Dow Chemicals	$M_n=20200$ $M_w=81300$	820
High density polyethylene PE-2	04352N Dow Chemicals	$M_n=24000$ $M_w=79000$	1250
Polyamide-6 PA	Zytell 211 DuPont	$M_n=25000$	825
Ionomer I	Surlyn 9020 DuPont	$M_n=25000$	

Table 2: Measured interfacial tensions at 235°C.

Thread/matrix	Viscosity ratio, p	X (theor.)	X (exp.)	Ω	$q R_o \times 10^6$ ($\mu\text{m/s}$)	ν (mN/m)
PA/PE-1	1.0	0.57	0.54	0.070	0.574	14.6
PA/PE-2	0.67	0.58	0.57	0.086	0.664	18.3

Table 3: Average number and volume diameters of the ionomer in the PE-2 matrix: effect of blending method.

wt.% ionomer in PE-2 matrix	Internal mixer	Twin-screw	Coextrusion
2.5	$d_n = 0.88 \mu\text{m}$ $d_v = 1.17 \mu\text{m}$	$d_n = 0.36 \mu\text{m}$ $d_v = 0.54 \mu\text{m}$	$d_n = 0.20 \mu\text{m}$ $d_v = 0.29 \mu\text{m}$
10	$d_n = 0.91 \mu\text{m}$ $d_v = 1.78 \mu\text{m}$	$d_n = 0.73 \mu\text{m}$ $d_v = 1.31 \mu\text{m}$	$d_n = 0.26 \mu\text{m}$ $d_v = 0.33 \mu\text{m}$

Table 4: XPS results for concentration of zinc on different surfaces.

Surface analysed	% zinc (atomic)
Film of 100% ionomer	0.44
Film of PE-2 matrix containing 10% ionomer	0.063
Thread of PA removed from coextrudate	0.29

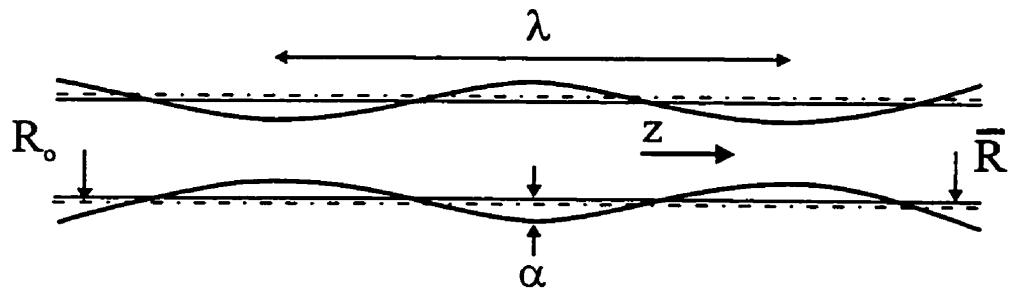
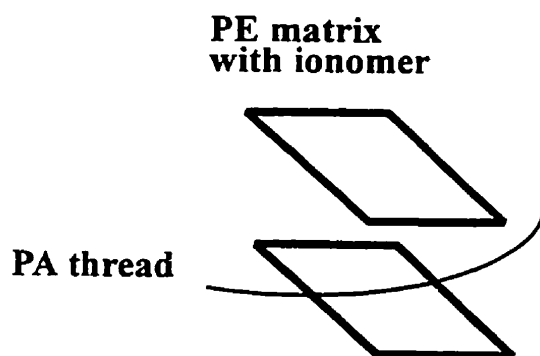
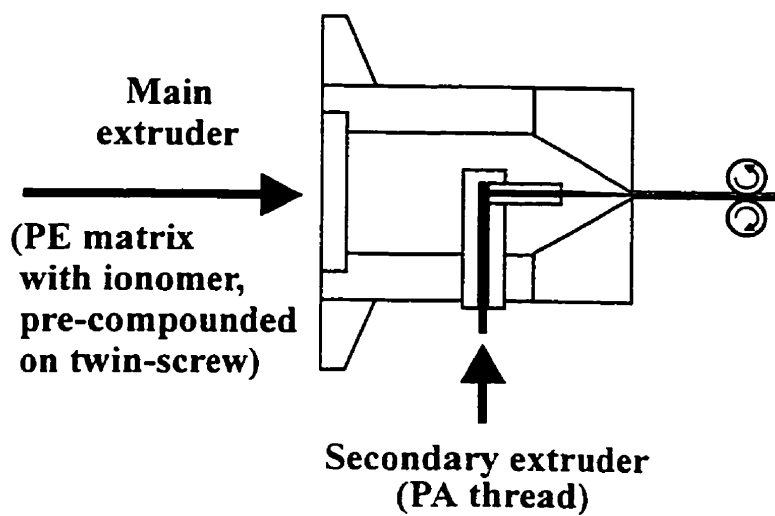


Figure 1: Coordinates used for the analysis of the disintegration of a cylindrical thread.



Method A



Method B

Figure 2: Diagrams illustrating methods A and B.

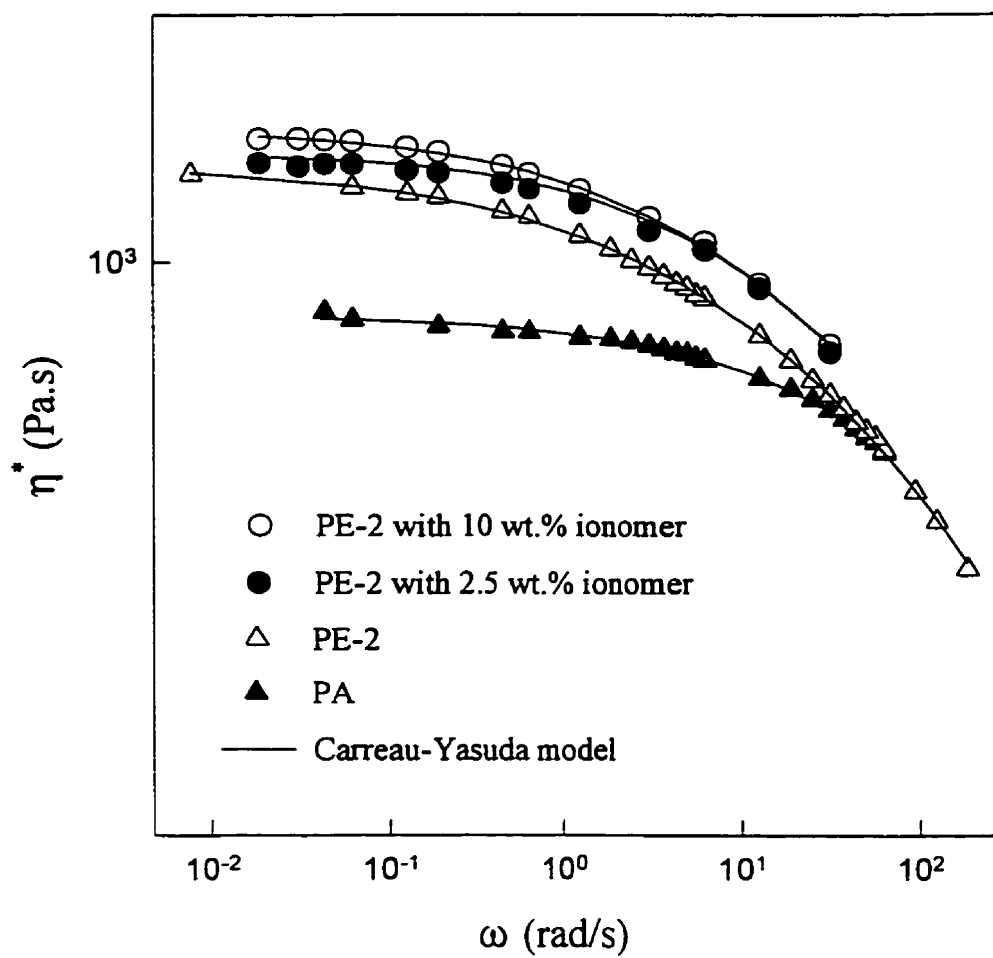


Figure 3: Typical rheological behavior of some polymers used in this study.

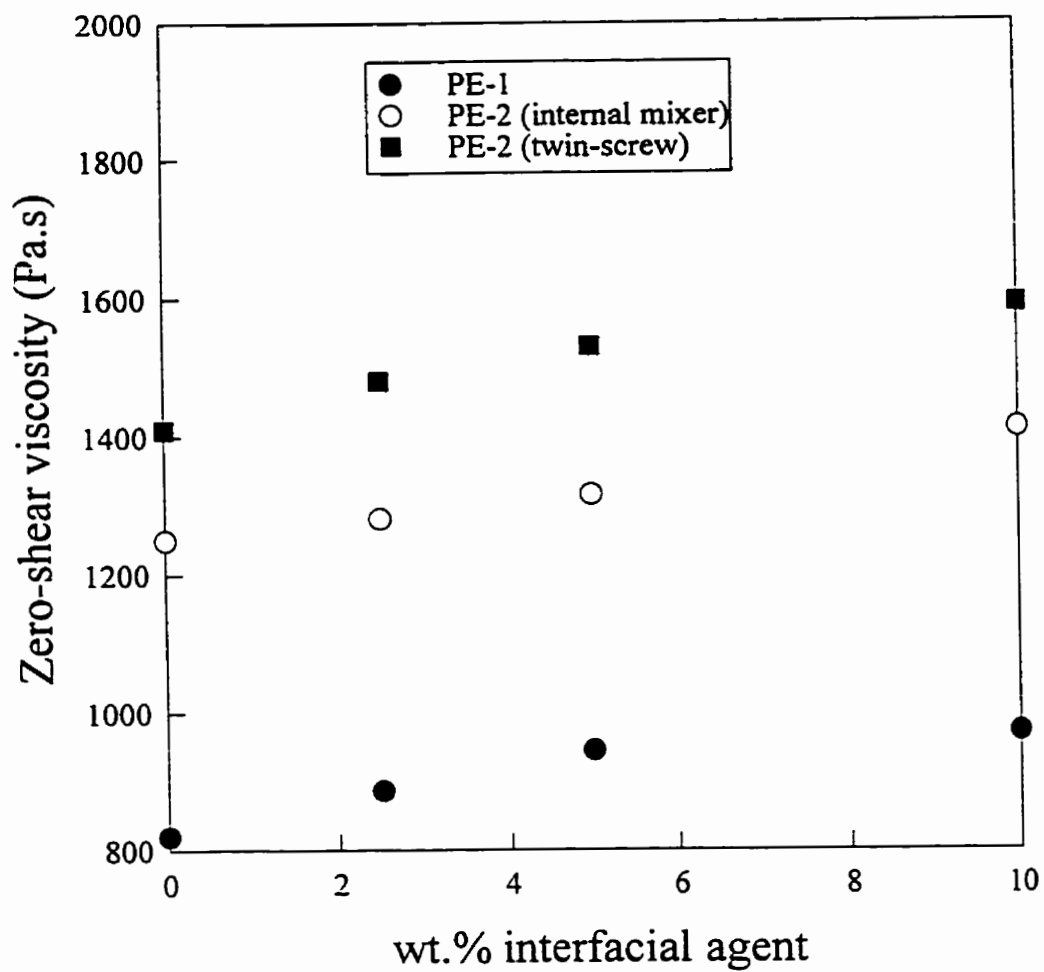


Figure 4: Zero-shear viscosities at 235°C of the different matrices used as a function of ionomer content.

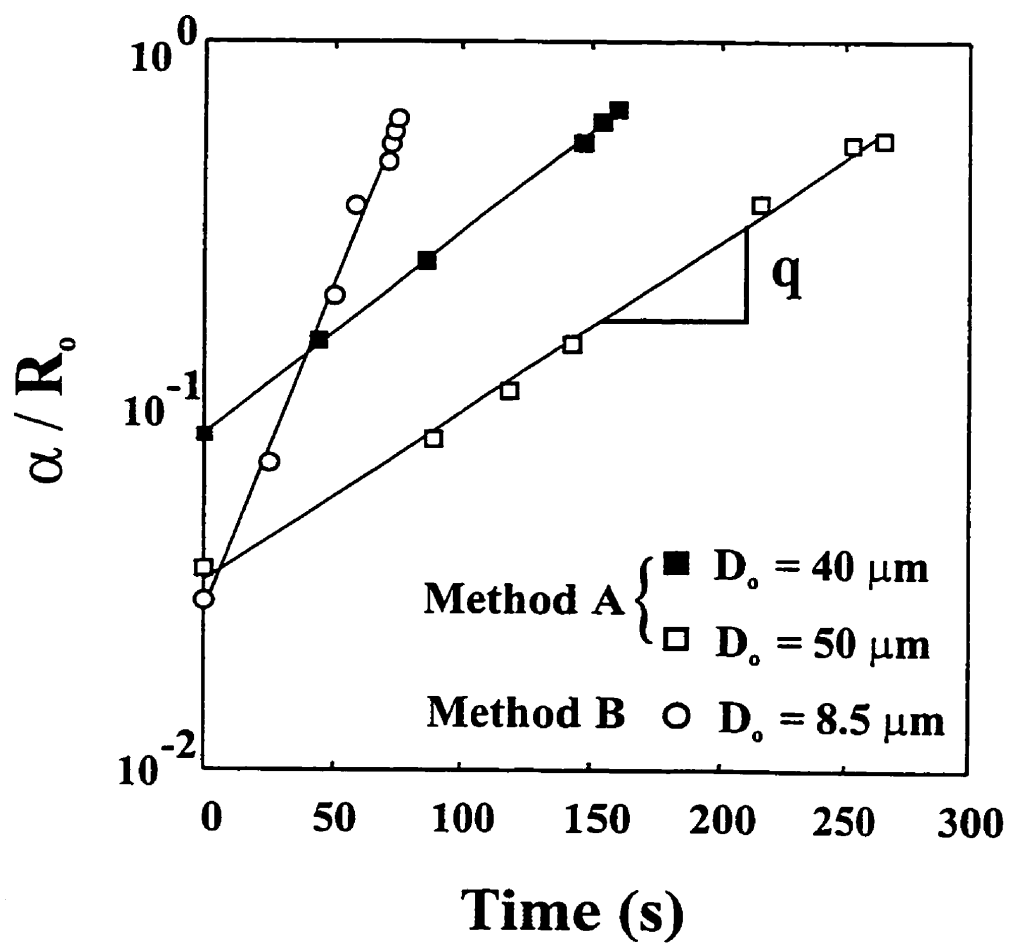


Figure 5: Relative amplitude vs. time for non-compatibilized PA in PE-1 at 235°C. Typical results for methods A and B are shown.

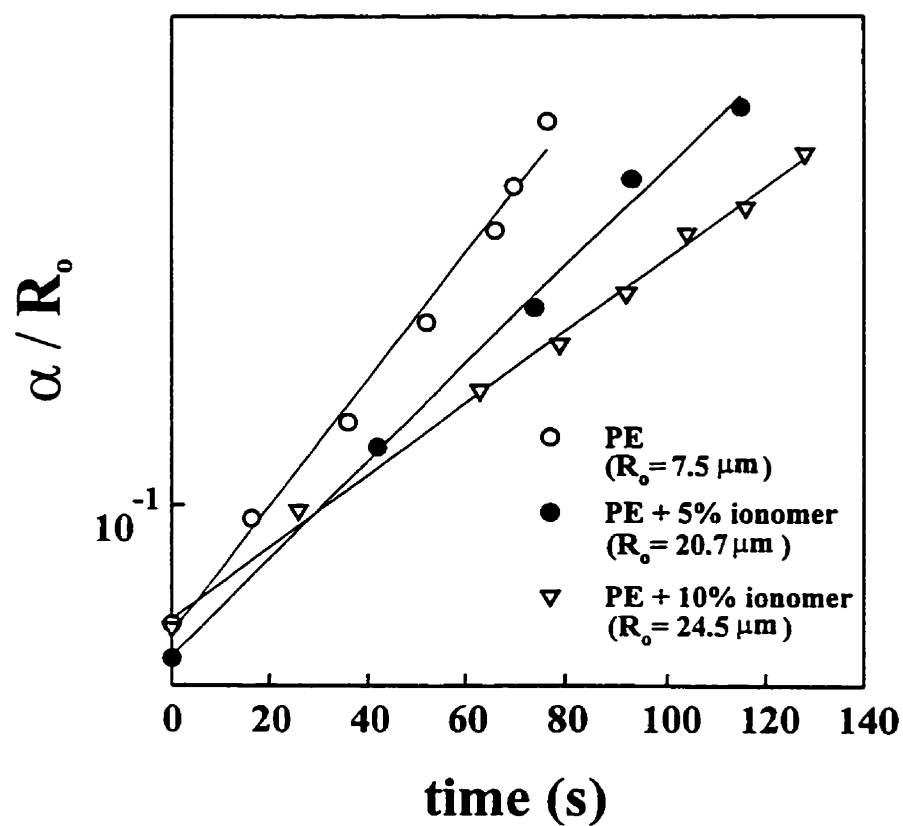


Figure 6: Relative amplitude vs. time for PA in PE-2 containing different amounts of ionomer at 235°C.

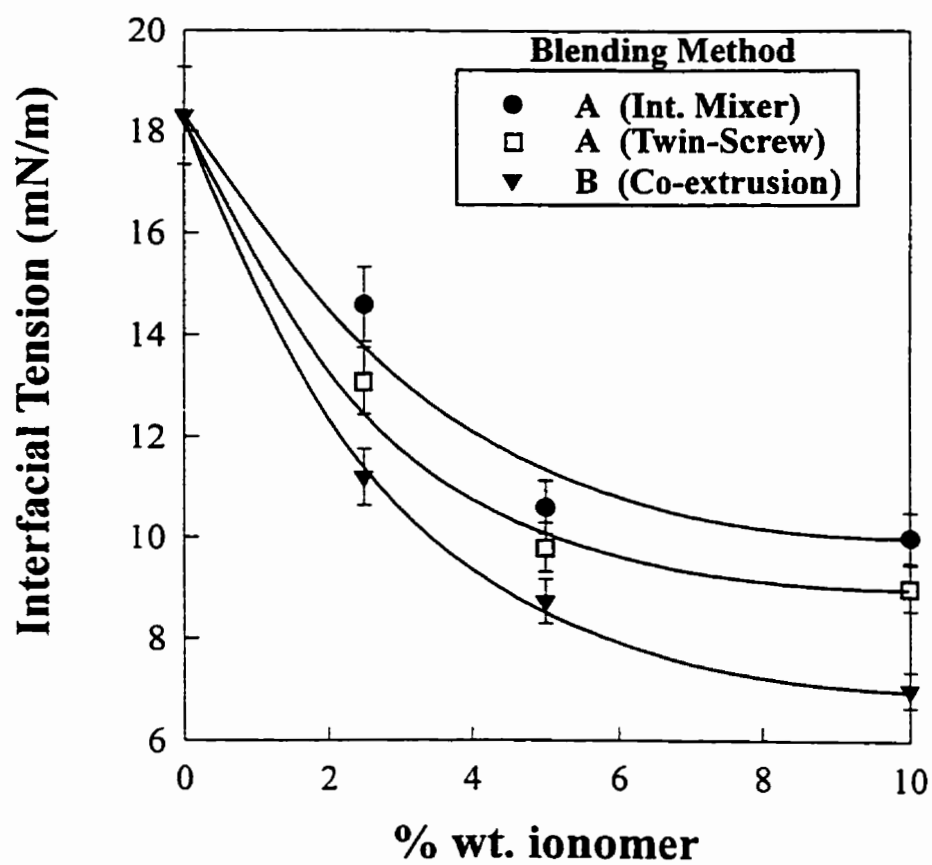


Figure 7: Reduction of the interfacial tension of PA in PE-2 with addition of interfacial modifier: comparison between sample preparation methods.

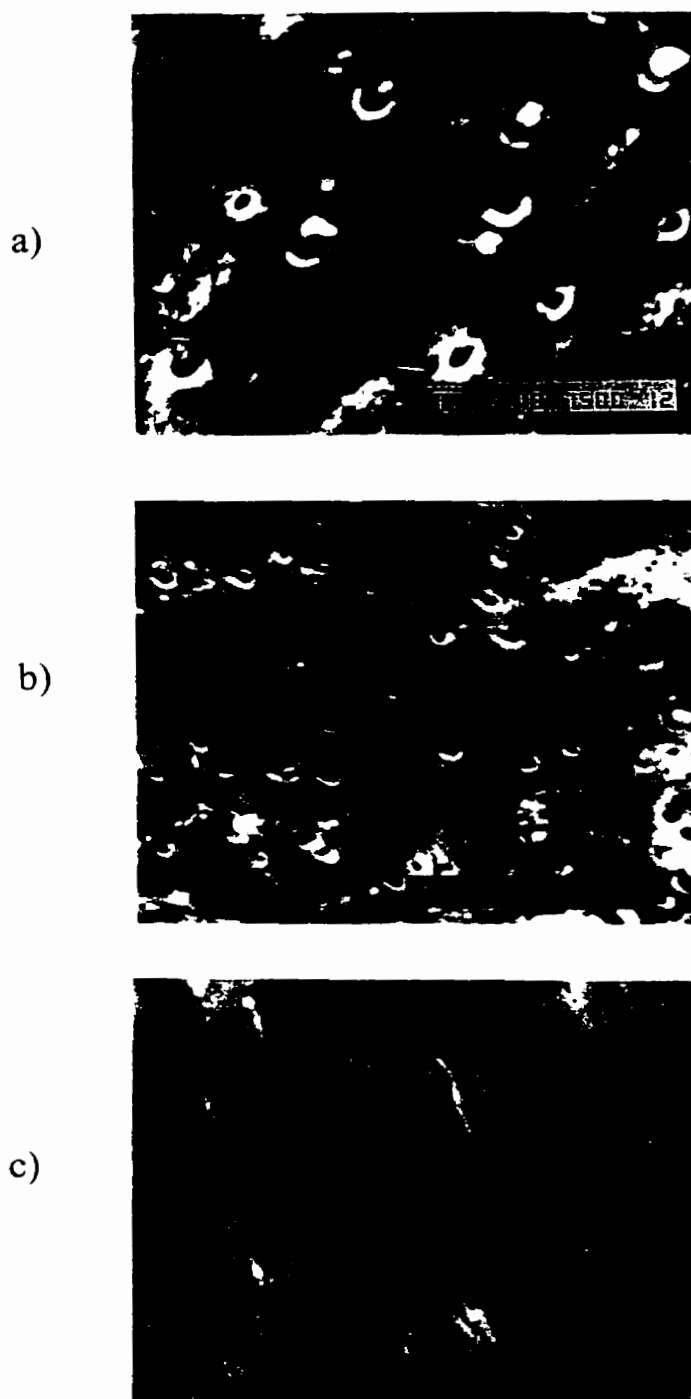


Figure 8: Effect of blending method. Micrographs of PE-2 blends containing 2.5wt.% ionomer. a) internal mixer. b) twin-screw. c) coextrusion.

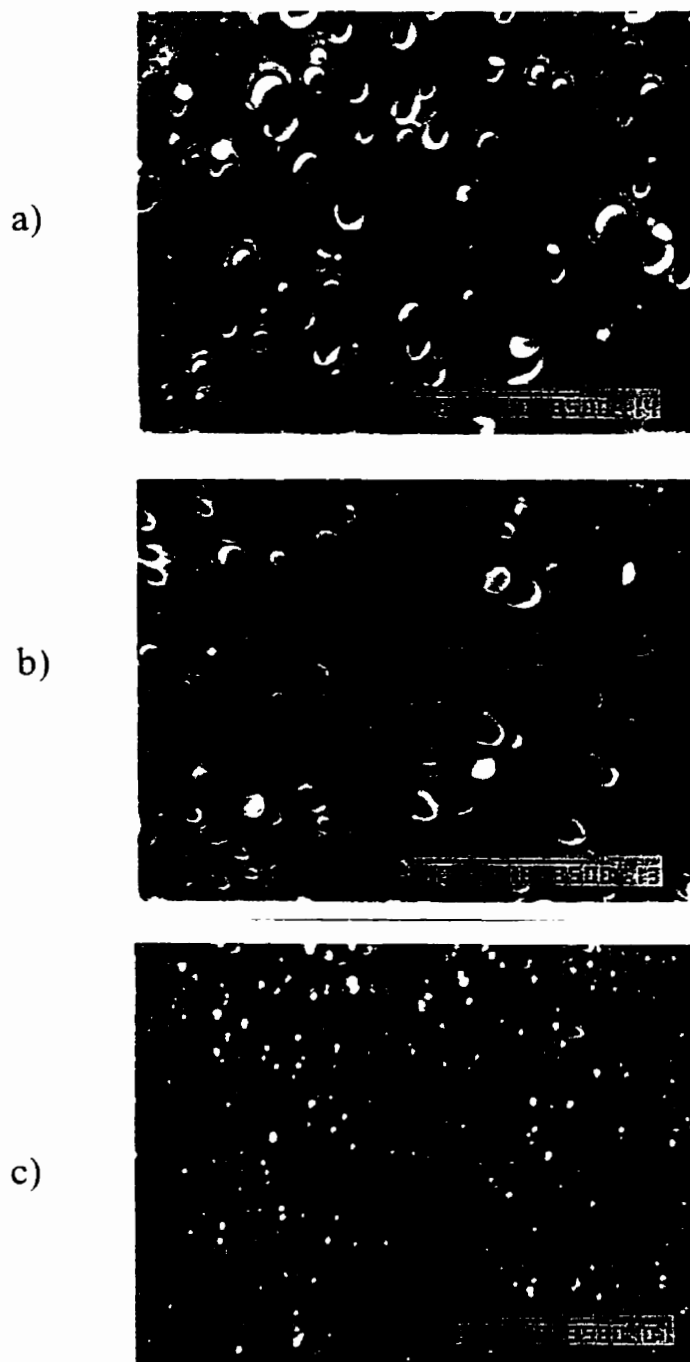


Figure 9: Effect of blending method. Micrographs of PE-2 blends containing 10wt.% ionomer. a) internal mixer. b) twin-screw. c) coextrusion.

CHAPITRE IV

LA TENSION INTERFACIALE EN PRÉSENCE D'UN AGENT COMPATIBILISANT:EFFET DE LA TEMPÉRATURE.

Les résultats rapportés dans cet article complètent les travaux du chapitre précédent. L'accent a été mis sur l'influence de la température sur la tension interfaciale. Toujours en utilisant la technique du fil cassant, les coefficients de température pour les systèmes polycarbonate/polypropylène et polyamide/polyéthylène ont été déterminés. Aussi, l'influence de l'ajout d'un compatibilisant (au système polyamide/polyéthylène) sur le coefficient de température a été étudiée. Il a été montré que l'ajout d'un agent interfacial entraîne une augmentation du coefficient de température et ce, pour toutes les méthodes de préparation d'échantillons utilisées. Ce résultat est caractéristique du système étudié car le compatibilisant forme une phase discrète dans le mélange et le nouveau copolymère, responsable de la réduction de la tension interfaciale, est formé *in situ* à l'interface. Une augmentation de la température entraîne donc une réduction importante de la viscosité qui favorise la migration, la mobilité et l'interpénétration des chaînes de polymères à l'interface.

THE INTERFACIAL TENSION IN THE PRESENCE OF AN INTERFACIAL MODIFIER: EFFECT OF TEMPERATURE.¹

N. Chapleau, B.D. Favis and P.J. Carreau,
Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Department of
Chemical Engineering, Ecole Polytechnique de Montréal, P.O. box 6079, Station
Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

INTRODUCTION

The addition of a proper interfacial modifier to many polymer pairs in melt blending processes can result in significant advantages. An effective compatibilizer will locate at the interface and reduce the interfacial tension between the components of the blend. The compatibilization will have an influence on the dispersed phase size and shape, on the stability of the morphology and on the final properties of the blend¹⁻⁵. In recent years, the measurement of the interfacial tension, which characterizes most readily the interface between polymers, has become of interest. Due to the improvement of measuring techniques such as pendant drop and breaking thread methods, values of the interfacial tension between various homopolymer pairs are available⁶⁻¹⁰. However, data on the interfacial tension in the presence of an interfacial modifier is less reported¹¹⁻¹³. Some studies have examined the influence of temperature on the interfacial tension¹⁴⁻¹⁷ but few have combined a temperature analysis with the presence of an interfacial modifier¹⁸.

¹Submitted to Polymer.

In this study, the influence of temperature on the interfacial tension, γ , between two polymer pairs is investigated. Temperature coefficients, $-d\gamma/dT$, are reported for a polyamide in two high density polyethylenes and a polycarbonate in a polypropylene. The temperature coefficient is also evaluated when an interfacial modifier, an ionomer, is added to the polyamide/polyethylene system. This ionomer is a copolymer consisting of a mixture of polyethylene, methacrylic acid and isobutyl acrylate, which interacts with the polyamide to form a copolymer at the interface that causes a decrease of the interfacial tension¹⁹. The interfacial tension is measured using the breaking thread method, which is based on the observation of the disintegration of long cylinders imbedded in a matrix via a phenomenon known as capillary instabilities. The analysis, developed by Tomotika²¹, relates the growth rate (q) of the sinusoidal distortion growing exponentially with time of a breaking fiber (with amplitude α , wavelength λ and initial radius R_o) and the viscosity of the matrix (η_{matrix}) to the interfacial tension (γ) according to:

$$q = \frac{\gamma \Omega(\lambda, p)}{2 \eta_{matrix} R_o} \quad (1)$$

where $\Omega(\lambda, p)$ is a theoretical function which depends on the wavelength and viscosity ratio $p = \eta_{thread}/\eta_{matrix}$. Although it is based on liquids exhibiting Newtonian behavior, this analysis is adequate for viscoelastic polymers if the break-up process occurs at very low rates. This technique has been used for measuring the interfacial tension between many molten homopolymer pairs and has proven to be useful for evaluating the

interfacial tension reduction due to the addition of compatibilizing agents^{6, 8, 10, 11, 13, 19, 20}. This method however gets complicated when measuring the interfacial tension in the presence of an interfacial modifier, which must be incorporated either to the thread or to the matrix. In the present case the ionomer, which is added to the polyethylene matrix, must be in contact with the polyamide thread in order to react. This implies that the ionomer must travel to the interface, which is difficult in the "static" conditions present during a breaking thread experiment. In order to enhance the proximity of the ionomer to the polyamide thread, a coextrusion setup was used. Using two single-screw extruders, the polyamide thread is directly incorporated in the polyethylene matrix through a conical die. The ionomer is pre-dispersed into the polyethylene and the high extension flow generated by the die favors the localization of the ionomer particles near the polyamide thread¹⁹.

EXPERIMENTAL

Materials

The properties of the materials used are reported in Table 1. In order to minimize degradation, 0.2 wt. % of an antioxidant (Irganox 1010) was added to the polyethylenes. Surlyn is an ionomeric resin and was used as a compatibilizer between PA and PE. This ionomer is a random terpolymer consisting of approximately 80% PE and 20% of a mixture of methacrylic acid and isobutyl acrylate. The methacrylic acid is partially neutralized (70%) with zinc. Previous studies¹⁹ have shown that this copolymer is

efficient in reducing the interfacial tension between PA and PE. Evidence of covalent bonding between the carbonyl of the ionomer and the terminal amine of the polyamide has already been shown²². Prior to any manipulation, all materials containing hydrophilic resins were dried under vacuum overnight.

Sample preparation

Two modes of preparation were used and only the main features of the methods will be given here. A detailed description and illustrations are available elsewhere¹⁹. In both methods and for all systems, the polymer which has the highest glass transition or melting temperature (PC or PA) is used as the thread.

Method A

Method A is the "classical" method which consists of sandwiching a thin filament between two films of the matrix. Threads of the resins are drawn from a few pellets melted on a hot plate and cut into 10 mm long pieces. Typical thread diameters ranged from 20 to 60 microns. Thin films (approximately 300 μm thick) of the PP or PE matrices are melt pressed. In order to study the role of the addition of an interfacial agent, PE films containing 5 wt. % ionomer were prepared for the PA/PE-2 system. These blends were prepared at 250°C in a Brabender mixing chamber and in a Leistritz AG 30.34 intermeshing co-rotating twin-screw extruder in order to study the influence of sample preparation. Since the ionomer has more affinity for PA, it was pre-dispersed in the PE matrices. It has been shown²³ that better minor phase size reduction is obtained

when the ionomer is pre-dispersed in the component for which it has less affinity. Migration of the agent to the interface is then favored when melt blending. These blends were also melt pressed into thin films.

Method B

In Method B, the filament is directly coextruded in the matrix using a conical die. A single-screw extruder is fed with the desired matrix (PP, PE or blends of PE and ionomer prepared by twin-screw extrusion). The filament (PC or PA) is introduced in the matrix via a secondary extruder. The extrudates are then cut into small pieces (length of about 1 cm) and placed in an oven to insure relaxation of any residual stresses. This method has proven to favor the localization of the compatibilizer at the thread/matrix interface, because of the elongational flow present in the die due to the conical geometry. This sample preparation method resulted in an even lower value of the interfacial tension compared to the one measured using samples prepared by the classical method (method A), which involves "static" conditions¹⁹.

Rheological analysis

The theory of Tornotika requires accurate values of the zero-shear viscosities of the components.

All samples underwent mixing procedures prior to any rheological measurements, which were performed on a Bohlin CS rheometer in oscillatory mode with parallel plates of 25 mm diameter. Dry nitrogen was sparged around the plates during the measurements.

Typical gaps ranged from 1.2 to 1.8 mm. All the polymers studied exhibited a Newtonian plateau and the loss angle was always higher than 87° . The zero-shear viscosities, evaluated using a Carreau-Yasuda model²⁶, of the different matrices and threads at three temperatures are reported in the form of Arrhenius plots in Figures 1 and 2.

Capillary instability observations

The capillary instabilities were observed with a Nikon microscope equipped with a Mettler FP82 HT hot stage. Digitized images of the developing oscillations were captured. An image processing system (Visilog 4.1.3) was used to measure the amplitude (α) and wavelength (λ) of the growing distortions. The amplitude was calculated by measuring the evolution of the minimum and maximum diameters of one oscillation:

$$\alpha = \frac{D_{max} - D_{min}}{4}$$

Each value of interfacial tension is obtained from an average of at least five experiments. In each experiment, the sample is first slowly heated to the melting temperature of the matrix in order to avoid air bubble formation at the interface. The temperature is then increased to just below the glass transition or melting temperature of the thread and annealed for 5 minutes. Finally, the sample is rapidly heated to the test temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

The interfacial tension was calculated using equation (1). The value of the function Ω was determined using Tomotika's theoretical equations. The growth rate, q , was obtained from the slope of semi-log plots of the amplitude α vs time. Since the magnitude of the amplitude is difficult to measure visually in the early stages of the breaking process, only images captured in the middle of the experiment are digitized and analyzed. Thus, the breaking times presented in the following graphs are relative.

Uncompatibilized systems

Figure 3 shows typical results at 235°C of the relative amplitude (α/R_o) vs. time for a PC thread imbedded in a PP matrix. The interfacial tension was calculated using Tomotika's equations. The exponential behavior of α vs. time which is predicted by the theory is observed. Similar data for the PA in PE systems were obtained. Table 2 gives the interfacial tension as a function of temperature for the uncompatibilized systems. This data is shown graphically in Figure 4. Firstly, it should be emphasized that no significant differences were observed when using samples prepared by method A or B. This indicates that co-extrusion is suitable for preparing samples for the breaking thread technique. The interfacial tension between PC and PP varies from 17.3 mN/m at 225°C to 13.8 mN/m at 265°C. To our knowledge, no experimental data is available for the PC in PP system but a harmonic mean equation value of $\gamma_{PC/PP} = 9.5 \text{ mN/m}$ was estimated²⁵. The values of interfacial tension shown in this work for the PA in PE

systems are also comparable to the experimental data reported by other authors for similar systems^{7, 8, 10}. The differences in interfacial tension when using the two PE matrices (14.6 mN/m°C for PE-1 and 18.3 mN/m°C for PE-2) are significant. The molecular properties of the polyethylenes are similar (see Table 1) but PE-1 has a somewhat higher polydispersity than PE-2. Theories predict that the smaller molecules can migrate to the interface and act as surfactants by lowering the interfacial tension. Experimental data by Kamal et al.¹⁷ supported this theory when studying polystyrene/polypropylene systems at high temperature. The data in this work shows the same trend. It must also be considered that the exact formulation of these commercial resins are not known. A paper by Luciani et al.⁸ has shown that the addition of a very small amount (0.5 wt. %) of an additive to films used in a breaking thread experiment increased the interfacial tension by a factor of 1.3. This stresses the specific nature of the measured interfacial tension between commercial polymers.

For the three systems the interfacial tension decreases with temperature, as expected. The slopes of each curve shown in Figure 4 were calculated by linear regression and the temperature coefficients ($-dv/dT$) are given in Table 2. The temperature coefficient values are lower than those typically observed for low molecular weight liquids. For polymers, the coefficients are expected to be lower because of conformational restrictions at the interface, due to the high molecular weights. The values of temperature coefficients in this work are however higher than those predicted by theory and other studies on polymeric systems. For example, when the Good and Girifalco²⁴

equation:

$$v_{12} = v_1 + v_2 - 2\phi(v_1 v_2)^{1/2}$$

is differentiated as a function of temperature:

$$\frac{\partial v_{12}}{\partial T} = \frac{\partial v_1}{\partial T} + \frac{\partial v_2}{\partial T} - \phi \left[\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{1/2} \frac{\partial v_2}{\partial T} + \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1/2} \frac{\partial v_1}{\partial T} \right]$$

the values of $-dv/dT$, with the values of the surface tensions (v_1 and v_2) and interaction parameters (ϕ) taken from Wu²⁵, are 0.06 mN/m°C and 0.03 mN/m°C for the PC/PP and PA/PE systems, respectively. Our values of 0.09 for PC in PP, 0.12 for PA in PE-1 and 0.08 mN/m°C for PA in PE-2 are higher. The variation of interfacial tension with temperature has been reported previously in the literature. All the experimental results given below were obtained using a pendant drop apparatus and, in all cases, a linear decrease of the interfacial tension with temperature was observed. Wu¹⁴ has evaluated the temperature coefficients for polyvinylacetate/polyethylene and polyvinylacetate/polyisobutylene systems and the calculated values were 0.027 and 0.02 mN/m°C. Roe¹⁵ studied polymer pairs consisting of a polyethylene and five polar polymers. His values were all below 0.017 mN/m°C. The temperature coefficients were even lower when evaluating the interfacial tension between polar polymer pairs (below 0.009 mN/m°C). Anastasiadis et al.¹⁶, in a study on temperature and molecular weight dependence on interfacial tension, also reported a linear decrease of the interfacial tension with temperature for polystyrene drops in a hydrogenated 1,2-polybutadiene matrix. The temperature coefficients decreased from 0.0148 to 0.00882 mN/m°C when

the molecular weight (M_n) of the polystyrene was increased from 2200 to 10200 kg/kmol. In another study on temperature and molecular weight effects, Kamal et al.¹⁷ obtained temperature coefficients decreasing from 0.045 to 0.037 mN/m°C for monodisperse polystyrene drops of various molecular weights (increasing from 4 755 to 380 000 kg/kmol) in a polypropylene. When using a polydisperse polystyrene (polydispersity of 2.8), the temperature coefficient increased to 0.072 mN/m°C. This observation is in accordance with our values of 0.12 mN/m°C for PA/PE-1 and 0.08 mN/m°C for PA/PE-1 systems, which have polydispersities of 4 and 3, respectively.

Using the breaking thread method for measuring the interfacial tension between many molten polymer pairs, Luciani et al.⁸ calculated a temperature gradient of 0.045 mN/m°C for polyamide fibers imbedded in a low density polyethylene. Unfortunately, their effort to study a polyamide/high density polyethylene system was unfruitful due to the high viscosity of the polyethylene (100 000 Pa.s) which generated irregular breakups. This confirms an observation previously made by Elemans¹⁰ who indicated a limitation of the breaking thread method for materials having viscosities higher than 100 000 Pa.s.

The values of the temperature coefficients reported in this study for the three uncompatibilized systems are higher than those usually reported in the literature. A direct comparison of these values with other studies was difficult to make since no experimental data was found on systems involving polycarbonate, polypropylene and high density polyethylene. Also, many of the studies mentioned above do not report the

molecular properties of the components used (molecular weight, polydispersity) or are based on purified resins. Our work involves commercial resins and the effect on interfacial properties of additives such as antioxidants, stabilizers, lubricants, etc. is unknown. To our knowledge, experimental values of temperature coefficients for these type of polymers are reported here for the first time.

Compatibilized system

In order to determine the influence of an interfacial modifier on the temperature coefficient for PA in PE, 5 wt. % of an ionomer was dispersed in the PE-2 matrix using different blending methods. In all cases, these systems exhibited a behavior in agreement with Tomotika's theory. The slopes of plots of amplitude vs. time were used to calculate the interfacial tension, which is reported in Figure 5 as functions of temperature and sample preparation method. The addition of an efficient interfacial modifier (5 wt. % ionomer) results in a substantial decrease of the interfacial tension. When measuring the interfacial tension for the uncompatibilized systems, no significant differences between methods A and B were observed. However, the method of preparation plays an important role when a compatibilizer is added. It can be seen that a further decrease in interfacial tension due to the compatibilizer is found for samples prepared by method B. In a paper studying the influence of sample preparation method at a given temperature (235°C) for the same PA/PE-2 system, the differences between the values of the interfacial tension obtained with the different methods (A or B) were attributed to the

different size and interparticle distance of the ionomer domains in the PE matrices, which depend on the sample preparation method¹⁹. These results emphasize the fact that, in a breaking thread experiment, the ionomer must readily be in contact with the PA thread since its migration to the interface is hindered by the high viscosities and the absence of flow. In the case of method B, even smaller particles of ionomer were observed and evidence of enhanced localization of the ionomer at the thread/matrix interface due to the coextrusion process was revealed by XPS. The most important reduction of interfacial tension was therefore observed when using the latter method. In the present study, this phenomena is observed at all the temperatures studied.

Each sample preparation method investigated in this study generates a decrease in interfacial tension with temperature, as in the uncompatibilized cases. This result was to be expected from thermodynamical considerations, the temperature increase inducing a reduction of the free energy of mixing.

The temperature coefficients for the compatibilized systems as a function of sample preparation method are given in Table 2. The temperature coefficient for the case where the ionomer is dispersed in the PE matrix using the internal mixer is lower than the coefficient for the uncompatibilized system. However, the data is quite scattered and no firm conclusion can be drawn. For the other two preparation methods, the interfacial tension drop with temperature is linear and the temperature coefficients are higher than that of the uncompatibilized system. This is surprising considering that it is assumed that an amidation reaction is taking place between PA and the ionomer. The stability caused

by this strong bond at the interface would be expected to reduce the effect of temperature. Formation of the copolymer by the amidation of the carbonyl group of the ionomer and the terminal amine of the polyamide would result in an increase of the global molecular weight at the interface. Conformational restrictions would therefore be enhanced and the mobility of the chains reduced. The data in this paper shows an opposite behavior.

It is possible to use the existing theories to predict the variation of interfacial tension with temperature. The effect of the addition of a compatibilizer has been modelled by Noolandi et al.³⁰:

$$\Delta v \propto -\phi_c \chi^2$$

where Δv is the interfacial tension reduction due to the addition of the compatibilizer, ϕ_c is the compatibilizer concentration and χ is the Flory-Huggins interaction parameter. Combining this result with Helfand's lattice theory³¹ which predicts that the interfacial tension between the homopolymers, v_o , varies according to:

$$v_o \propto \chi^{1/2}$$

and considering that χ is inversely proportional to the temperature:

$$\chi \propto 1/T$$

we obtain:

$$\frac{dv}{dT} \propto \left[\frac{1}{2 \chi^{1/2}} - 2 \phi_c \chi \right] \frac{d\chi}{dT}$$

Therefore, the addition of a compatibilizer should lower the value of $-dv/dT$. These

theories however were developed for symmetric polymers of infinite molecular weight and do not take into account the formation of micelles. This simple analysis should therefore only be taken as a probable trend. For instance, Wagner et al.¹⁸ have observed different behaviors of the interfacial tension vs. temperature for a poly(ethylene oxide)/poly(dimethylsiloxane) systems compatibilized with a triblock copolymer. They saw no influence of the temperature for the homopolymers but observed an increase of the interfacial tension with temperature for the compatibilized case. For another binary system (polystyrene/poly(dimethylsiloxane)) a decrease of γ with temperature was shown. When the same blend was compatibilized with a diblock copolymer, the interfacial tension increased slightly with temperature. These results were attributed to temperature dependent CMCs (critical micelle concentration).

In the present case, the higher slopes obtained for the compatibilized systems could be attributed to kinetic constraints associated with the breaking thread technique. It has already been mentioned that the migration of the interfacial modifier to the interface is hindered by the high viscosities and low diffusion coefficients of molten polymers. Our results show that, for an experiment conducted at a given temperature, the effect of sample preparation method is more pronounced at high temperatures. At low temperatures, even if the ionomer is better dispersed when using method B, the effect of sample preparation method is less pronounced. This is an indication that only a part of the ionomer reacts with the polyamide. In a breaking thread experiment on compatibilized systems, the reactive interfacial modifier (in this work, contained in the

matrix) must readily be in contact with the thread. But also, the conformation of the interacting polymer molecules must be appropriate in order for the reaction to take place. Interpenetration of the polyamide molecules with the polyethylene/ionomer matrix must occur. The chain ends (in our case, the amine group of the polyamide and the acid group of the ionomer) must migrate and be in contact at the interface in order to form the graft copolymer. These are kinetic problems associated with the breaking thread technique and it is therefore not surprising that the sample preparation method and temperature have such a large effect on the measured interfacial tension values. From the data in the literature the characteristic time, λ_R , of the amidation reaction can be evaluated using:

$$\lambda_R = 1 / (K_a / [NH_2])$$

where K_a is the reaction rate constant and $[NH_2]$ is the amine concentration. At 240°C, the constant for the acid/amine reaction is $9.99 \times 10^{-2} \text{ (mol.min)}^{-1}$, the NH_2 concentration of our polyamide is $35 \text{ mol}/10^6 \text{ g}$ and thus λ_R is 17 s. In a kinetic study on an amine/acid reaction between similar polymers to this study, nylon-6 and polypropylene compatibilized with an acrylic grafted polypropylene, Dagli et al.²⁹ showed no significant effect of temperature (between 230 and 250°C) on the reaction rate. One can therefore assume that the reaction is in equilibrium during the breaking thread experiments. This is also confirmed by the regular breakup of the fibers and the linear behavior of the semi-log graphs of the amplitude vs. time. Cho et al.¹³ have successfully used the breaking thread method to measure the interfacial tension between nylon-6 and

polystyrene reacting in the presence of a Li-sulfonated polystyrene. However, problems occurred at high interfacial agent content as the formation of doublets generated irregular breakups and scattered data.

At high temperatures, the low viscosities of the reacting polymers favor the possibility of reaction. This is especially important in the case of the polyamide thread for which the zero-shear viscosity drops by a factor 2.5 when the temperature is increased from 225 to 250°C (see Figure 2). Lowering of the viscosity enhances mobility and interpenetration of the chains. The high temperatures also favor the complete melting of crystallites that can persist near the melting point. For instance, the melting point of the polyamide is 218°C and some experiments are carried out at 225°C. In a study on binary blends of components very similar to the ones used in this work, it has been shown that the interactions for this type of system occur in the amorphous phases of the components²⁷. Therefore, the efficacy of the ionomer could be hindered at low temperatures. Some amount of ionomer effectively reacts, as shown by the interfacial tension reduction in Figure 5, but this amount is less important than at high temperatures.

This would explain why the temperature coefficient is higher for this latter method than for the uncompatibilized case. For a given state of dispersion of the interfacial modifier, the temperature has an effect on the in situ formation of the copolymer during the breaking thread experiment. The temperature rise decreases the free energy of mixing but also contributes significantly to the efficacy of the ionomer, by generating the

favorable conditions necessary for the amidation reaction to take place.

The observation of the presence of the ionomer on the surfaces of the matrices used prior to the breaking thread experiments (by XPS) does not guarantee that the amidation reaction will occur or indicate to what extent it will occur. Unfortunately, it is not possible to verify if the amidation reaction occurred during the breaking thread experiments. Because of the geometry and size of the samples, an adequate surface analysis of the interface between the thread and matrix was not feasible.

This part of the study shows that precautions must be taken when measuring the interfacial tension in the presence of a compatibilizer. A study by Hu et al.¹² showed that the interfacial tension reduction due to the addition of a compatibilizer (block copolymer) varied by a factor 3, depending on the sample preparation method. In their pendant drop experiments, they either added the interfacial agent to the drop or to the matrix.

These considerations are even more important when the interfacial modifier forms a discrete phase and is generated *in situ* at the interface. Not only does the interfacial agent have to reach the interface, but the proper conditions necessary for the reaction to occur must be present. In other studies using the breaking thread technique conducted in this laboratory^{11, 20}, it was shown that for systems where the interfacial agent was almost dispersed on a molecular level, migration effects were not an issue. Also, the influence of temperature on the interfacial tension was not significantly affected by the incorporation of a very well dispersed compatibilizer¹¹. The temperature coefficient

varied from 0.020 to 0.022 mN/m°C when a polyisoprene based copolymer was added to a polystyrene/linear low density polyethylene system.

CONCLUDING REMARKS

The interfacial tensions between a polyamide (PA) in two high density polyethylenes (PE-1 and PE-2) and between a polycarbonate (PC) in a polypropylene (PP) have been measured using the breaking thread method at different temperatures. In all cases, the interfacial tension decreases with temperature, as expected. The calculated values compare well with theoretical and experimental values, if available, in the literature. The values of the temperature coefficients, $-dv/dT$, for the homopolymer systems are 0.09, 0.12 and 0.08 mN/m°C for the PC/PP, PA/PE-1 and PA/PE-2 systems, respectively. To our knowledge, no other experimental data is available in the literature for the same systems. The values of $-dv/dT$ reported in this study are higher than predictions using the harmonic mean equation.

The influence of interfacial modification on the interfacial tension of the PA/PE-2 system has also been investigated. It was shown that the addition of 5 wt.% of an ionomer interfacial modifier (Surlyn) significantly lowers the interfacial tension. The breaking thread method was shown to be useful for evaluating the effectiveness of this compatibilizer. However, the mode of preparation of the compatibilizer in the matrix is a determining factor when calculating the interfacial tension. Two methods of incorporating the agent were investigated: the classical method (method A), where the

thread is sandwiched between thin films of the matrix and another approach, method B, where the filament is directly coextruded in the matrix. The latter technique was shown to enhance the localization of the interfacial modifier at the interface and generate lower values of the interfacial tension. Whatever the sample preparation method used, the interfacial tension was found to decrease linearly with temperature in the presence of the ionomer. The temperature coefficients were higher when a compatibilizer was added. Values of $-dv/dT$ increased from 0.08 mN/m°C to 0.15 mN/m°C when 5 wt. % of the ionomer was incorporated to the polyethylene matrix using the coextrusion setup. Although a simple calculation using the existing theories predicts an opposite behavior, the effect of temperature in the presence of an interfacial modifier was attributed to kinetic parameters associated with the experimental setup. In the breaking thread technique, the compatibilizer must be already located at the interface. For high molecular weight polymers, the diffusion coefficients are extremely low and the zero-shear viscosities are high. Therefore, the migration of the interfacial agent to the interface is very long. When using the coextrusion setup (method B), the localization of the ionomer at the interface is favored and the interfacial tension reduction is more important. This effect is enhanced at high temperatures where the viscosities are lower and interpenetration and mobility of the chains are enhanced.

All these statements suggest that the presence of a higher amount of ionomer prior to a breaking thread experiment is not a guarantee that all of it is in a conformation proper to react and induce the lowering of the interfacial tension. This could explain why the

values interfacial tension are not as low as expected, when considering that an important dispersed phase size reduction (factor 5) can be achieved during the extrusion of these systems.

All these effects related to sample preparation method and migration considerations are particularly critical for the PA/PE/ionomer system studied in this work. The compatibilizer, in this case, forms a discrete phase and a new copolymer is generated *in situ* at the interface.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Dr. An-Chang Shi of Xerox Research Centre of Canada for helpful discussions.

REFERENCES

1. B.D. FAVIS, J. Appl. Polym. Sci., **39**, 285 (1990).
2. R. FAYT, R. JEROME and P.H. TEYSSIE, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., **27**, 775 (1989).
3. G. SERPE, J. JARRIN and F. DAWANS, Polym. Eng. Sci., **30**, 553 (1990).
4. N. CHAPLEAU and B.D. FAVIS, J. Mater. Sci., **30**, 142 (1995).
5. P. CIGANA, B.D. FAVIS and R. JEROME, J. Polym. Sci. Polym. Phys., **34**, 1691 (1996).
6. J.J. ELMENDORP, Polym. Eng. Sci., **26** (6), 418 (1986).
7. C.C. CHEN and J.L. WHITE, Polym. Eng. Sci., **33** (14), 923 (1993).

8. A. LUCIANI, M.F. CHAMPAGNE and L.A. UTRACKI, *Polym. Networks Blends*, **6**, 51 (1996).
9. S.H. ANASTASIADIS, I. GANCARZ and J.T. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **22** (3), 1449 (1989).
10. P.H. ELEMANS, J.M. JANSSEN and H.E.H. MEIJER, *J. Rheol.*, **34**, 1311 (1990).
11. J.-C. LEPERS, R. TABAR and B.D. FAVIS, *J. Polym. Sci. Poly. Phys.*, in press.
12. W. HU, J.T. KOBERSTEIN, J.P. LINGELSER and Y. GALLOT, *Macromolecules*, **28**, 5209 (1995).
13. K. CHO, H. K. JEON, C.E. PARK, J. KIM and K.U. KIM, *Polymer*, **37**, 1117 (1996).
14. S. WU, *J. Coll. Interf. Sci.*, **31**, 228 (1969).
15. R.-J. ROE, *J. Coll. Interf. Sci.*, **31**, 228 (1969).
16. S.H. ANASTASIADIS, I. GANCARZ and J.T. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **21**, 2980 (1988).
17. M.R. KAMAL, R. LAI-FOOK and N.R. DEMARQUETTE, *Polym. Eng. Sci*, **34** (24), 1834 (1994).
18. M. WAGNER and B.A. WOLF, *Polymer*, **34**, 1460 (1993).
19. N. CHAPLEAU, B.D. FAVIS and P.J. CARREAU, "Measuring the Interfacial Tension in the Presence of an Interfacial Modifier", submitted to *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*
20. H. LIANG and B.D. FAVIS, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1211 (1997).
21. S. TOMOTIKA, *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **150**, 322 (1935).
22. J.M. WILLIS, B.D. FAVIS and C.LAVALLEE, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1749 (1993).

23. J.M. WILLIS and B.D. FAVIS, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
24. L.A. GIRIFALCO and R.J. GOOD, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957).
25. S. WU, *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, New York, 1982.
26. K. YASUDA, R.C. ARMSTRONG and R.E. COHEN, *Rheol. Acta*, **20**, 163 (1981).
27. G. FAIRLEY and R.E. PRUD'HOMME, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1495 (1987).
28. C.A. FLEISCHER, A.R. MORALES and J.T. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **27**, 379 (1994).
29. S.S. DAGLI, M. XANTHOS and J.A. BIESENBERGER, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1720 (1994).
30. J. NOOLANDI and K.M. HONG, *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984).
31. E. HELFAND, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2192 (1975).

LIST OF FIGURES

- Figure 1: Arrhenius plots of the zero-shear viscosities as a function of temperature for PC and PP.
- Figure 2: Arrhenius plots of the zero-shear viscosities as a function of temperature for PA, PE-1 and PE-2.
- Figure 3: Typical data showing the relative amplitude vs. time for PC threads in a PP matrix at different temperatures.
- Figure 4: Interfacial tension as a function of temperature for the homopolymers studied. Open squares: PA in PE-2, filled circles: PC in PP, open circles: PA in PE-1.
- Figure 5: Interfacial tension as a function of temperature for PA in PE-2: effects of adding an interfacial modifier (5 wt. % ionomer) and sample preparation method.

Table 1: Properties of the components studied.

Component	Commercial name	Molecular weight (kg/kmol)
Polypropylene PP	PVF222 Himont	not available
Polycarbonate PC	Lexan A-130 General Electric	not available
High density polyethylene PE-1	06154C Dow Chemicals	$M_n=20200$ $M_w=81300$
High density polyethylene PE-2	04352N Dow Chemicals	$M_n=24000$ $M_w=79000$
Polyamide-6 PA	Zytell 211 DuPont	$M_n=25000$
Ionomer I	Surlyn 9020 DuPont	$M_n=25000$

Table 2: Interfacial tension as a function of temperature for all the systems studied. Temperature coefficients, obtained by linear regression, are also given. The effects of adding an interfacial modifier and sample preparation method are shown for the PA in PE-2 system.

Thread/ Matrix	T (°C)	γ (mN/m)	$-d\gamma/dT$ (mN/m°C)
PC/ PP	225	17.4	0.09
	235	15.8	
	245	15.3	
	250	14.6	
	265	13.8	
PA/ PE-1	225	16.3	0.12
	235	14.6	
	240	14.0	
	250	12.0	
PA/ PE-2	225	18.4	0.08
	235	18.2	
	245	17.0	
	260	15.8	
PA/ PE-2+5 wt. % ionomer (Method A, int. mixer)	225	13.9	0.06
	235	12.1	
	245	13.0	
	260	11.4	
PA/ PE-2+5 wt. % ionomer (Method A, twin-screw)	225	11.3	0.11
	235	10.0	
	245	9.1	
	260	7.4	
PA/ PE-2+5 wt. % ionomer (Method B)	225	10.1	0.15
	235	8.8	
	245	7.2	
	260	5.1	

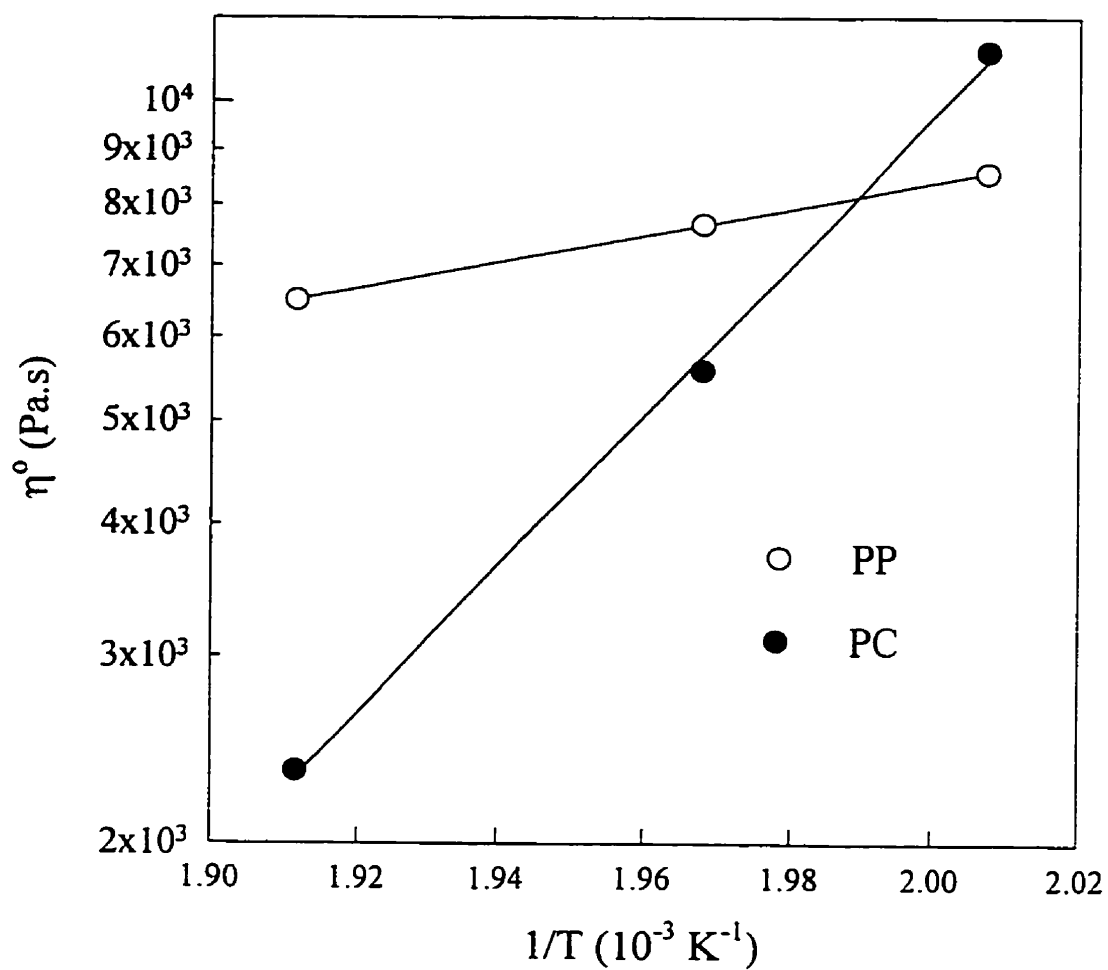


Figure 1: Arrhenius plots of the zero-shear viscosities as a function of temperature for PC and PP.

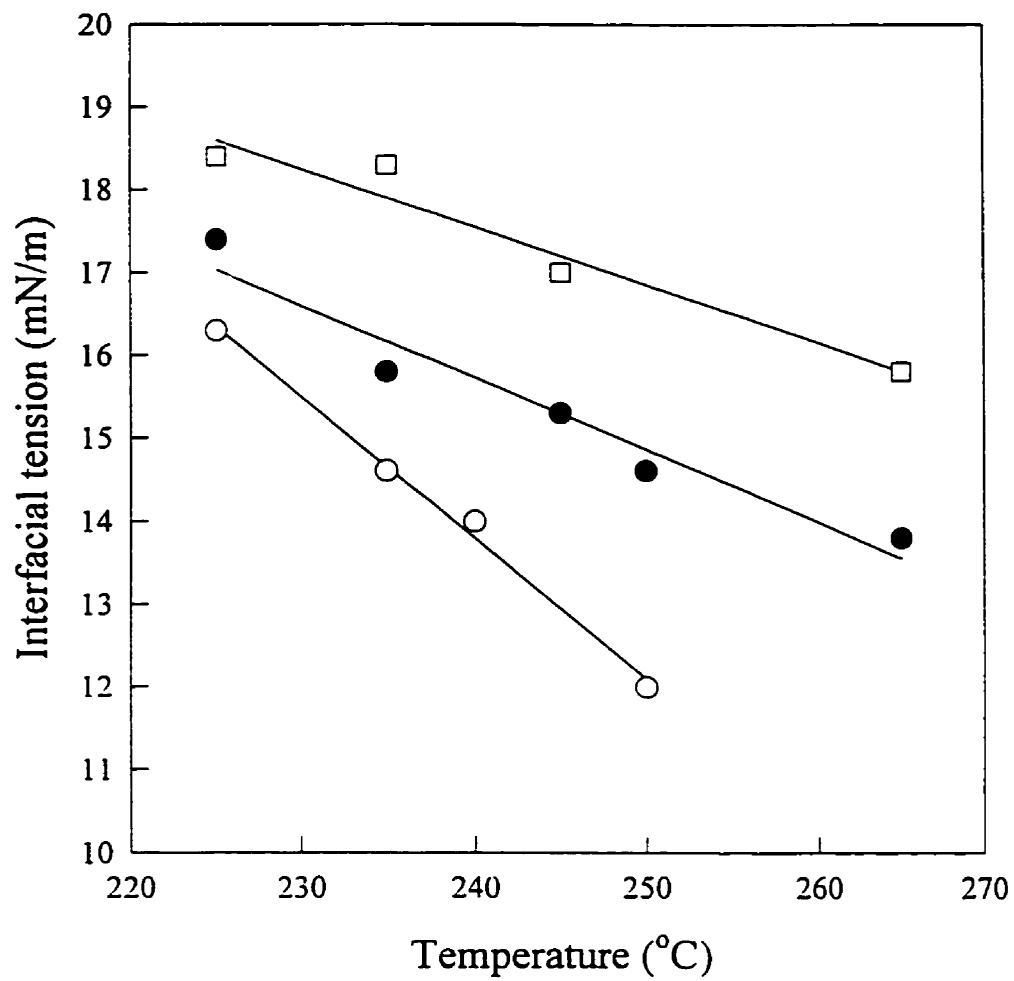


Figure 2: Arrhenius plots of the zero-shear viscosities as a function of temperature for PA, PE-1 and PE-2.

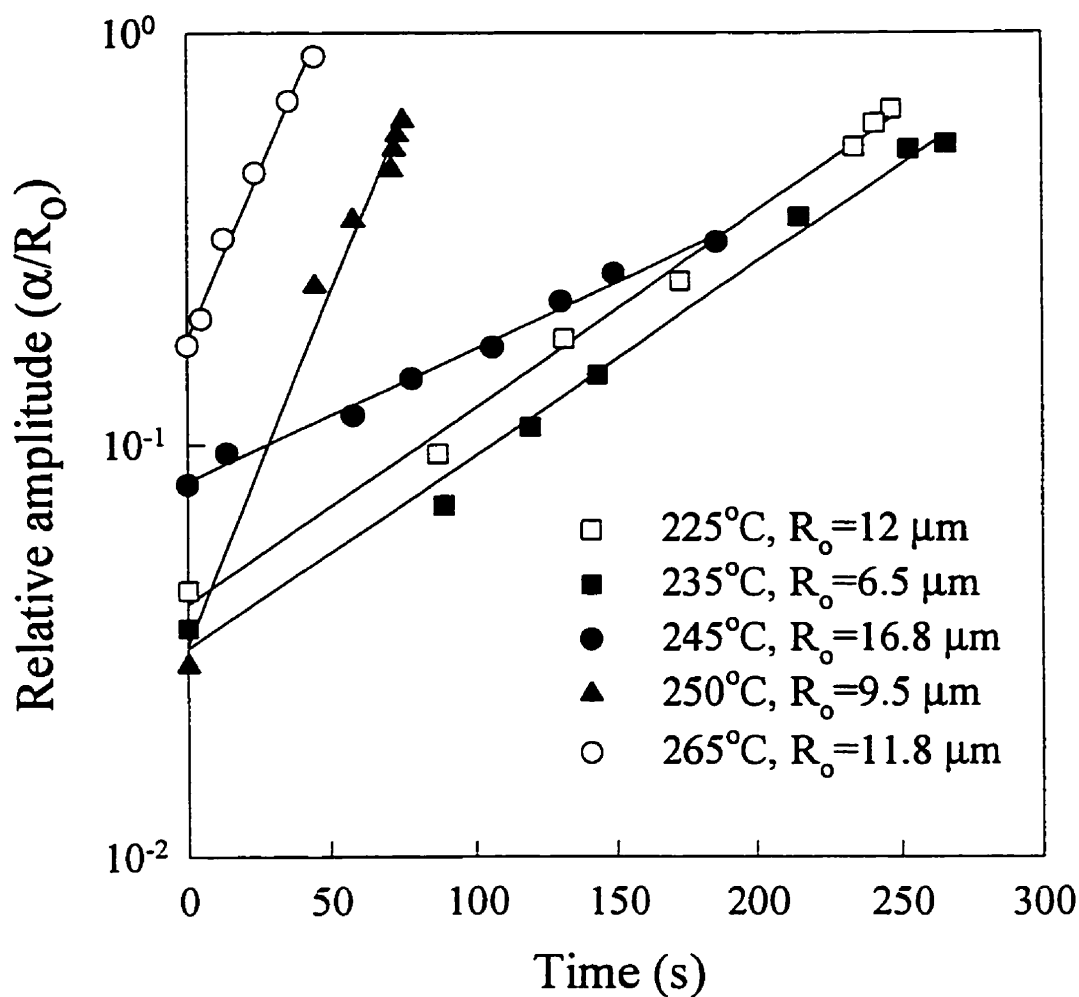


Figure 3: Typical data showing the relative amplitude vs. time for PC threads in a PP matrix at different temperatures.

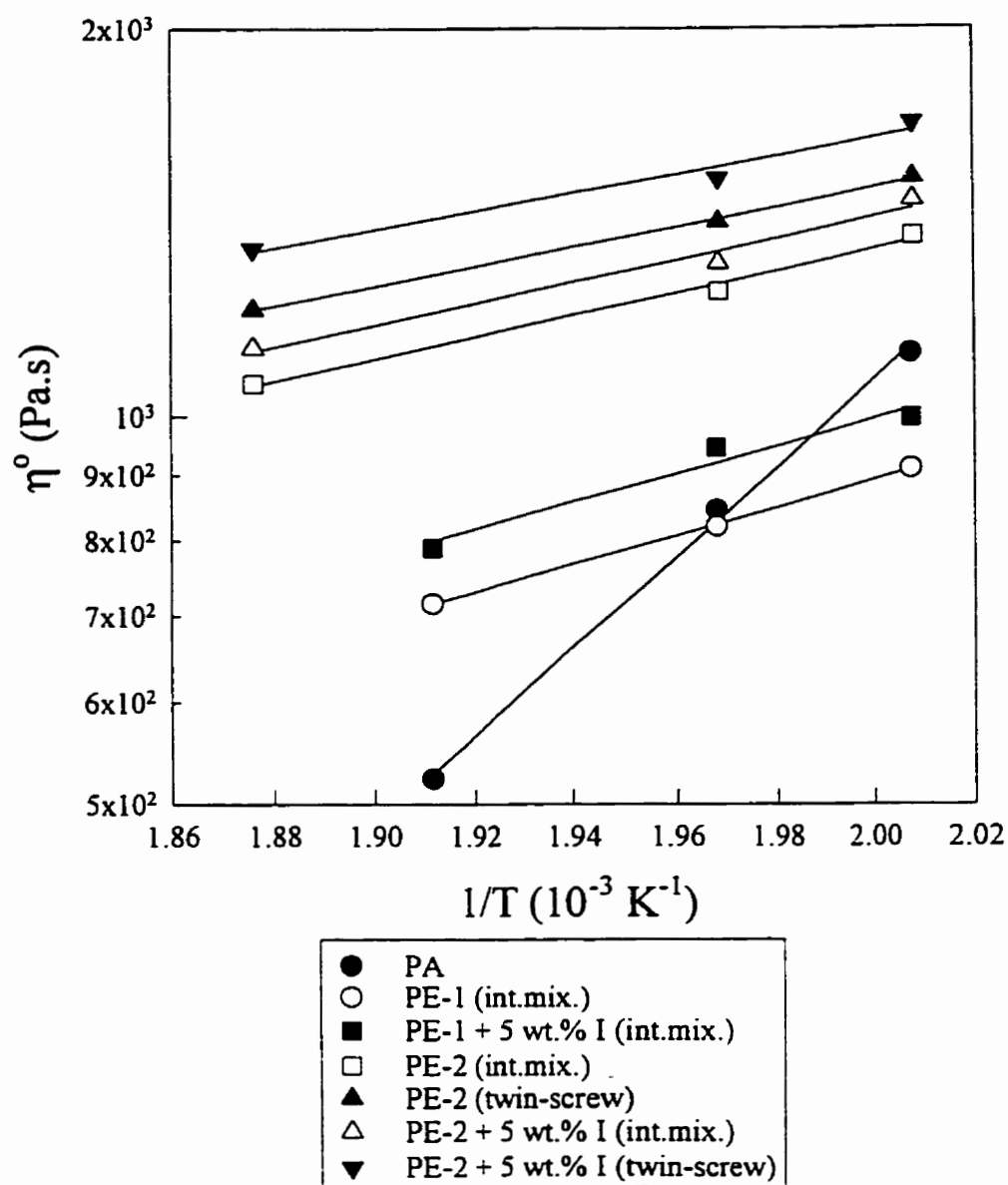


Figure 4: Interfacial tension as a function of temperature for the homopolymers studied. Open squares: PA in PE-2, filled circles: PC in PP, open circles: PA in PE-1.

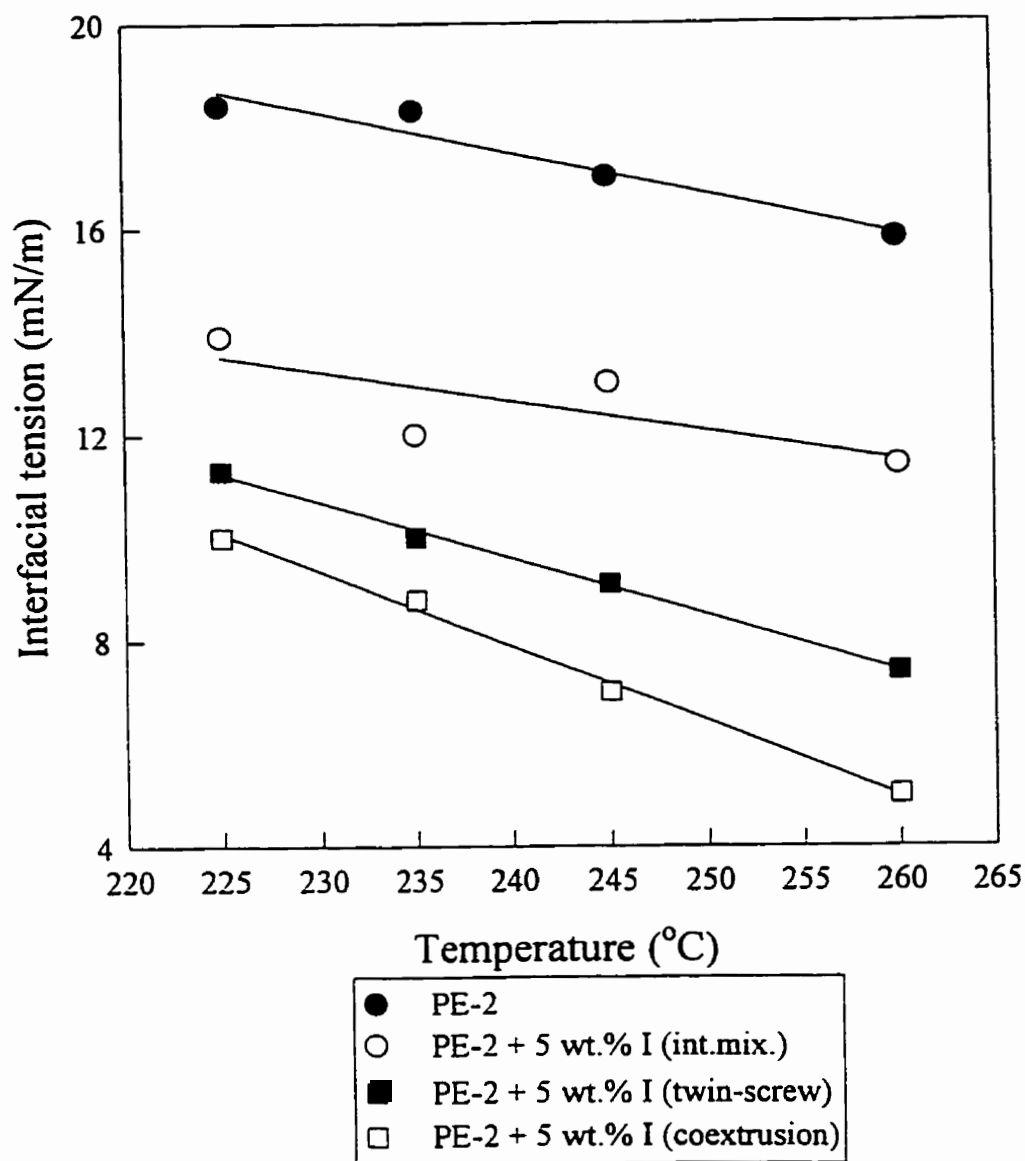


Figure 5: Interfacial tension as a function of temperature for PA in PE-2: effects of adding an interfacial modifier (5 wt. % ionomer) and sample preparation method.

CHAPITRE V

MORPHOLOGIE DE MÉLANGES DE POLYAMIDE ET DE POLYÉTHYLÈNE GÉNÉRÉE DANS DES ÉCOULEMENTS ÉLONGATIONNELS: INFLUENCE DE LA COMPATIBILISATION.

Le principal objectif de ce dernier article est de confirmer et d'intégrer les principaux résultats obtenus dans les articles précédents. Cette partie du travail a porté spécifiquement sur des mélanges de polyamide et de polyéthylène obtenus dans des écoulements plus contrôlés, qui demeurent toutefois représentatifs de procédés de mise en oeuvre réels. Le montage utilisé a permis de déterminer les étapes intermédiaires des mécanismes de déformation de la phase dispersée. Une étude morphologique de mélanges contenant 1 et 20 % (mass.) de polyamide a permis de montrer que le phénomène de formation de gouttelettes par instabilité capillaire était important. Aussi, l'influence de l'ajout d'un agent interfacial sur la déformation des particules a été déterminée.

MORPHOLOGY OF POLYAMIDE/POLYETHYLENE BLENDS UNDER EXTENSIONAL FLOW: EFFECT OF COMPATIBILIZATION.¹

*N. Chapleau, P.J. Carreau and B.D. Favis
Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP)
Dept. of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal,
P.O. box 6079, station "Centre-Ville", Montréal, Québec
H3C 3A7 Canada*

Introduction

The final properties of an immiscible polymer blend depend on the size and shape of the dispersed phase and on the interfacial adhesion between the components. The study of the mechanisms associated with the deformation and stability of the dispersed phase is therefore of great importance. The role of some parameters controlling the deformation of a particle such as viscosity, elasticity and type of flow has been extensively studied (Taylor, 1934; Rumscheidt and Mason, 1961; Grace, 1974; Elmendorp and Maacke, 1985, Van der Reijden-Stolk and Sara, 1986). The theories and models resulting from these studies give valuable information but are only valid at very low deformation rates and involve single particles or well defined flows, which are rarely present in actual blending processes. In processes involving molten immiscible polymers, the particles of dispersed phase are subjected to collisions leading to coalescence and the high shear/elongational rates are responsible for deformation and breakup of the droplets. Large spherical particles can deform into elongated fibers that may be stable or break up into small domains or break up via a mechanism known as capillary instability, as first observed by Rayleigh

¹Submitted to AIChE Journal.

(1878) in a study on jet breakup. Taylor (1934), in a study on the deformation of particles in extensional flow, noted that a highly extended thread of a liquid suspended in another liquid disintegrated into a line of equally sized, equally spaced droplets upon cessation of flow. Tomotika (1935) was the first to quantitatively describe this phenomenon and his analysis of the breakup of an elongated cylindrical Newtonian liquid thread imbedded in a Newtonian matrix can be used for the determination of the interfacial tension between two immiscible components. Droplet/fiber transitions and the stability of fibers of polymeric fluids have also been examined. Fiber formation in uniform shear fields (rotary viscometers) or nonuniform flows (capillary rheometers) has been studied (Dreval et al., 1983; Tsebrenko et al., 1976; Tsebrenko et al., 1989). Morphology development of polymer blends in processing equipments such as batch mixers, single-screw and twin-screw extruders have been investigated. The reduction of the dispersed phase size depends on processing parameters such as mixing time, temperature, power input, screw geometry, etc. (Favis and Therrien, 1991; Yang et al., 1995). However, most of these studies do not take into account the intermediate morphologies generated during blending. A few authors have concentrated efforts on trying to capture these transitional morphologies. In particular Scott and Macosko (1995), in a study on the effect of mixing time in a batch mixer, have shown that the mechanism for dispersed phase size reduction during blending in this type of apparatus essentially consists in the formation of sheets of ribbons that eventually break up and form a lace structure, which in its turn breaks into small droplets. This phenomenon was found to occur at the very early stages of the mixing process. Kang et al. (1996) have

investigated drop breakup mechanisms inside a cavity flow which simulates the transverse flow of a single-screw extruder. They observed that, in the zero shear region of the cavity, the morphology consisted of spherical droplets resulting from the breakup by capillary instabilities of elongated domains. Tomotika's theory was found to be appropriate for quantitatively describing the phenomenon.

In a previous article (Chapleau and Favis, 1995), evidence of droplet/fiber transitions and breakup by capillary instabilities was reported for immiscible polymers blended by twin-screw extrusion. The objective of this work is to clarify the deformation/stability mechanisms encountered in actual blending processes by examining the morphology of polyamide/polyethylene blends extruded through conical dies. This experimental setup generates high elongational deformations, favoring the formation of fibers. The size and shape of the dispersed phase in the center and at the periphery of the extrudates are reported for two cones of different diameters and for different drawing speeds at the exit. The influence of adding a compatibilizer on deformation and stability of the dispersed phase is also examined.

Experimental

Materials

The polyamide (PA) used in this study was a Zytel 211 nylon-6 from DuPont. The high density polyethylene (PE) was supplied by Dow Chemical (05432N). In order to avoid degradation, 0.1 wt.% antioxidant (Irganox 1010) was added to the polyethylene. The

interfacial modifier was a Surlyn 9020 ionomer (I) also from DuPont. This ionomer consists of roughly 80% polyethylene and 20% of a mixture of isobutyl acrylate and methacrylic acid partially neutralized with zinc (30%). In previous studies, this ionomer has proven to be effective for emulsifying (Willis and Favis, 1988) this blend as well as reducing the interfacial tension (Chapleau et al., 1996). These effects are attributed to the strong preferential interactions of the ionomer with the polyamide (Willis et al., 1988).

Compounding

Prior to the extrusion in the conical dies, the blends were prepared using an intermeshing co-rotating Leistritz AG 30.34 twin-screw extruder at 200 rpm. The temperature profile along the screw was 180-180-200-240-250°C. The melt temperature remained constant at 250°C. Blends containing 1 and 20 wt.% of polyamide were prepared. In the case of the compatibilized blends, the interfacial modifier was pre-dispersed in the polyethylene phase. A master batch of polyethylene containing 2.5 wt.% of ionomer was prepared and blended with the polyamide in order to obtain final blends containing 10 wt.% ionomer based on the dispersed phase. Previous work (Willis and Favis, 1988) has shown that this two-step mixing procedure favors the migration of the ionomer to the interface. Blends containing 1 and 20 wt.% PA, with or without ionomer, were prepared, pelletized and fed to a single-screw (45 mm diameter) Killion extruder, which was equipped with a conical die consisting of two parts as shown in Figure 1. The exit diameters of the cone with and without the extension are 1.6 and 4 mm, respectively. The other key dimensions of the

conical dies are given in the figure. The temperature profile was 230-240-250-250°C and the melt temperature kept at 250°C. The screw speed was maintained at 10 rpm, which corresponds to a volumetric flow rate, Q , of 0.36 mL/s. At the exit of the die, the extrudate was drawn at different rates and cooled in water maintained at 10°C. Through drawing, the polymeric filament could become very thin and cool rapidly. This should enhance the freeze-in of the morphology developed in the conical die. The cooling bath was 30 mm away from the die exit. For each cone and drawing speed, the average elongational rate ($\dot{\epsilon}$) and the total elongational deformation (ϵ) were determined using the following equations.

Inside the conical die, the average elongational rate is approximately given by:

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{\Delta V_z}{L} = \frac{Q}{\pi R_l^2 L} \left(1 - \left(\frac{R_l}{R_2} \right)^2 \right) \quad (1)$$

where V_z is the average velocity in the flow direction, Q is the volumetric flowrate, R_l and R_2 are the exit and entrance diameters of the cone, respectively, and L is the length of the cone. The total elongational deformation is approximated by:

$$\epsilon = \int_0^L \left\langle \frac{dV_z}{dz} \right\rangle \frac{dz}{V_z} = \frac{[1 - (R_l/R_2)^2][R_l^3 - R_2^3]}{3R_l^2[R_l - R_2]} \quad (2)$$

This expression represents an average value calculated over the entire cone volume and depends only on the die geometry. The elongational rate of the extrudate is:

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{V_R - V_l}{L'} \quad (3)$$

where V_l is the velocity at the die exit, V_R is the speed of the rollers and L' is the distance between the die exit and the cooling bath. This corresponds to a total elongational deformation during drawing approximately equal to:

$$\epsilon \approx \ln \left(\frac{V_R}{V_l} \right) \quad (4)$$

This expression is strictly valid for constant elongation deformation rate, $\dot{\epsilon}$. The calculated values for the various experiments are reported in Table 1. The elongational deformation experienced in the conical die is always much higher than that due to drawing at the exit. The elongational deformation in the 4 and 1.6 mm cones are 45 and 273 respectively, and the maximal elongational deformations during drawing outside the die are all below 2.

Morphological analysis

The extrudates were microtomed using a Leica Jung RM2065 under cryogenic conditions. Longitudinal surfaces were cut and covered with a gold/palladium layer. Micrographs were taken with a Jeol T-300 scanning electron microscope. A semi-automatic image analysis, described elsewhere (Cigana, 1995), was performed. The diameter of at least 200 particles per blend was measured. The number and volume average diameters of the particles, d_n and d_v respectively, were determined and the Saltikov (1958) correction was applied. In addition to the diameter of the particles, a form factor (f), was evaluated using:

$$f = \frac{4 \pi A}{P^2} \quad (5)$$

where A and P are the area and the perimeter of the particle respectively. For a value of $f=0$, the particle represents a fiber of vanishing diameter. A sphere is represented by $f=1$.

Results and discussion

Twin-screw extrusion

Table 2 gives the measured number and volume average diameters of the PA dispersed phase of the blends prepared by twin-screw extrusion, prior to and after extrusion in the single-screw/conical die setup. No significant skin/core effect was observed in the filament extruded from the twin-screw extruder. The corresponding morphologies are presented in Figure 2. In the case of the low concentration 1 wt.% PA blend, the particles are essentially spherical (Figure 2a) and the addition of the interfacial modifier results in a 40% decrease of the domain size, as shown in Figure 2b, without significantly changing the shape or polydispersity, d_v/d_n . For the blends containing 20 wt.% PA, a mixture of spherical droplets and a few fibers undergoing breakup are observed in Figure 2c. The domain size is much larger in this case because of coalescence and more deformation is taking place since the particles are larger. The compatibilization of the 20 wt.% blend results in a decrease of the dispersed phase size of 60% and in an increase of the homogeneity of the blend, as shown by the lower value of the polydispersity. Note that the magnification of the microscope in Figure 2d is larger than in Figure 2c. The efficacy of this ionomer is remarkable since its addition results in a final state of deformation similar to that of the uncompatibilized 1% PA blend, as shown by the matching dispersed phase

sizes and similar form factor distributions as illustrated in Figure 3. This is an indication that coalescence is significantly hindered by the addition of the ionomer.

Extrusion through conical die

An important coalescence effect is observed when the blends prepared by twin-screw extrusion are fed to the single-screw and extruded through the conical die. The number and volume average diameters of the dispersed phase size are reported for the 1.6 mm cone, at the lowest drawing speed, in Table 2. For the uncompatibilized cases, the dispersed phase size is significantly increased after the passage in the single-screw extruder. For the 20 wt.% PA blend, large domains are generated and fibers were observed. This coalescence effect, although less significant, is also present for the compatibilized blends. The strong ability of the ionomer to emulsify this PA/PE blend is again obvious, since the dispersed phase size of the 20 wt.% PA blend is similar to that of the 1 wt.% system.

Tables 3a and 3b give the number and volume average diameters (d_n and d_v) of the PA dispersed phase size of all the 1 wt.% PA blends extruded through the 1.6 and 4 mm diameter conical dies, respectively. The influence of compatibilization and drawing speed are shown.

Both uncompatibilized and compatibilized 1 wt.% PA blends extruded through the 1.6 mm cone show no or little indication of deformation. However, the droplets are particularly well aligned and equally spaced, suggesting that they could result from fiber breakup by

a mechanism known as capillary instability (Figures 4a and 4b). Theoretical calculations were done to verify if the observed droplets were formed by this type of deformation mechanism. The analysis of capillary instabilities by Tomotika (1935) states that an elongated Newtonian fiber imbedded in a Newtonian matrix is unstable and will break into equally spaced droplets of identical size. This interfacial tension driven breakup occurs, for a given viscosity ratio $\eta_{fiber}/\eta_{matrix}$, at a dominant wavenumber (X_m) that can be calculated using Tomotika's equations. The breakup is predicted to occur at a wavelength (λ) equal to the initial circumference of the fiber:

$$X_m = \frac{2\pi R_o}{\lambda} \quad (6)$$

where R_o is the initial fiber radius. This equation can also be used to relate the final diameter of a droplet, d , to the initial fiber radius:

$$d = R_o (1.5\pi/X_m)^{1/3} \quad (7)$$

Therefore, knowing X_m and using the experimental diameter (d_n or d_v) of the droplets, the theoretical initial fiber radius and, consequently, the theoretical distance between the droplets were evaluated. The results are reported in the last column of Table 3a and compared to the experimental values of λ . Although the experimental wavelengths are slightly higher, the calculated values reported in Table 3a compare quite well with the theoretical predictions, considering that these calculations are strictly valid for Newtonian fluids. The polymer components are viscoelastic fluids which could build up large stresses in the converging flow and during stretching outside the die. Clearly the elastic stresses

inside the extruded filament are not necessarily negligible and this could accelerate the breakup mechanism. Nevertheless, it can be assumed that the droplets observed at the exit of the 1.6 mm diameter die are the result of breakup by capillary instability. This indicates that fibers must be formed in the die, where the highest elongational deformation is generated followed by breakup before exiting the die. For the very thin filaments, cooling is rapid and the micrographs are more representative of the morphology developed in the die. The higher efficiency of elongational flow compared to shear flow for deforming particles into extended structures has been reported by Rumscheidt and Mason (1961) and Grace (1974). Unfortunately, in this work, the initial morphology of the blends before entering the conical die (end of the metering zone of single-screw extruder) is unknown and fiber formation inside the die could not be directly observed.

A different behavior is observed for the 1 % blends, both uncompatibilized and compatibilized, extruded through the 4 mm cone, which generates a less significant elongational deformation. The resulting droplet diameter, as shown in Table 3 b, is larger (compared to the one observed for the 1.6 mm cone) and no evidence of fiber breakup by capillary instability was detected. Also, a small skin/core effect was observed for the uncompatibilized blend: the center of the extrudate is composed of spherical droplets and ellipsoids are present at the periphery. Those larger particles are more readily deformed, as expected. These results, however, also emphasize the effects of low cooling rates for the larger extrudates. It is evident that the final diameter of the extrudates at the exit of the 4 mm cone is larger and that a skin/core type morphology due to a lower cooling rate is to

be expected. The time required for the temperature in the center to reach 120°C for an extruded filament quenched in water at 10°C has been estimated, for the best conditions, to be of the order of 5 s. Stress relaxation and shape recovery can therefore occur, especially in the center.

The influence of the drawing speed of the extrudate outside the die was also determined. For the uncompatibilized 1 wt.% blends, the extensional flow at the exit of both conical dies induces an additional reduction of the dispersed phase size (see Tables 3a and 3b). This decrease is significant even if the elongational deformation outside the die is quite low. For the compatibilized blends, where the dispersed phase size is much smaller, no further droplet deformation occurs and the dispersed phase size slightly increases. The particles are so small ($d < d_{\text{critical}}$) that they cannot be deformed anymore. Furthermore, considering the reduced particle-particle distances that exist in a blend containing such small particles, coalescence is likely to occur as the higher drawing speed may favor collisions of particles in a non uniform extensional flow.

Table 4a gives the number and volume average diameters of the dispersed PA phase size of the 20 wt. % blends, without and with ionomer, extruded through the conical dies. The effect of composition can be clearly seen for both uncompatibilized and compatibilized blends. In all cases, due to coalescence, the dispersed phase size is larger, compared to the corresponding blends containing 1 wt.% PA.

No or few periphery effect has been observed for the blends containing 1 wt.% PA. However, all the blends containing 20 wt.% PA exhibited a pronounced skin/core effect.

In all cases, the extent of deformation is more pronounced at the periphery. These differences in morphology along the extrudate radius is an indication of the significant time required to cool the extrudates. For the uncompatibilized blend extruded in the 1.6 mm cone, continuous fibers are observed at the periphery and droplets are present in the center. The form factor is useful for quantifying this periphery effect, as shown in Figure 5, where form factors of uncompatibilized blends containing 1 and 20 wt.% PA are compared for the same processing conditions (1.6 mm diameter cone, drawing speed of 0.38 m/s). The dramatic skin/core effect for the 20 wt.% blend is obvious. When using the blends in the 4 mm diameter cone, continuous fibers at the periphery and breaking fibers in the center are observed. Typical micrographs are shown in Figures 6a and 6b (4 mm diameter cone, drawing speed of 0.07 m/s). The deformation mechanism appears to be typical of capillary instabilities. Although the morphology of these high PA content is more difficult to analyze and no wavelength measurement could be performed, the average diameter of the fibers at the periphery of the extrudate was determined. These values were used to calculate the theoretical droplet diameters, using equation 7, that would have resulted if capillary breakup had occurred and compared to the experimental observations. It is also possible to estimate the time required for breakup using a relation proposed by Elemans (1990), which is derived from Tomotika's theory. The required time for breakup is given by:

$$t_B = \frac{\eta_{matrix} R_o}{\Omega_m v} \ln(1.39 v R_o^2 / kT) \quad (8)$$

where η_{matrix} is the zero-shear viscosity of the matrix, Ω_m is a theoretical function from Tomotika's theory (which depends on the viscosity ratio), ν is the interfacial tension, T is the absolute temperature and k is Boltzmann constant. For the cases where continuous fibers were observed at the periphery, the average diameter was measured and used to evaluate the corresponding droplet diameter calculated via Eq.7 and breakup time via Eq.8. The results are reported in Table 4b. The theoretical breakup times are based on Brownian motion (fluctuations) of the interface and represent a typical characteristic time of the breakup. They should not be taken as absolute values. They are useful, however, for comparison purposes. For example, the fibers formed in the 1.6 mm cone at a drawing speed of 0.19 m/s are very fine and break up even at the periphery. A 0.42 μm fiber would generate, if broken by a capillary instability mechanism, droplets of 0.84 μm . The values of the predicted droplet diameters compare very well with the experimental data, the values of d_n and d_v being 0.8 and 1 μm , respectively. Also, the theoretical breakup time of such small fibers is below 2 s. It is therefore not surprising that breakup has started even at the periphery. The fibers formed in the 4 mm conical die have a larger diameter, are continuous and show no breakup at the periphery. However, in the center, the process of capillary instabilities has started (Figure 6b). From these results, considering the time needed for cooling the centre of the extrudate, it can be assumed that breakup by capillary instabilities is a possible mechanism for droplet formation in this uncompatibilized blend. In the case of the 20 wt.% compatibilized PA blends, periphery effects were also observed. For the blends extruded in the 1.6 mm cone, no evidence of fiber formation or capillary

breakup was observed. The morphology is not uniform and is a mixture of droplets, ellipsoids and broken fibers. This is another indication that strong affinities at the interface (lower interfacial tension) favor the transfer of stresses at the dispersed phase/matrix interface and enhance deformation, provided that the particle is large enough to be deformed. This was not the case for the compatibilized 1 wt.% PA/PE blend. When using the 4 mm cone, the elongational deformation and the extent of breakup are not as significant and continuous fibers are observed at the periphery. A typical example of form factor distributions is given in Figure 7, for a 20 wt.% compatibilized blend extruded through the 4 mm cone at two drawing speeds. Micrographs revealed some aligned droplets in the center but the manifestation of capillary breakup is more difficult to establish. The values of the theoretical droplet diameters are in accordance with the experimental data. However, the theoretical time to break fibers of this diameter is much larger than the calculated cooling time. Residual stresses in the filament are therefore probably largely responsible for the breakup.

The drawing speed also has an effect on the final morphology of both uncompatibilized and compatibilized 20 wt. % blends. As the drawing speed is increased, the fibers become thinner and eventually breakage occurs. This results in a morphology which consists of a mixture of droplets, ellipsoids and broken fibers.

Conclusions

The morphology of polyamide/polyethylene blends (1 and 20 wt.% PA) extruded in conical dies of different diameters, with and without a compatibilizer, has been studied. The blends were initially prepared using a twin-screw extruder. This pre-mixing step generated a morphology consisting of essentially spherical droplets. Enhanced coalescence was observed for the high PA content blend, the dispersed phase size being increased significantly. The addition of 10 wt.% (based on the dispersed phase) of an ionomer copolymer (Surlyn), resulted in a significant reduction of the dispersed phase size. This effect was more important for the 20 wt.% PA/PE blends.

When these blends are fed to the single-screw/conical die setup, a coalescence effect is observed. For the uncompatibilized blends, the diameter of the dispersed phase droplets can increase by a factor 2 and fiber formation is observed for the 20 wt.% blends. When the ionomer is added to the blends, the dispersed phase size increase is less significant and coalescence effects are hindered. The morphology of the 20 wt.% compatibilized blend is very similar to the one observed for the low PA content (1 wt.%) uncompatibilized blend.

Evidence of breakup by capillary instability was shown for both uncompatibilized and compatibilized 1 wt.% blends, extruded through the 1.6 mm cone. Equally spaced spherical droplets having the same diameter were observed. Theoretical calculations of the

wavelength of the distortions (distance between the droplets) based on Tomotika's analysis compare well with the experimental data. When the extrusion was done through the 4 mm cone, no evidence of capillary breakup was shown and the particle diameters were larger. A small periphery effect was observed for the uncompatibilized blends. The influence of the extensional deformation during drawing at the exit of the die was also studied. An increase in drawing speed resulted in an additional deformation of the dispersed phase for the uncompatibilized blends because large particles are easier to deform. When the droplets are very small, as in the case of the 1 wt.% PA compatibilized blends, increasing the drawing speed resulted in a dispersed phase size increase. Those blends are characterized by small droplets which are difficult to deform and small interparticle distances. The higher drawing speeds favor coalescence in this non uniform extensional flow.

No periphery effect was observed for the 1 wt.% PA/PE blends but all blends containing 20 wt.% PA exhibited pronounced skin/core effects. Droplet/fiber transitions and evidence of capillary breakup were observed for the uncompatibilized blends. Fibers were present at the periphery and breaking fibers or droplets were observed in the center. This periphery effect is another indication that the cooling rate effects should be taken into account. A comparison between experimental data and theoretical calculations of the required breakup time of a fiber confirmed that the observed droplets could be the result of capillary breakup.

The morphology of the compatibilized 20 wt.% PA blends was much finer and evidence of particle breakup by capillary instability was difficult to establish. Increasing the drawing speed at the die exit led to a morphology consisting of a mixture of droplets, ellipsoids and broken fibers difficult to quantify.

Acknowledgments

The authors wish to thank Thomas Salomon for performing some of the experimental part of this work. We also acknowledge financial support received from FCAR program from the Province of Québec.

Notation

a	=	droplet diameter (Eq.7), m
A	=	particle area, m ²
d_n	=	number average diameter, m
d_v	=	volume average diameter, m
f	=	form factor (Eq.5)
k	=	Boltzmann constant, kJ/kmol.K
L	=	cone length, m
L'	=	distance between die exit and cooling bath, m
P	=	particle perimeter, m
R_o	=	initial thread radius (Eq.6), m

R_1	=	exit cone radius, m
R_2	=	entrance cone radius, m
Q	=	volumetric flow rate, mL/s
T	=	absolute temperature (Eq.8), K
t_B	=	breakup time (Eq.8), s

Greek letters

V_R	=	roller speed, m/s
V_z	=	average velocity in flow direction, m/s
ϵ	=	total elongational deformation
$\dot{\epsilon}$	=	average elongational rate, s ⁻¹
η	=	zero-shear viscosity, Pa.s
λ	=	distortion wavelength (Eq.6), m
ν	=	interfacial tension (Eq.8), mN/m
χ_m	=	dominant wavenumber (Eq.6)
Ω_m	=	dominant growth function (Eq.8)

Literature cited

Chapleau, N. and B.D. Favis, "Droplet/Fiber Transitions in Immiscible Polymer Blends Generated During Melt Processing", *Journal of Materials Science*, **30**, 142 (1995).

Chapleau, N., B.D. Favis and P.J. Carreau, "Measuring the Interfacial Tension in the Presence of an Interfacial Modifier.", submitted to *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*

Cigana, P., "Influence des paramètres moléculaires de l'agent interfacial sur son action émulsifiante dans les mélanges polymères.", Université de Montréal, Masters' Thesis (1995).

Dreval, V.E., G.V. Vinogradov, E.P. Plotnikova, M.P. Zabugina, N.P. Krasnikova, E.V. Kotova and Z. Pelzbauer, "Deformation of Melts of Mixtures of Incompatible Polymers in a Uniform Shear Field and the Process of their Fibrillation.", *Rheol. Acta*, **22**, 102 (1983).

Elemans, P.H., J.M. Janssen and H.E.H. Meijer, "The measurement of Interfacial Tension in Polymer/Polymer Systems: The Breaking Thread Method.", *J. Rheol.*, **34**, 1311 (1990).

Elmendorp, J.J. and R.J. Maalcke, "A Study on Polymer Blending Microrheology: Part I.", *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1041 (1985).

Favis, B.D. and J.P. Chalifoux, "Influence of Composition on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends.", *Polymer*, **29**, 1761 (1988).

Favis, B.D. and D. Therrien, "Factors Influencing Structure Formation and Phase Size in an Immiscible Polymer Blend of Polycarbonate and Polypropylene Prepared by Twin-Screw Extrusion.", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1474 (1991).

Gonzalez-Nunez, R., D. De Kee and B.D. Favis, "The Influence of Coalescence on the Morphology of the Minor Phase in Melt-Drawn Polyamide-6/HDPE Blends.", *Polymer*, **37**, 4689 (1996).

Grace, H.P., "Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in such Systems.", *Eng. Found. Res. Conf. Mixing*, 3rd, Andover, N.H., (1974).

Kamal, M.R., H. Garmabi, S. Hozhabr and L. Arghyris, "The Development of Laminar Morphology During Extrusion of Polymer Blends.", *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 41 (1995).

Kang, J., D.I. Bigio and T.G. Smith, "Study of Breakup Mechanisms in Cavity Flow.", *AIChE Journal*, **42**, 649 (1996).

Lim, S. and J.L. White, "Influence of a Compatibilizing Agent on the Phase Morphology of a Polyethylene-Polyamide-6 Blend in a Modular Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder", *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 221 (1994).

Rayleigh, Lord, "On the Instability of Jets.", *Proc. Lond. Math. Soc.*, **10**, 4 (1878).

Rumscheidt, F.D. and S.G. Mason, "Particle Motions in Sheared Suspensions XII: Deformation and Burst of Fluid Drops in Shear and Hyperbolic Flow.", *J. Colloid Sci.*, **16**, 238 (1961).

Saltikov, S.A., "Stereometric Metallography", Metallurgizdat, Moscow (1958).

Scott, C.E. and C.W. Macosko, "Morphology Development During the Initial stages of Polymer-Polymer Blending.", *Polymer*, **36**, 461 (1995).

Serpe, G., J. Jarrin and F. Dawans, "Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends.", *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 553 (1990).

Shi, Z.H. and L.A. Utracki, "Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin Screw extruder. Part III: Experimental Procedures and Preliminary Results.", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1846 (1992).

Taylor, G.I., "The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow.", *Proc. R. Soc.*, **A146**, 501 (1934).

Tomotika, S., "On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid", *Proc. R. Soc.*, **A150**, 322 (1935).

Tsebrenko, M.V., G.P. Danilova and A.YA. Malkin, "Fracture of Ultrafine Fibers in the Flow of Mixtures of Non-Newtonian Polymer Melts.", *Jour. Non-Newt. Fl. Mech.*, **31**, 1 (1989).

Tsebrenko, M.V., A.V. Yudin, T.I. Ablazova and G.V. Vinogradov, "Mechanism of Fibrillation in the Flow of Molten Polymer Mixtures.", *Polymer*, **17**, 831 (1976).

Van der Reijden-Stolk, C. and A. Sara, "A Study on Polymer Blending Microrheology III: Deformation of Newtonian Drops Submerged in Another Newtonian Fluid Flowing Through a Converging Cone.", *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1229 (1986).

Willis, J.M. and B.D. Favis, "Processing-Morphology Relationships of Compatibilized Polyolefin/Polyamide Blends. Part I: The Effect of an Ionomer Compatibilizer on Blend Morphology.", *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).

Willis, J.M., B.D. Favis and C. Lavallée, "The Influence of Interfacial Interactions on the Morphology and Thermal Properties of Binary Polymer Blends.", *J. Mater. Sci.*, **28**, 1749 (1988).

Yang, L., D. Bigio and T.G. Smith, "Morphology Development of Polymer Blends in a

Tangential Counter-Rotating Twin Screw Extruder.”, Proceedings of the 53rd ANTEC, SPE, 2, 2010 (1995).

Figure captions

- Figure 1: Experimental setup.
- Figure 2: Micrographs of PA/PE blends after twin-screw extrusion.
1 wt.% PA/PE: a) uncompatibilized. b) compatibilized.
20 wt.% PA/PE: c) uncompatibilized. d) compatibilized.
- Figure 3: Dispersed phase size and form factor distributions comparing uncompatibilized 1% and compatibilized 20% PA/PE blends obtained by twin-screw extrusion.
- Figure 4: Micrographs of PA/PE blends after extrusion through a conical die.
1 wt.% PA/PE in 1.6 mm diameter cone: a) without ionomer. b) with ionomer.
- Figure 5: Form factors for comparing skin/core effects for 1 and 20 wt.% uncompatibilized PA/PE blends extruded through a conical die (identical processing conditions: 1.6 mm diameter cone, drawing speed of 0.38 m/s).
- Figure 6: Micrographs of PA/PE blends after extrusion through a conical die.
20 wt.% PA/PE in 4 mm diameter cone: a) skin of extrudate. b) center of extrudate.
- Figure 7: Form factors for showing skin/core effects for 20 wt.% PA/PE compatibilized blends. Data is shown for extrusion through the 4 mm cone for two drawing speeds.

Table 1: Average elongational rate ($\dot{\epsilon}$) and total elongational deformation (ϵ) in the conical die and during drawing for both cones and at different drawing speeds (V_R).

	$D_i=4$ mm	$D_i=1.6$ mm
Inside the conical die:	$V_i=0.029$ m/s, $\dot{\epsilon}=0.82$ s ⁻¹ , $\epsilon=45$	$V_i=0.182$ m/s, $\dot{\epsilon}=4.9$ s ⁻¹ , $\epsilon=273$
During drawing:	$V_R=0.07$ m/s, $\dot{\epsilon}=1.4$ s ⁻¹ , $\epsilon=0.88$	$V_R=0.19$ m/s, $\dot{\epsilon}=0.3$ s ⁻¹ , $\epsilon=0.043$
	$V_R=0.13$ m/s, $\dot{\epsilon}=3.4$ s ⁻¹ , $\epsilon=1.5$	$V_R=0.38$ m/s, $\dot{\epsilon}=6.6$ s ⁻¹ , $\epsilon=0.74$
	$V_R=0.19$ m/s, $\dot{\epsilon}=5.4$ s ⁻¹ , $\epsilon=1.9$	

Table 2: Number and volume average diameters (d_n and d_v) of the dispersed PA phase in blends (in the center of extrudate) obtained before and after single-screw extrusion.

Blend	$d_n/d_v(\mu\text{m})$ after twin-screw	$d_n/d_v(\mu\text{m})$ after single-screw 1.6 mm diameter cone
1% PA/PE	0.83/1.2	1.7/2.7
1% PA/PE + comp.	0.53/0.75	0.64/1.1
20% PA/PE	1.7/4.4	1.8/4.4+Fibers
20% PA/PE + comp.	0.76/1.1	0.70/1.5

Table 3a): Number (d_n) and volume (d_v) average diameters for 1 wt.% PA/PE blends, without and with ionomer, extruded through the 1.6 mm diameter conical die. Also given are the measured and calculated interparticle distances, λ .

Blend	Drawdown ratio V_R/V_1	Droplet diameter, d_n/d_v (μm)	Wavelength, λ (μm)	Initial fiber diameter, $2R_o$ (μm) (Eq.7)	Predicted wavelength, λ (μm) (Eq.6)
1 wt.% PA/PE	1.0	1.8/2.7	9.1	0.85/1.35	4.5/7.2
	2.0	1.4/1.7	7.0	0.70/0.85	3.7/4.5
1 wt.% PA/PE + comp.	1.0	0.64/1.1	4.1	0.32/0.55	1.7/2.9
	2.0	0.83/1.6	6.2	0.42/0.81	2.2/4.3

Table 3b): Number (d_n) and volume (d_v) average diameters for 1 wt.% PA/PE blends, without and with ionomer, extruded through the 4 mm diameter conical die.

Cone diameter	Blend	Drawdown ratio V_R/V_1	d_n/d_v (μm) Core	d_n/d_v (μm) Skin
4 mm	1 wt.% PA/PE	2.4	2.4/5.1	1.6/2.6 +ellipsoids
		4.5	1.8/4.9	ellipsoids
		6.6	2.0/3.7	ellipsoids
	1 wt.% PA/PE + comp.	2.4	0.84/1.5	
		4.5	1.2/2.1	
		6.6	1.1/2.0	

Table 4a): Morphology of 20 wt.% PA/PE blends, without and with ionomer, for all processing conditions studied. Given are the average diameter of fibers and number and volume average diameters of droplets observed in the center and at the periphery of the extrudates.

Blend	Cone diameter (mm)	Drawdown ratio V_R/V_I	Fiber diameter and/or droplet diameter d_n/d_v (μm)	Droplet diameter d_n/d_v (μm)
			Periphery	Center
20 wt.% PA/PE	1.6	1.0	Fibers: 0.42 + Droplets :0.80/1.0	Droplets: 1.8/4.4
		2.0	Fibers: 0.61	Droplets: 1.2/2.4
	4	2.4	Fibers: 1.2	Breaking fibers
		4.5	Fibers: 0.86	Breaking fibers
		6.6	Droplets/ellipsoids/broken fibers	
20 wt.% PA/PE + comp.	1.6	1.0	Droplets: 0.25/0.39 + Broken fibers	Droplets: 0.70/1.5 + Ellipsoids
		2.0	Droplets/ellipsoids/broken fibers	
	4	2.4	Fibers: 0.98	Droplets: 2.1/3.1
		4.5	Fibers: 0.68	Droplets: 0.98/1.5
		6.6	Droplets/ellipsoids/broken fibers	

Table 4b): Experimental diameter of continuous fibers, theoretical values of droplets diameters resulting from capillary breakup and fiber breakup time.

Blend	Cone diameter (mm)	Drawdown ratio V_R/V_I	Fiber diameter, $2R_o$ (μm)	Predicted droplet diameter, d (μm)	Breakup time, t_B (s) (Eq.8)
20 wt.% PA/PE	1.6	1.0	0.42	0.84	1.9
		2.0	0.61	1.22	3
	4	2.4	0.86	1.72	4
		4.5	1.2	2.38	6
20 wt.% PA/PE + comp.	4	2.4	0.98	1.96	9
		4.5	0.68	1.36	7

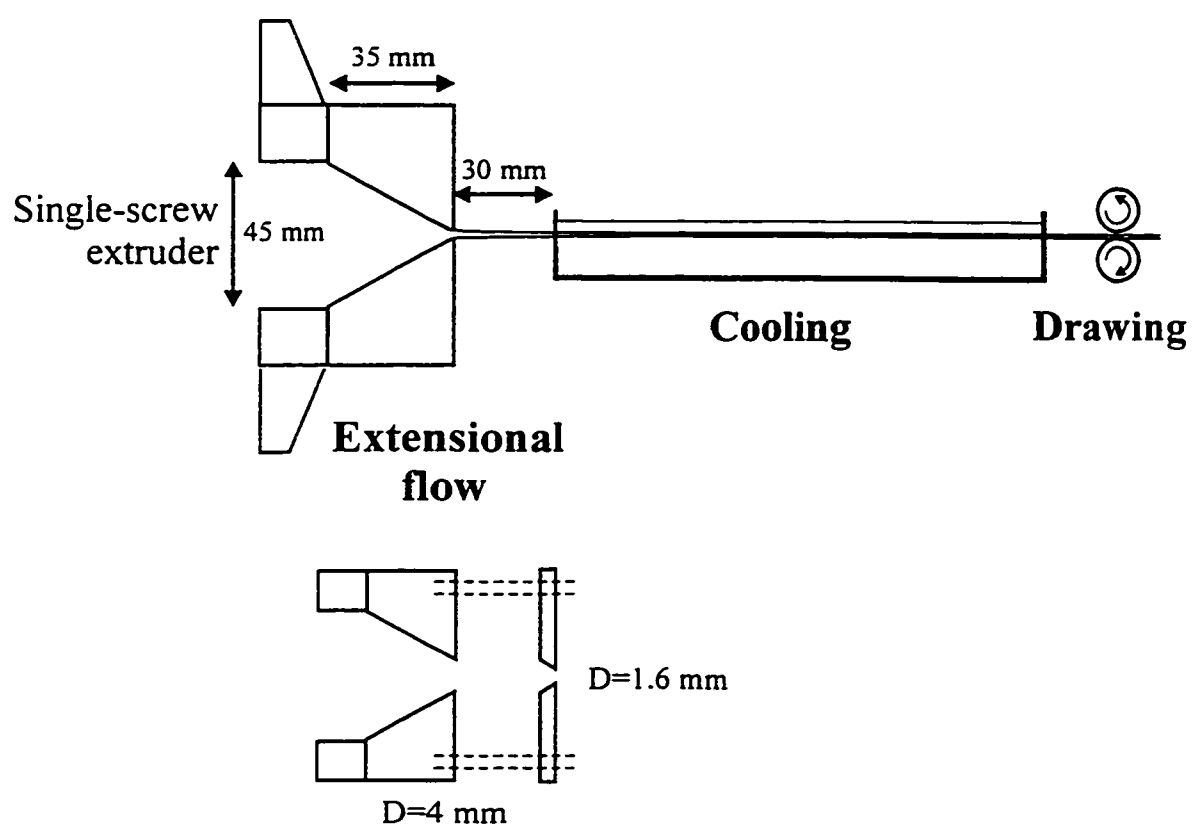
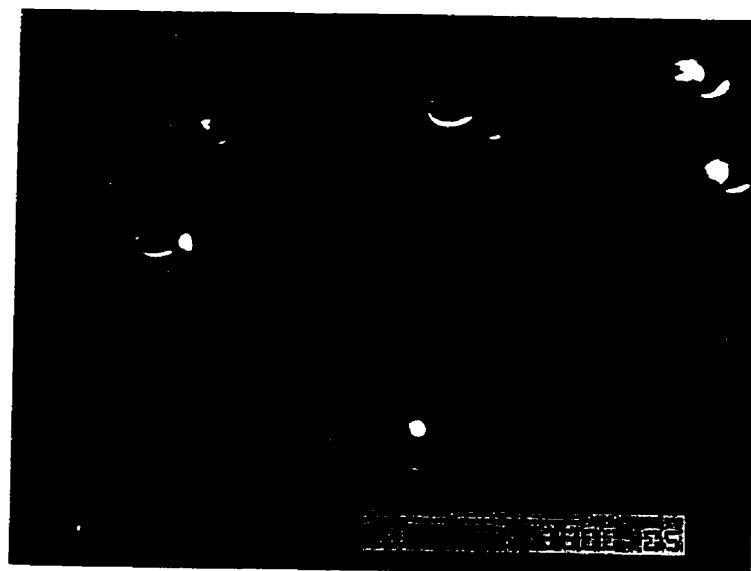
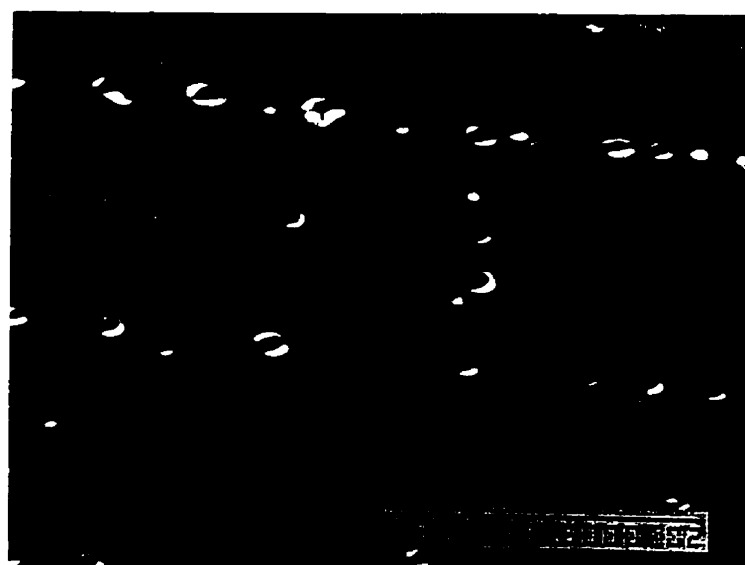


Figure 1: Experimental setup.

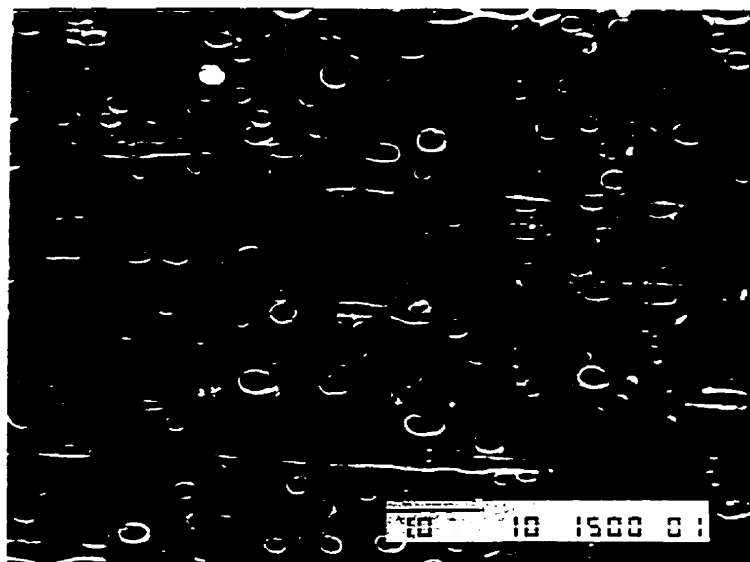


a)



b)

Figure 2: Micrographs of PA-PE blends after twin-screw extrusion.
1 wt.% PA-PE: a) uncompatibilized. b) compatibilized.



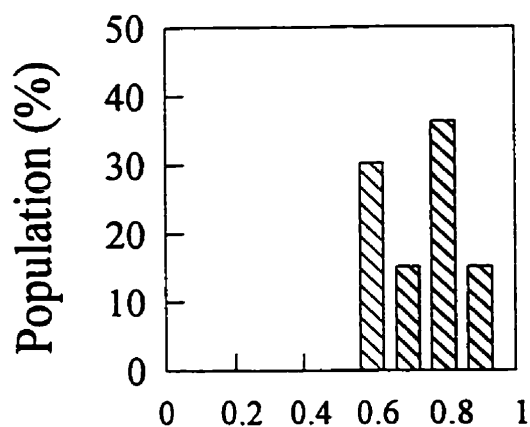
c)



d)

Figure 2: Micrographs of PA-PE blends after twin-screw extrusion.
20 wt.% PA-PE: c) uncompatibilized. d) compatibilized.

a) 1% PA/PE ($d_v=1.2\ \mu\text{m}$, $d_n=0.83\ \mu\text{m}$)



b) 20% PA/PE comp. ($d_v=1.12\ \mu\text{m}$, $d_n=0.73\ \mu\text{m}$)

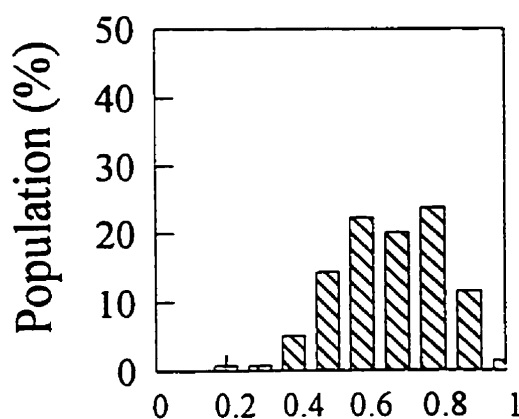
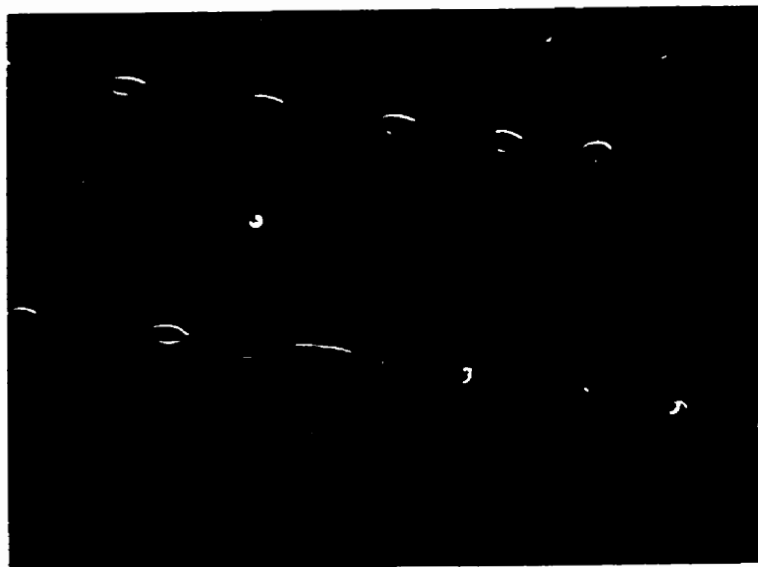
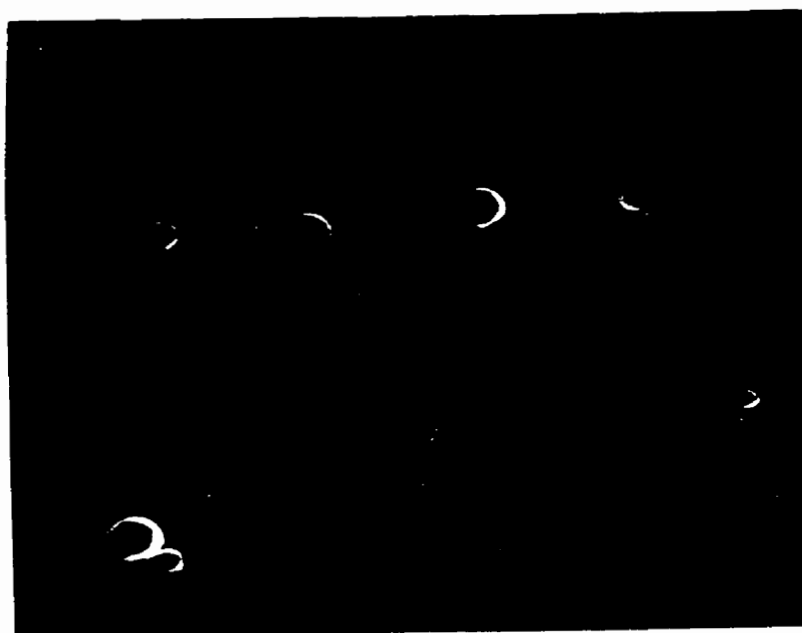


Figure 3: Dispersed phase size and form factor distributions comparing uncompatibilized 1% and compatibilized 20% PA/PE blends obtained by twin-screw extrusion.



a)



b)

Figure 4: Micrographs of PA-PE blends after extrusion in conical die. 1 wt.% PA-PE in 1.6 mm diameter cone:
a) without ionomer. b) with ionomer.

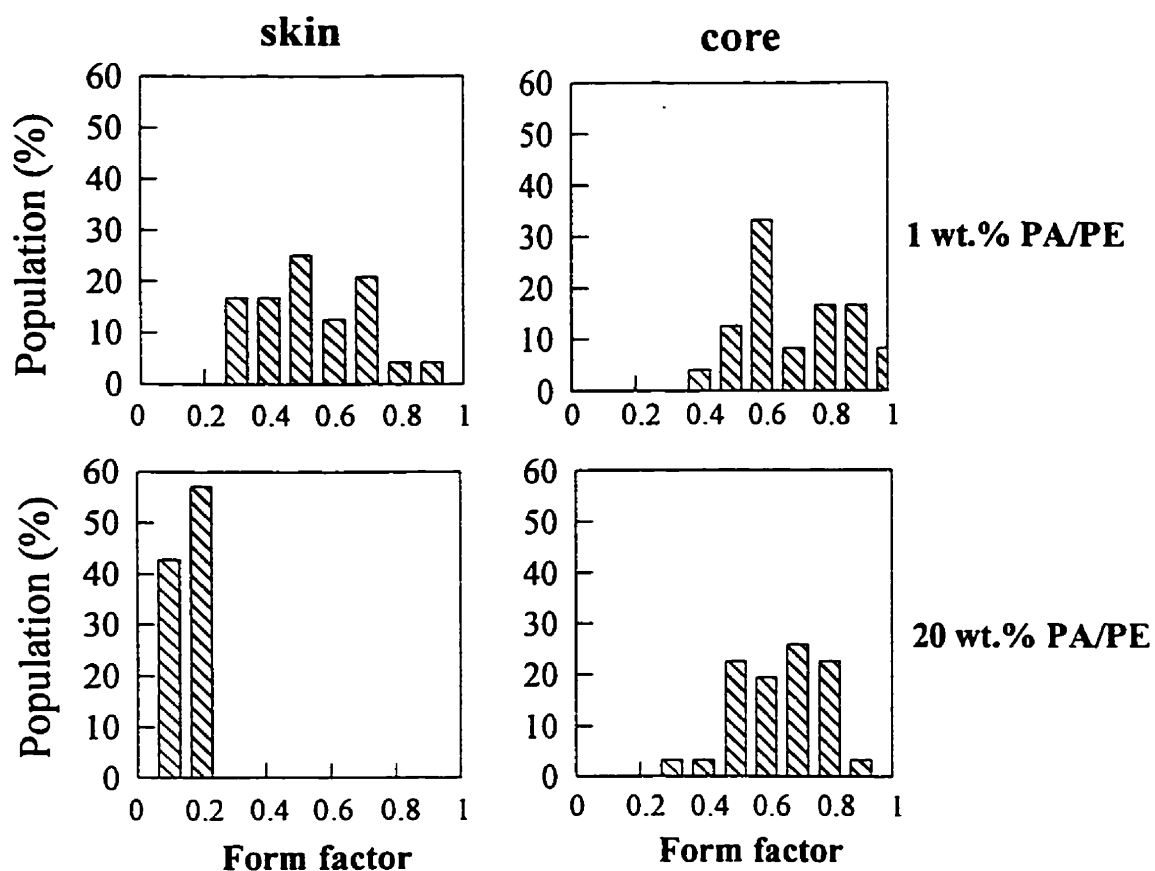
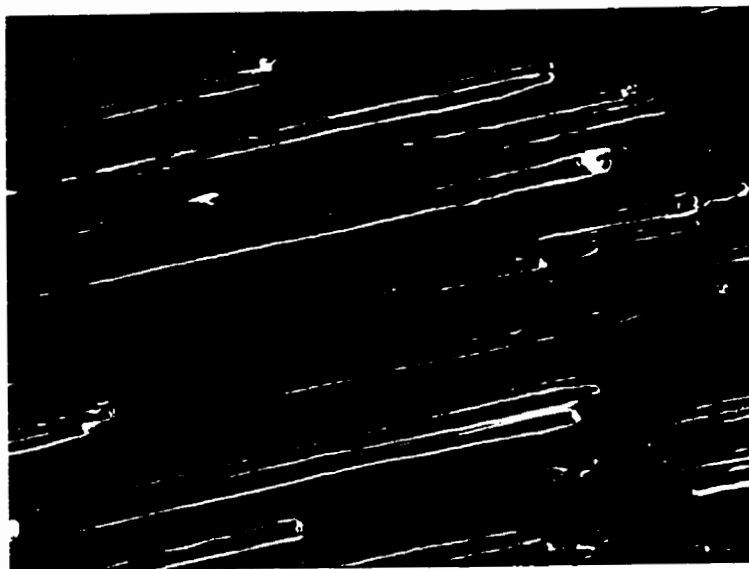
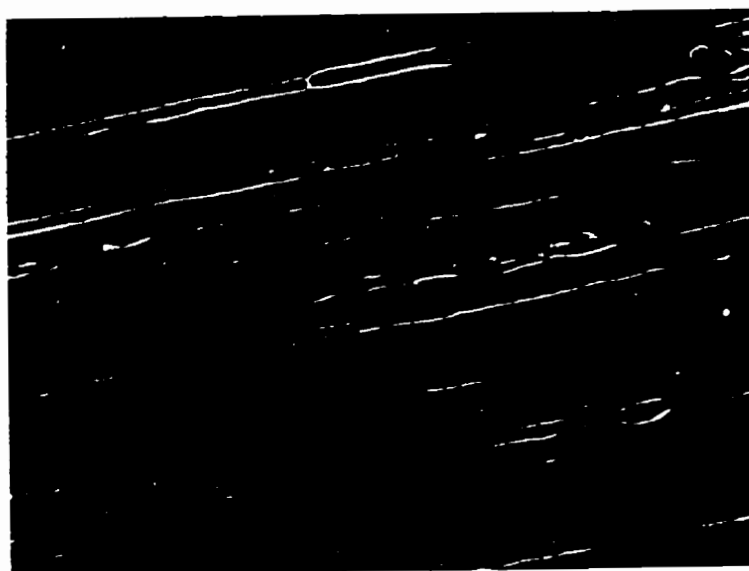


Figure 5: Form factors for comparing skin/core effects for 1 and 20 wt.% uncompatibilized PA/PE blends extruded through a conical die (identical processing conditions: 1.6 mm diameter cone, drawing speed of 0.38 m/s).



a)



b)

Figure 6: Micrographs of PA-PE blends after extrusion through a conical die. 20 wt.% PA-PE in 4 mm diameter cone: a) skin of extrudate. b) center of extrudate.

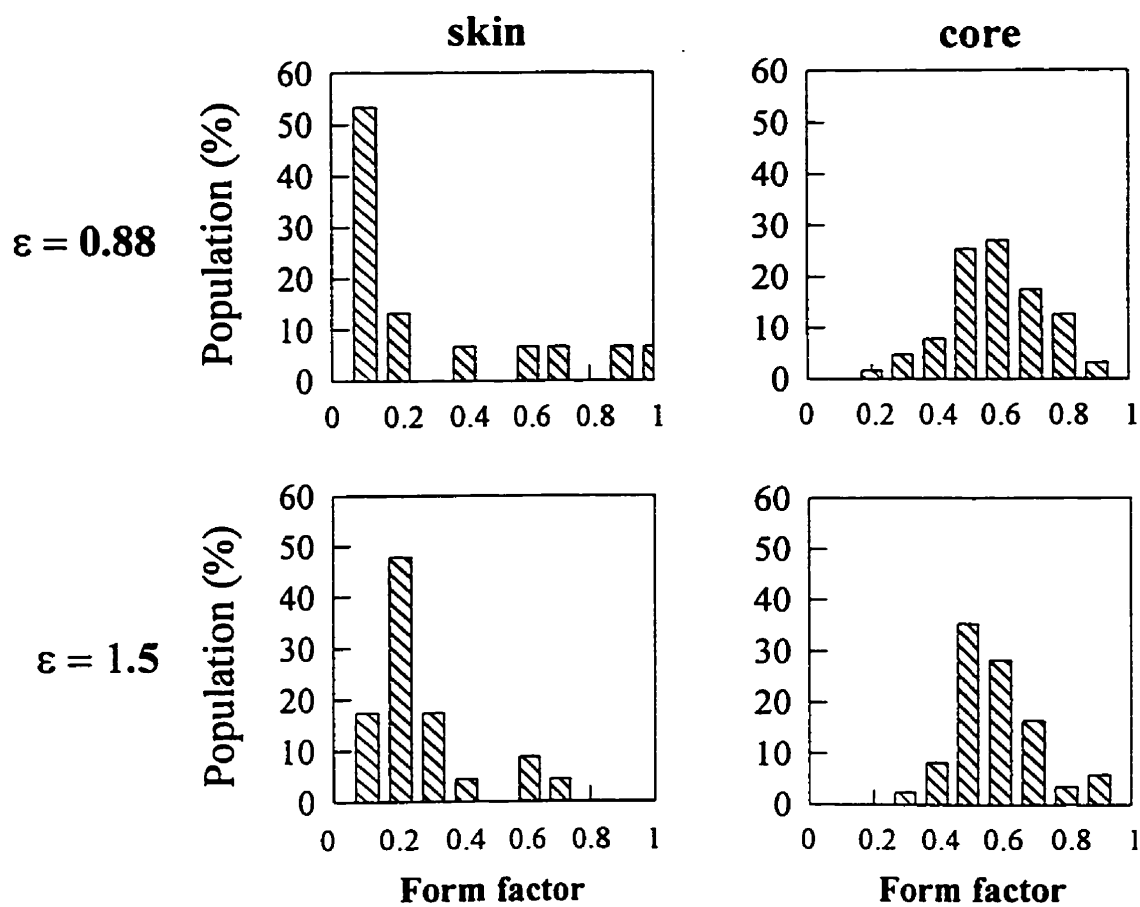


Figure 7: Form factors for showing skin/core effects for 20 wt.% PA/PE compatibilized blends. Data is shown for extrusion through the 4 mm cone for two drawing speeds.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La morphologie de mélanges de polymères immiscibles a été étudiée. Les travaux ont porté sur les systèmes polycarbonate (PC)/polypropylène (PP) et polyéthylène (PE)/polyamide (PA). Afin d'évaluer l'influence d'une modification de l'interface sur la morphologie, le mélange polyéthylène/polyamide a été compatibilisé avec un ionomère. Cet ionomère est un terpolymère contenant du polyéthylène et des groupements carbonyl, qui réagissent avec les groupements amines du polyamide. Un nouveau copolymère est donc formé *in situ* à l'interface. De nombreux travaux dans ce laboratoire ont déjà montré l'efficacité de cet ionomère à émulsifier les mélanges PA/PE. Dans un premier temps, les paramètres affectant la déformation de la phase dispersée ont été déterminés. Les mélanges ont été effectués dans une extrudeuse bi-vis co-rotative équipée d'une filière à laquelle on peut ajouter des plaques qui permettent de former des capillaires de différents rapports L/D (0.73, 2.2, 4.4). La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour quantifier la dimension et la forme de la phase dispersée, au centre et à la périphérie des extrudats.

Des mélanges contenant 5 % (vol.) de phase dispersée ont été étudiés. La réduction de la taille et une plus grande déformation de la phase dispersée à la périphérie par rapport au centre de l'extrudat ont été observées. Cela montre l'importance de la déformation à la paroi du capillaire, où le taux de cisaillement est maximal. Comme le taux de

cisaillement n'est pas constant dans ce genre de géométrie, le rapport de viscosité varie significativement du centre à la paroi. Nous avons montré qu'un faible rapport de viscosité favorise la déformation de la phase dispersée. Ces résultats ont accentué l'importance du taux de refroidissement des extrudats car les structures allongées observées en périphérie ne sont pas retrouvées au centre, où le champ élongationnel devrait être dominant. Des calculs théoriques ont permis d'évaluer que le temps requis pour le refroidissement du centre d'un extrudat cylindrique de 3 mm est de l'ordre de 3 s. La relaxation et la recouvrance sont donc favorisées à cet endroit.

Le type d'écoulement présent dans cette filière varie aussi avec la position axiale. A l'entrée du capillaire, la région convergente génère principalement un écoulement élongationnel, qui est beaucoup plus efficace pour déformer une gouttelette. Des filaments hautement étirés (mélange contenant 5% de PC) ont été observés dans le capillaire le plus court ($L/D=0.73$). En fait, toutes les étapes typiques de la distorsion sinusoïdale d'une instabilité capillaire ont pu être observées. Le mécanisme de formation de gouttelettes par instabilités capillaires en écoulement semble jouer un rôle important sur la morphologie finale du mélange. Aussi, il a été montré que le temps requis pour générer de telles instabilités est très court. Ce mécanisme n'a pas été rencontré pour le mélange complémentaire (5% PP dans PC). Dans le cas présent, la viscosité et l'élasticité élevées de la matrice de PC peut favoriser la désintégration des structures allongées et faire en sorte qu'elles ne soient plus observées, même à un rapport L/D de 0.73. Un mélange dont le rapport de viscosité est faible est aussi sensible à la déformation totale. En augmentant le rapport L/D du

capillaire, la déformation de la phase dispersée de mélanges ayant un rapport de viscosité faible a été favorisée.

Lorsque le mélange de PE et de PA est compatibilisé avec l'ionomère, on observe une réduction importante de la taille de la phase dispersée. De plus, aucun effet de périphérie n'est remarqué. Dans le cas des mélanges à 20%, l'ajout de l'ionomère entraîne une réduction de taille encore plus prononcée et on n'observe plus que des structures ellipsoïdales à la périphérie. La morphologie des mélanges compatibilisés contenant 5% de phase dispersée n'est pas modifiée avec le rapport L/D. Cependant, dans le cas du mélange à 20%, les domaines de phase dispersée sont plus allongés à des L/D élevés. La déformation d'une particule plus grande est facilitée et l'ajout de l'ionomère, qui entraîne la réduction de la tension interfaciale, favorise la déformation. Aussi, bien que moins importante dans le cas compatibilisé, il y a toujours possibilité de coalescence dans le mélange contenant 20% de phase dispersée.

Cette étude préliminaire a permis d'identifier l'influence de certains paramètres qui affectent la morphologie tels la géométrie de la filière, la concentration en phase dispersée (coalescence) et la compatibilisation. L'existence de la formation d'instabilités capillaires comme mécanismes de déformation de la phase dispersée a aussi été mise en évidence.

Parce qu'il a été vu précédemment que les propriétés interfaciales jouent un rôle important dans le processus de déformation, la tension interfaciale, γ , des systèmes PC/PP et PA/PE a été mesurée à l'aide de la méthode du fil cassant ("breaking thread method"). Cette méthode, basée sur une analyse théorique de Tomotika (1935), permet de calculer la

tension interfaciale via l'observation du bris d'un filament instable d'un liquide dans une matrice d'un autre liquide.

Les valeurs obtenues pour les systèmes non compatibilisés sont en bon accord avec les théories et les données disponibles dans la littérature. Les contributions de cette étude se situent surtout au niveau de la mesure de la tension interfaciale en présence d'un compatibilisant. Lors du mélange de deux polymères immiscibles et d'un compatibilisant efficace, la réduction de la tension interfaciale ne se produit que si ce dernier est localisé à l'interface entre les deux homopolymères. Il est donc essentiel que l'agent de compatibilisation, dans notre cas l'ionomère, soit situé à l'interface lors des mesures. Trois méthodes d'ajout de l'ionomère ont été étudiées. La première méthode (méthode A) consiste à insérer un filament de PA entre deux minces films de PE afin de former un sandwich. L'ionomère est pré-mélangé au PE à l'aide d'un mélangeur de type Brabender ou en extrusion (bi-vis). Cette méthode de préparation des échantillons est celle qui est couramment utilisée. Afin de mieux reproduire les conditions de mélange présentes dans des procédés de mise en forme réels, une nouvelle technique, basée sur la coextrusion, a été mise au point. Dans ce cas, le filament de PA est directement coextrudé, à l'aide d'une extrudeuse secondaire, à travers une filière conique qui est rattachée à l'extrudeuse principale qui contient la matrice PE/ionomère. Dans tous les cas, l'addition de l'ionomère a entraîné une réduction significative de la tension interfaciale, qui chute substantiellement pour une concentration en ionomère de l'ordre de 2.5% (mass.) puis tend vers une valeur constante à plus haute concentration. Dans le cas où la méthode A est utilisée (mélange

PE/I au Brabender), la tension interfaciale est réduite de 18.3 à 10.1 mN/m lorsque 10%(mass.) d'ionomère est ajouté. Cette réduction est encore plus importante lorsque l'ionomère est pré-dispersé à l'aide de la bi-vis (18.3 à 9 mN/m). À l'aide de la méthode B (coextrusion), une réduction de 40% de la valeur de la tension interfaciale est observée. Ces différences ont été attribuées à la dispersion de l'ionomère dans la matrice de polyéthylène. Des études morphologiques ont permis de quantifier la taille des domaines d'ionomères. Il a été observé que le diamètre des gouttelettes d'ionomère varie de façon significative selon la méthode de pré-mélange utilisée. La géométrie conique de la filière induit un écoulement élongationnel important et favorise une meilleure dispersion (taille réduite et distance interparticule faible) des particules d'ionomère présentes dans la matrice.

Une analyse de la surface des différentes matrices préparées par les trois méthodes investiguées a confirmé la présence accrue d'ionomère à l'interface lorsque la méthode B est utilisée.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence les problèmes associés à la mesure de la tension interfaciale en présence d'un agent compatibilisant et de proposer une technique de préparation des échantillons qui représente mieux les procédés réels de mise en forme. Comme les valeurs de tension interfaciale pour le système PE/PA/ionomère ont été rapportées pour la première fois, il serait intéressant de les comparer à celles obtenues à l'aide d'une autre technique de mesure. La goutte pendante pourrait être utilisée. Une étude comparant plusieurs méthodes de préparation des échantillons, similaire à celle effectuée

dans le cadre de ce travail, devrait être faite.

La technique du fil cassant a aussi été utilisée pour évaluer l'influence de la température sur la tension interfaciale. Le coefficient de température, $-dv/dT$, a été évalué pour tous les systèmes étudiés. Lorsque l'ionomère est ajouté au système PA/PE, le coefficient de température augmente (par rapport au cas non compatibilisé), peu importe la méthode de préparation des échantillons. Ces résultats ont mis en évidence, encore une fois, les précautions qui doivent être prises lors de la mesure de la tension interfaciale en présence d'un compatibilisant. Les mesures deviennent encore plus délicates si l'agent interfacial est directement formé à l'interface. L'influence de la température devient plus critique et des considérations cinétiques entrent en jeu. Lorsque la température est augmentée, la chute de la viscosité favorise la migration, la mobilité et l'interpénétration des chaînes de polymères.

Afin de vérifier si cet effet sur le coefficient de température est dû uniquement au fait qu'il y ait une réaction chimique à l'interface, les mêmes mesures devraient être refaites en ajoutant un agent interfacial sous forme de copolymère possédant déjà, lors de son ajout, les affinités requises aux deux composants du mélange PA/PE.

La dernière partie de ce travail a permis de confirmer et d'intégrer les principales observations des travaux précédents. Les études ont porté sur des mélanges PA/PE, contenant 1 et 20 % (mass.) de phase dispersée qui ont été extrudés dans une filière conique de diamètre variable (4 et 1.6 mm) à différentes vitesses d'étirage. Ce système a été choisi pour cette dernière partie parce qu'il peut être compatibilisé. Aussi, ce montage

expérimental génère des écoulements plus contrôlés que ceux étudiés dans la première partie de ce travail et a permis de mettre à jour les principaux modes de déformation de la phase dispersée de polyamide. Finalement, en étudiant des mélanges contenant 1 % de phase dispersée, les effets de coalescence ont été réduits.

Tous les mélanges contenant 1 % de PA, compatibilisés ou non, extrudés dans le cône de 1.6 mm, qui génère des déformations élongationnelles importantes, ont présentés une morphologie composée de gouttelettes équidistantes particulièrement bien alignées. En utilisant les valeurs de tension interfaciale obtenues précédemment et en effectuant des calculs théoriques, il a été montré que le phénomène de bris par instabilité capillaire était responsable de ce type de morphologie. Ce mécanisme de déformation n'a pas été observé pour les mélanges extrudés dans le cône de 4 mm. Il est probable que la déformation générée dans ce cône ne soit pas suffisante pour former les structures allongées préliminaires aux instabilités capillaires.

Le processus de bris par instabilité capillaire a aussi été montré pour les mélanges non compatibilisés contenant 20 % de PA. À la périphérie des extrudats, des fibres continues ont été observées. Au centre, on observe des fibres en processus de bris ou des gouttelettes. Encore une fois, les prédictions théoriques ont été adéquates pour décrire les instabilités capillaires. Cet effet de périphérie accentue aussi l'importance de ne pas négliger le taux de refroidissement des extrudats. Il a été difficile de montrer l'existence d'instabilités capillaires pour les mélanges compatibilisés contenant 20 % de PA. Lors de l'extrusion dans le cône de 1.6 mm, la déformation de la phase dispersée est importante et on observe

une morphologie mixte composée de très petites gouttelettes ($< 1 \mu\text{m}$) et de structures ellipsoïdales. L'efficacité de l'ionomère à réduire la tension interfaciale et à favoriser la déformation de la phase dispersée est encore montrée. Dans le cas du cône de 4 mm, quelques gouttes alignées ont été observées mais il a été difficile de confirmer la présence d'instabilités capillaires dans ces mélanges plus concentrés.

La capacité de l'ionomère de favoriser la déformation a aussi été montré en variant la vitesse de tirage à la sortie de la filière. Il a été montré que, dans le cas où la taille de la phase dispersée est importante (mélanges 1 % PA non compatibilisés et tous les mélanges 20 % PA), une augmentation de la vitesse de tirage entraîne une réduction de la taille des particules et le bris des structures. Dans le cas des mélanges compatibilisés contenant 1 % de PA, on observe une augmentation du diamètre des particules avec l'élongation à la sortie de la filière. Dans ce dernier cas, les particules sont trop petites pour être déformées et une augmentation de la vitesse de tirage entraîne de la coalescence.

La plupart des observations faites dans la première partie de ce travail a été confirmée par cette dernière étude. De plus, le processus de déformation par instabilités capillaires a été quantifié. Il serait intéressant de pouvoir faire l'observation directe du processus de bris de filament par instabilités capillaires. Cela nécessiterait un montage qui permettrait de visualiser l'évolution de la désintégration de filaments afin d'enfin pouvoir mesurer la tension interfaciale dans des conditions réelles, surtout lors de l'ajout d'un compatibilisant. Des mesures de tension interfaciale en présence de très faibles quantités de compatibilisant pourrait être effectuées, la technique du fil cassant n'étant pas actuellement adéquate.

Aussi, les déformations observées pourraient être comparées à celles prédites par une modélisation numérique de ce type de géométrie, qui tiendrait aussi compte des effets de gonflement à la sortie de la filière.

RÉFÉRENCES

Adamson, A.W. (1982). Physical chemistry of surfaces. John Wiley and Sons, 4ème Édition, New York.

Anastasiadis, S.H., Gancarz, I. Et Koberstein, J.T. (1988). Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence. Macromolecules, **22**, 2980-2987.

Bucknall, C.B. (1978). Polymer blends, vol. 2, D.R. Paul et S. Newman, Academic Press, New York.

Chapleau, N. (1991). Étude des propriétés mécaniques et rhéologiques de mélanges à base de cristaux liquides polymères. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

Chappelear, D.C. (1964). Interfacial tension between molten polymers. A.C.S., Div. Chem. Polym. Prepr., **5**, 363-371.

Chen, C.C. et White, J.L. (1993). Compatibilizing agents in polymer blends: interfacial tension, phase morphology and mechanical properties. Polym. Eng. Sci., **33**, 923-930.

Cho, K., Jeon, H.K., Park, C.E., Kim, J. et Kim, K.U. (1996). Effect of end-sulfonated polystyrene on the interfacial tension of polystyrene/nylon 6 blends. Polymer, 37, 1117-1122.

Cigana, P., Favis, B.D. et Jérôme R. (1996). Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture, and chemical composition. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 34, 1691-1700.

Dreval, V.E., Vinogradov, G.V., Plotnikova, E.P., Zabuniga, M.P., Krasnikova, N.P., Kotova, E.V. et Pelzbauer, Z. (1983). Deformation of melts of mixtures of incompatible polymers in a uniform shear field and the process of their fibrillation. Rheol. Acta, 22, 102-107.

Elemans, P.H., Janssen, J.M. et Meijer, H.E.H. (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: the breaking thread method. J. Rheol., 34, 1311-1325.

Ellingson, P.C., Strand, D.A., Cohen, A., Sammler, R.L. et Carriere, C.J. (1994). Molecular weight dependence of polystyrene/poly(methylmethacrylate) interfacial tension probed by imbedded-fiber retraction. Macromolecules, 27, 1643-1647.

Elemendorp, J.J. (1986). A study on polymer blending microrheology. Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.

Elemendorp, J.J. (1986). A study on polymer blending microrheology. Polym. Eng. Sci., 26, 418-426.

Elemendorp, J.J. et Maackle, R.J. (1985). A study on polymer blending microrheology: Part I. Polym. Eng. Sci., 25, 1041-1047.

Favis, B.D. (1990). The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend. J. Appl. Polym. Sci., 39, 285-300.

Favis, B.D. et Chalifoux, J.P. (1988). Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. Polymer, 29, 1761-1767.

Favis, B.D. et Chalifoux, J.P. (1987). The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. Polym. Eng. Sci., 27, 1591-1600.

Favis, B.D. et Therrien, D. (1991). Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion. Polymer, 32, 1474-1481.

Fayt, R. Jérôme, R. et Teyssié, P.H. (1989). Molecular design of multicomponent polymer systems XIV: control of the mechanical properties of polyethylene-polystyrene blends by block copolymers. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 27, 775-793.

Fellahi, S, Favis, B.D. et Fisa, B. (1995). Tensile dilatometry of injection-moulded HDPE/PA6 blends. J. Mater. Sci., 30, 5522-5530.

Fleischer, C.A., Morales, A.R. et Koberstein, J.T. (1994). Interfacial modification through end group complexation in polymer blends. Macromolecules, 27, 379-385.

Gonzalez-Nunez, R., Favis, B.D., Carreau, P.J. et Lavallée, C. (1993). Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing. J. Mater. Sci., 33, 851-859.

Grace, H.P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. Chem. Eng. Commun., 14, 225-277.

Han, C.D. (1981). Multiphase flow in polymer processing. Academic Press, New York.

Han, C.D. et Chuang, H.K. (1985). Blends of nylon 6 with an ethylene-based multifunctional polymer. I. Rheology-structure relationships. J. Appl. Sci., 30, 2431-2455.

Hartley, S. Et Hartley, R.W. (1976). Axi symmetric fluid-fluid interfaces. Elsevier, Amsterdam.

Hu, W., Koberstein, J.T., Lingelser, J.P. et Gallot, Y. (1995). Interfacial tension reduction in polystyrene/poly(dimethylsiloxane) blends by the addition of poly(styrene-b-dimethylsiloxane). Macromolecules, 28, 5209-5214.

Ide, F. et Hasegawa, A. (1974). Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. J. Appl. Sci., 18, 963-974.

Kamal, M.R., Lai-Fook, R. et Demarquette, N.R. (1994). Interfacial tension in polymer melts. Part II: effects of temperature and molecular weight. Polym. Eng. Sci., 34, 1834-1839.

Kang, J., Bigio, D.I. et Smith, T.G. (1996). Study of breakup mechanisms in cavity flow. AIChE Journal, 42, 649-669.

Lee, J.D. et Yang, S.M. (1995). Effects of mixing procedures on properties of compatibilized PP/nylon 6 blends. Polym. Eng. Sci., 35, 1821-1833.

Lepers, J.C. et Favis, B.D. (1995). Morphology/interface relationships in polyester/polyolefin blends. 53rd ANTEC, SPE preprints, 1588-1592.

Lim, S. et White, J.L. (1994). Influence of compatibilizing agent on the phase morphology of a polyethylene-polyamide 6 blend in a modular intermeshing co-rotating twin-screw extruder. Polym. Eng. Sci., 34, 221-228.

Luciani, A., Champagne, M.F. et Utracki, L.A. (1996). Interfacial tension in polymer blends. Polym. Networks Blends, 6, 41-50.

Macknight, W.J., Lenz, R.W., Musto, P.V. et Somani, R.J. (1985). Binary alloys of nylon 6 and ethylene methacrylic acid copolymers: morphological, thermal and mechanical analysis. Polym. Eng. Sci., 25, 1124-1134.

Patterson, H.T., Hu, K.H. et Grinstaff, T.H. (1971). Measurement of interfacial tension and surface tension in polymer systems. J. Polym. Sci.: Part C, 34, 31-43.

Rayleigh, J.W.S. (1879). On the capillary phenomena of jets. Proc. London Math. Soc., 29, 71-97.

Roe, R.J. (1969). Interfacial tension between polymer liquids. J. Coll. Interf. Sci., 31, 228-235.

Rumschdeidt, F.D. et Mason, S.G. (1961). Particle motion in sheared suspensions XIV: internal circulation in fluid droplets (experimental). J. Colloid Sci., 30, 553-565.

Serpe, G., Jarrin, J., Dawans, F. (1990). Morphology-processing relationships in PE/PA blends. Polym. Eng. Sci., 30, 553-565.

Stone, H.A., Bentley, B.J. et Leal, L.G. (1986). An experimental study on transient effects in the breakup of viscous drops. J. Fluid Mech., 173, 131-158.

Subramanian, P.M. (1985). Permeability barriers by controlled morphology of polymer blends. Polym. Eng. Sci., 25, 483-487.

Subramanian, P.M. et Mehra, V. (1987). Laminar porphology in polymer blends: structure and properties. Polym. Eng. Sci., 27, 663-668.

Taylor, G.I. (1934). The formation of emulsions in definable fields of flow. Proc. R. Soc., A146, 501-523.

Tomotika, S. (1935). On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous liquid. Proc. R. Soc., 150, 322-337.

Tsebrenko, M.V., Yudin, A.V., ablazova, T. et Vinogradov, G.V. (1976). Mechanism of fibrillation in the flow of molten polymer mixtures. Polymer, 17, 831-834.

Tsebrenko, M.V., Danilova,, G.P. et Malkin, A.YA. (1989). Fracture of ultrafine fibers in the flow of mixtures of non-newtonian polymer melts. Jour. Non-Newt. Fl. Mech., 31, 1-25.

Van der Reijden-Stolk, C. et Sara, A. (1986). A study on polymer blending microrheology. Part III: deformation of newtonian drops submerged in another newtonian fluid flowing through a converging cone. Polym. Eng. Sci., 26, 1229-1239.

Van Oene, H.J. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. Colloid. Interf. Sci., 40, 448-467.

Wagner, M. et Wolf, B.A. (1993). Effect of block copolymers on the interfacial tension between two immiscible homopolymers. Polymer, 34, 1460-1464.

Watkins, V.H. et Hobbs, S.Y. (1993). Determination of the interfacial tension between BPA polycarbonate and styrene-acrylonitrile copolymer from capillary instability measurements. Polymer, 34, 3955-3959.

Willis, J.M., Caldas, V. et Favis, B.D. (1991). Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. J. Mater. Sci., 26, 4742-4750.

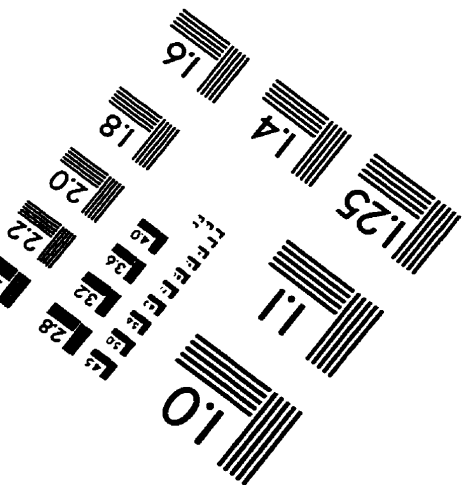
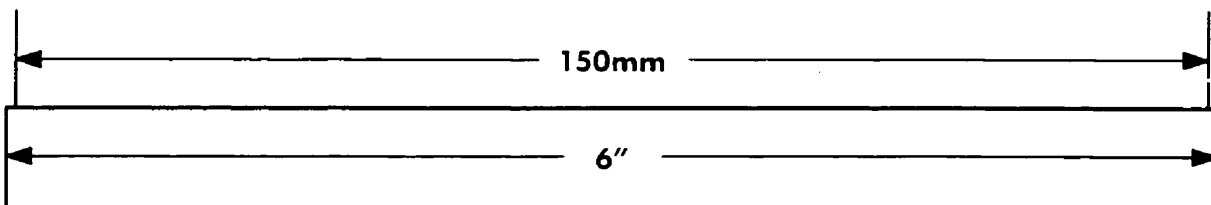
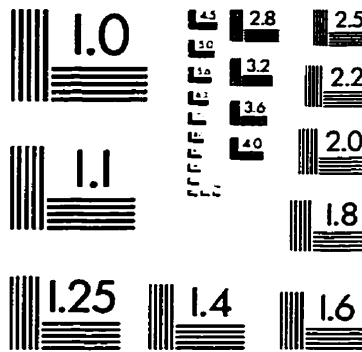
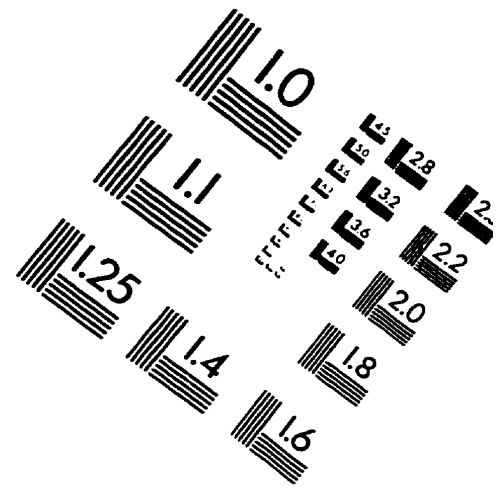
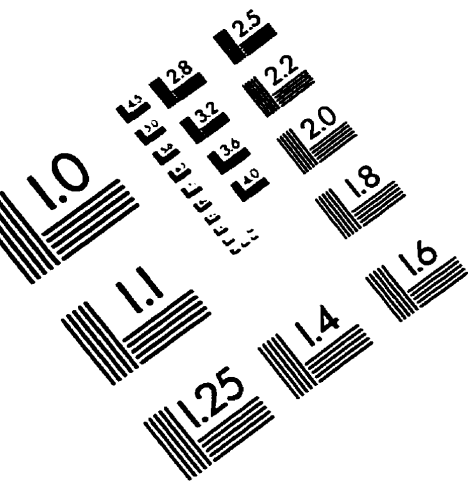
Willis, J.M. et Favis, B.D. (1988). Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. Part I: the effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology. Polym. Eng. Sci., 28, 1416-1426.

Wu, S. (1969). Surface and interfacial tensions of polymer melts. J. Coll. Interf. Sci., 31, 153-161.

Wu, S. (1982). Polymer interface and adhesion, Dekker, New york.

Wu, S. (1987). Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. Polym. Eng. Sci., 27, 335-343.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

