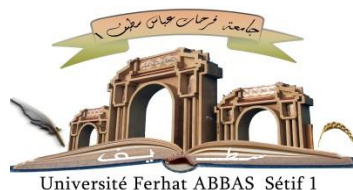


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

Melle DEBBAH Ismahane

THÈME

**Préparation et caractérisation des mélanges à base de
polycarbonate/acrylonitrile-polybutadiène-styrène (PC/ABS)**

Soutenue le 25/09/2019 devant le Jury:

BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
KRACHE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Université de Bejaia	Examineur
BOUKERROU Amar	Professeur	Université de Bejaia	Examineur
MAGHCHICHE Abdelhak	MCA	Université de Batna	Examineur
ZOUKRAMI Fouzia	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier, **ALLAH**, qui m'a accordé la force et la patience pour accomplir ce travail.*

*J'exprime ma grande reconnaissance et mes sincères remerciements à ma directrice de thèse professeur **KRACHE Rachida**, professeur à l'université **Ferhat Abbes** Sétif-1, pour son encadrement, sa disponibilité, et ses conseils avisés durant ce travail de thèse.*

*J'aimerais tout particulièrement remercier le professeur **BENACHOUR Djafer**, professeur à l'université Ferhat Abbes Sétif-1, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant mon jury de soutenance.*

Je souhaiterais également remercier les membres du jury de ma thèse d'avoir accepté de juger mon travail et pour le temps consacré à sa lecture.

*-A Docteur **ZOUKRAMI Fouzia**, professeur à l'université Ferhat Abbes Sétif-1.*

*- Aux professeur **BOUKERROU Amar** et professeur **DJIDJELLI Hocine**, professeurs à l'université de Bejaïa ainsi qu'au docteur **MAGHCHICHE Abdelhak**, enseignant chercheur à l'université de Batna 2, je les remercie également de leurs déplacement pour assister à ma soutenance de thèse.*

*Particulièrement, je tiens à remercier docteur **ETXEBERRIA Agustín**, professeur de l'université des pays Basque UPV/EHU (San Sébastian, Espagne), de m'avoir fait confiance et de m'avoir si bien accueilli dans son laboratoire et mis à ma disposition les équipements et les caractérisations dont j'avais besoin, je remercie également docteur **ARAMBURU Nora** pour sa disponibilité et son aide, Je voudrais, ainsi témoigner ma reconnaissance au docteur **FERNANDEZ Mercedes**, d'avoir réalisé les analyses du MEB et celles de la rhéologie.*

*Je remercie vivement docteur **BENAVENTE Rosario**, professeur à l'institut de science et technologie de polymères (Madrid, Espagne), de m'avoir ainsi accepté au sein de son laboratoire et pour le précieux temps qu'elle m'a consacré malgré ses occupations pour bénéficier de ses conseils et de ses compétences scientifiques.*

*Je suis très reconnaissante à la faculté de **TECHNOLOGIE** de l'université **Ferhat Abbas** Sétif-1, pour l'appui accordé à ce travail à travers le financement de mes stages de courtes durées effectués en Espagne.*

Je ne saurais terminer sans remercier toutes les personnes qui ont contribué à ma formation et en tout particulièrement mes enseignants du primaire à la post-graduation.

*Finalement, un grand merci à mes très chers **parents** pour leur soutien inconditionnel. Ainsi qu'à mes **frères** et mes **sœurs**, Je les remercie pour leur soutien constant et leur amour indéfectible. Je n'oublie certainement pas non plus mes **collègues** doctorants avec qui j'ai partagé les bons moments.*

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	vii
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I: Synthèse Bibliographique

I.1. Généralités sur les mélanges de polymères	5
1.2. Quelques définitions.....	6
I.3. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	6
I.4. Techniques de mélangeage.....	7
I.4.1. Mélange à l'état fondu	7
I.4.2. Mélange en solution.....	7
I.5. Morphologie des mélanges de polymères.....	7
I.6. Compatibilisation des mélanges de polymères.....	9
I.7. Objectifs de la compatibilisation.....	9
I.8. Les différentes méthodes de compatibilisation.....	9
I.9. Les agents de compatibilisation.....	11
I.10. Mode d'addition du compatibilisant.....	12
I.11. Mélanges de PC/ABS.....	13
I.11.1. Généralité sur les mélanges de PC/ABS	13
I.11.2. Miscibilité des mélanges PC/ABS.....	14
I.11.3. Morphologie des mélanges PC/ABS.....	16

I.11.4. Propriétés des mélanges de PC/ABS.....	19
I.12.Compatibilisation des mélanges de PC/ABS.....	25
Références bibliographiques.....	33

Chapitre II : Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1. Matériaux utilisés.....	47
II.1.1. Le Polycarbonate PC.....	47
II.1.2. L'Acrylonitrile butadiène styrène ABS	48
II.1.3 L'Agent compatibilisant: SEBS-g-MAH.....	49
II.2. Elaboration des mélanges.....	50
II.3. Préparation des éprouvettes.....	51
II.4. Méthodes de caractérisation.....	51
II.4.1. Caractérisations mécaniques.....	51
II.4.1. Essai de traction.....	51
II.4.2. Essai de choc.....	52
II.5. Analyse mécanique dynamique DMA.....	52
II.6. Analyse calorimétrique différentielle.....	52
II.7. Analyse thermogravimétrique.....	53
II.8.Microscopie électronique à balayage.....	53
II.9. Propriétés rhéologiques.....	53
Références bibliographiques.....	55

Chapitre III: Caractérisation des Mélanges de PC/ABS sans et avec Agent Compatibilisant

III.1. Propriétés mécaniques.....	56
III.1.1. Propriétés en traction des mélanges PC/ABS.....	56
III.2. Analyse calorimétrique différentielle.....	62

III.3. Analyse dynamique mécanique des mélanges de PC/ABS.....	68
III.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	74
III.6. Morphologie des mélanges de PC/ABS	81
III.7. Rhéologie en mode dynamique des mélanges de PC/ABS.....	83
Références bibliographiques.....	94

Chapitre IV: Effet du Type d'ABS et du Compatibilisant sur les Propriétés des Mélanges de PC / ABS

IV.1. Propriétés mécaniques	99
IV.1.1. Effet de SEBS-g-MAH sur les propriétés mécaniques des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2	99
IV.1.2. Effet de la vitesse de déformation et du SEBS-g-MAH sur les propriétés mécanique des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2.....	105
IV.2. Propriétés thermiques des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2.....	108
IV.2.1. Analyse calorimétrique différentielle	108
IV.2.2. Analyse thermogravimétrique.....	112
IV.3.Caractérisation morphologique des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2	116
Références bibliographiques.....	118
 Conclusion générale et perspectives.....	 121

Liste des Abréviations

PC:Polycarbonate

ABS: Acrylonitrile butadiènestyrène

SEBS-g-MAH: styrène éthylène butylène styrène greffé par l'anhydride maléique

PMMA: Poly méthacrylate de méthyle

MBS: Méthacrylate-butadiène-styrène

EVA: Ethylène-acétate de vinyle

SMA: Styrène et d'anhydride maléique

SBS: Styrène-butadiène-styrène

ASA: Acrylonitrile/acrylate/styrène

SPMIMA: styrène/n-phényle maléimide/maléique anhydride

PP-g-MAH: Polypropylène greffés par l'anhydride maléique

SAG: Styrène acrylonitrile glycidyle méthacrylate

GMA: Glycidyle méthacrylate

SAM: Styrène acrylonitrile greffé à l'anhydride maléique

SAN: Styrène Acrylonitrile

PB: Polybutadiène

ΔG_m : Energie libre

ΔS_m : Entropie

T : Température

T_g: Transition vitreuse

DSC: Analyse calorimétrique différentielle

MEB: Microscope électronique à balayage

DMA : Analyse dynamique mécanique

ATG: Analyse thermogravimétrique

DTG: Dérivé de masse

Tg: Température de transition vitreuse

m_{res}: La masse résiduelle

T_{db}: Température du début de décomposition

T_{dmax}: Température de décomposition maximale

Tan δ: Facteur de perte

G': Module de conservation

G'': Module de perte

FR: Retardateur de flamme

ω:Fréquence

γ: amplitude

δ: le déphasage

G*: Module complexe

η*: Viscosité complexe

η': Viscosité réelle

η'': Viscosité imaginaire

G_m: Module complexe de la matrice

G_d: Module complexe de la phase dispersé

G_B: Module complexe du mélange

R_v: Rayon moyen

φ: Fraction volumique de la phase dispersée

α: La tension interfaciale

λ: Temps de relaxation

H (λ): Spectre de relaxation

Liste des Figures

Figure I.1: Illustration des différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire.

Figure I.2: Exemples de réactions chimiques classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères non miscibles.

Figure I.3: Schéma des trois types de compatibilisant: a) bloc ou greffé, b) polymère non réactif contenant des groupements polaires, c) polymère réactif fonctionnel

Figure I.4: Morphologie d'un mélange PC / ABS (70/30) contenant 5% de polybutadiène dans la phase ABS observée par MET.

Figure I.5: Variations des T_gs des deux constituants dans les mélanges ABS/PC (a) PC et (b) ABS [75].

Figure I.6: Morphologies des mélanges (a) PC/ABS (30/70) – nodules de PC dispersés dans la matrice ABS [15] ; (b) PC/ABS (45/55) – morphologie co-continue [15] ; (c) PC/ABS (70/30) – phase ABS dispersée dans la matrice PC.

Figure I.7: Réaction entre SAN-amine et polycarbonate pour former SAN-g-PC.

Figure I.8: Réaction entre le groupe anhydride de l'ABS-g-AM et les groupes terminaux OH du PC.

Figure I.9: Réaction entre le groupe anhydride de l'EVA-g-AM et les groupes terminaux OH du PC .

Figure II.1: Formule chimique du polycarbonate (PC).

Figure II.2 : Formule de l'Acrylonitrile-butadiène-styrène.

Figure II.3: Formule chimique de SEBS-g-MAH.

Figure III.1: Courbes contrainte-déformation de PC, ABS et mélanges de PC/ABS.

Figure III.2: Variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PC des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.3: Variations du module des mélanges PC/ABS en fonction du taux de PC sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.4: Variations de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PC des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.5: Variations de la résistance au choc en fonction du taux de PC des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.6: Thermogrammes de DSC du PC, ABS et des mélanges de PC/ABS.

Figure III.7: Variations des Tgs de PC et ABS dans les mélanges PC/ABS, (a): PC et (b): ABS

Figure III.8: Thermogrammes DSC des mélanges de PC40 sans et avec SEBS-g-MAH

Figure III.9 : Thermogrammes DSC des mélanges de PC60 sans et avec SEBS-g-MAH

Figure III.10: Thermogrammes DSC des mélanges de PC80 sans et avec SEBS-g-MAH

Figure III.11 : Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS.

Figure III.12: Variations du module de conservation fonction de la température de PC, ABS et des mélanges PC/ABS.

Figure III.13: Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des mélanges de PC40 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.14: Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des mélanges de PC60 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.15: Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des mélanges de PC80 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.16: Variations du module de conservation en fonction de la température des mélanges de PC40 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.17: Variations du module de conservation en fonction de la température des mélanges de PC60 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.18: Variations du module de conservation en fonction de la température des mélanges de PC80 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure III.19: Thermogrammes TG de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS.

Figure III.20: Thermogrammes DTG de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS.

Figure III.21: Thermogrammes des mélanges PC40 sans et avec SEBS-g-MAH

(a): TG et (b): DTG.

Figure III.22: Thermogrammes des mélanges PC60 sans et avec SEBS-g-MAH

(a): TG et (b): DTG.

Figure III.23: Thermogrammes des mélanges PC80 sans et avec SEBS-g-MAH

(a): TG et (b): DTG.

Figure III.24: Micrographies des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-MAH: (a) PC80, (b) PC60, (c)PC40, (d) PC80S1, (e) PC60S1, (f) PC40S1.

Figure III.25: Micrographies des mélanges PC/ABS sans et avec 5% de SEBS-MAH (a) PC80S5, (b) PC60S5.

Figure III.26: Variations de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour le PC, ABS et les mélanges PC/ABS sans et avec 1% de SEBS-g-MAH.

Figure III.27: Variation du module de stockage et de module de perte des mélanges de PC/ABS : (a) sans compatibilisant et(b) avec 1% de SEBS-g-MAH.

Figure III.28: Les tracés Cole-Cole des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant à 250 °C: (a) PC80, (b) PC60, (c)PC40

Figure III.29: Spectre de relaxation du PC, d'ABS et des mélanges de PC/ABS.

Figure IV.1: Courbes contrainte-déformation des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2.

Figure IV.2: Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

Figure IV.3: Variation du module de Young des mélanges PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

Figure IV.4: Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

Figure IV.5: Variations de de la résistance au choc des mélange de PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH.

Figure IV.6: Courbe contrainte- déformation à différentes vitesse de déformation des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.7: Courbe contrainte- déformation à différentes vitesse de déformation des mélanges PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.8: Thermogrammes DSC des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.9: Thermogrammes DSC des mélanges PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.10: Thermogrammes TG de PC, ABS1 et des mélanges de PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.11: Thermogrammes DTG de PC, ABS1 et des mélanges de PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.12: Thermogrammes TG de PC, ABS2 et des mélanges de PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.13: Thermogrammes DTG de PC, ABS1 et des mélanges de PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH.

Figure IV.14: Micrographies MEB des mélange de PC/ABS1 avec et sans SEBS-g-MAH : (a)PC/ABS1, (b) PC/ABS1/S1, (c) PC/ABS1/S3, (d) PC/ABS1/S5.

Figure IV.15: Micrographies MEB des mélange de PC/ABS2 avec et sans SEBS-g-MAH: (e) PC/ABS2, (f) PC/ABS2/S1, (g) PC/ABS2/S3, (h) PC/ABS2/S5

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Caractéristiques du polycarbonate.

Tableau II.2 : Caractéristiques des deux types d'ABS utilisés.

Tableau II.3 : Formulations des mélanges étudiées.

Tableaux III.1 : Propriétés mécaniques des mélanges PC/ABS non compatibilisés.

Tableau III. 2 : Températures de transition vitreuse Tgs de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DSC.

Tableau III.3: Températures de transition vitreuse Tgs de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DMA.

Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres de décomposition thermique de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH.

Tableau III.3: Températures de transition vitreuse Tgs de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DMA.

Tableau IV.1: Valeurs des propriétés mécanique des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2.

Tableau IV.2: Températures de transition vitreuse Tgs de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DSC.

Tableau IV.3: Fraction massique apparente de PC, ABS1, ABS2 et des mélanges de PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH.

Tableau IV.4: Paramètre des décompositions de PC, ABS1, ABS2 et des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH.

Introduction Générale

Le mélange de polymères est un moyen efficace d'obtenir de nouveaux matériaux avec de bonnes propriétés chimiques et physiques [1-3], permettre un développement plus rapide des matériaux polymériques modifiés pour satisfaire les besoins naissants en déviant l'étape de polymérisation de nouveaux monomères aux propriétés inconnues et beaucoup plus de développer de nouvelles propriétés ou améliorer d'autres [4], ainsi de réduire leur coût et faciliter leur mise en œuvre.

Les mélanges de polymères sont intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères parents, propriétés que l'on peut faire varier avec la composition du mélange, cependant la réalisation de ces mélanges peut s'avérer complexe, du fait que la plupart de ces mélanges de polymères sont immiscibles, en raison de la mauvaise adhésion interfaciale entre les constituants, ce qui conduit à une détérioration des propriétés mécaniques [5,6]. Plusieurs stratégies ont été trouvées pour surmonter ce problème et améliorer les propriétés mécaniques des mélanges de polymères [1,3]. Parmi celles-ci, l'addition d'un troisième composant tels qu'un agent compatibilisant [1, 5,6]. Un compatibilisant à base de copolymères greffés ou en bloc est largement utilisé dans la compatibilité de mélanges de polymères non miscibles [6,7]. Ces compatibilisants sont utilisés pour réduire la tension interfaciale entre les phases, réduire la taille des domaines dispersés dans la matrice, et empêcher la coalescence [8, 9].

Le mélange de polycarbonate (PC) et d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) est considéré comme l'un des plus importants mélanges de polymères d'ingénierie commerciaux, car il combine les avantages souhaitables de PC et d'ABS. Ces avantages incluent la bonne stabilité thermique et la résistance aux chocs du PC, la facilité de transformation, l'économie [10-12] et les bonnes propriétés mécaniques de l'ABS [13,14]. En conséquence, le mélange PC / ABS a remplacé le PC au cours des dernières décennies, en devenant le plus grand vendu et le mélange de polymères le plus utilisé. Il est applicable dans l'industrie automobile, électroménagers et informatique [7, 13].

Ainsi, le mélange de PC et d'ABS sans agent compatibilisant, conduit à une séparation de phase, du fait de leurs faibles forces interfaciales et grande énergie de cohésion par rapport à l'énergie de dispersion [15]. Par conséquent, l'agent compatibilisant doit être ajouté pour réduire la taille et améliorer les propriétés mécaniques. Si un bon agent compatibilisant est utilisé, des résultats intéressants seront obtenus et, par conséquent, des applications vont être développées [15].

L'objectif du travail présenté dans cette thèse est d'améliorer la compatibilité des mélanges à base de polycarbonate et d'acrylonitrile butadiène styrène, en utilisant un taux faible en agent compatibilisant, il s'agit du copolymère styrène éthylène butylène styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MAH).

Pour cela des mélanges de polycarbonate et d'acrylonitrile butadiène styrène ont été préparés sans et avec l'agent compatibilisant par extrusion à des taux de 1, 3 et 5%, ensuite, les mélanges élaborés ont été caractérisés par des essais mécaniques (traction, choc), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA), la rhéologie dynamique et la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule sur quatre chapitres, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur des notions générales relatives aux mélanges de polymère, plus particulièrement sur les mélanges de PC/ABS et de leur compatibilisation.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux, des procédés de transformation et de mise en forme des mélanges utilisés au cours de ce travail, ainsi que, les principaux moyens expérimentaux employés pour la mise en évidence des différentes propriétés.

Le troisième chapitre consacré aux résultats des mélanges de PC/ABS sans et avec compatibilisant et leurs discussions.

Le quatrième chapitre, porte sur l'étude de l'influence du type d'ABS et de l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH sur les propriétés des mélanges PC/ABS, deux grades d'ABS avec des taux en acrylonitrile et butadiène différents ont été utilisés.

Enfin le manuscrit est achevé par une conclusion générale et les perspectives inspirées de ce travail.

Références Bibliographiques

- [1] J. Li, X.F. Wang, C. Yang, J. Yang, Y. Wang, J. Zhang. "***Toughening modification of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blends achieved by simultaneous addition of elastomer particles and carbon nanotubes*** ", Composites: Part A .,90 (2016), pp 200-210.
- [2] Y. Pietrasanta, J.J. Robin, N. Torres, B. Boutevin. "***Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins*** ", Macromol. Chem. Phys., 200 (1999), 142–149
- [3] C.R. Chiang, C.R.T. seng, F.C. Chang. "***Polymer Blends of PA6 and PPE Compatibilized by. Phenolic Novolac Epoxy Coupler*** ", J. Polym. Res., 4 (1997), pp 91-99.
- [4] W. Baker, G.H. Hu, « ***Introduction***», In: W. Baker, G.H. Hu et C.Scott. "***Reactive Polymer Blending*** », Ed: Hanser, Munich, (2001), pp 1-11.
- [5] S. Lashgari, A.A. Azar, S. Lashgari, S.M. Gezaz. "***Properties of Waste-Poly(Ethylene Terephthalate)/Acrylonitrile Butadiene Styrene Blends Compatibilized With Maleated Acrylonitrile Butadiene Styrene*** ", J. Vinyl. Addit. Technol., 16 (2010), pp 246-253.
- [6] W.Y. Chiang, G.L. Tzeng. "***Effect of the Compatibilizers on Flame-Retardant Polycarbonate (PC) /Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) Alloy*** ", J. Appl. Polym. Sci., 65 (1997), pp 795–805.
- [7] V. Kuthanova, B. Hausnerova, T. Kitano, M. Lapciková, P. Sáha. "***Linear Viscoelastic and Morphological Description of Multiphase Systems Affected by Processing Parameter*** ", J. Appl. Polym. Sci., 119 (2011), pp 989-999.
- [8] G.S. Wildes, T. Harada, H. Keskkula, D.R. Paul, V. Janarthanan, A.R. Padwa. "***Synthesis and characterization of an amine-functional SAN for the compatibilization of PC/ABS blends*** ", Polymer., 40 (1999), pp 3069-3082.
- [9] L.C. Costa, J.D. Ambrosio, M.A, Chinelatto, E. Hage. "***Development of phase morphology in immiscible poly(styrene-co-acrylonitrile)/poly(butylene terephthalate) nanoblends: Mechanical properties and effect of the compatibilizer*** ", J. Appl. Polym. Sci., 134 (2017), 45030-45038.

- [10] R. Greco, M.F. Astarita, L. Dong. "**Polycarbonate/ABS blends: processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior** ", Adv. Polym. Tech., 13 (1994), pp 259–274
- [11] G. Wildes, H. Keskkula, D.R. Paul. "**Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration**" Polymer., 40 (1999), pp 7089–7107.
- [12] Y. Guotao, W. Xiaodong, W. Dezhen. "**Development of light weight thermoplastic composites based on polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer alloys and recycled carbon fiber: preparation, morphology, and properties**", J. Appl. Polym. Sci., 129 (2013), pp3502–3511.
- [13] I.M. Triantou, M.C. Emmanouil, A.T. Petroula, A.G. Andreopoulos. "**Compatibilization mechanism and property improvement of immiscible engineering plastic blends** ", Macromol. Sym., 331-332 (2013), pp 81–88.
- [14] H. In-Soo, K.L. Yun, S.L. Heon. "**Effects of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) dispersion and compatibilizer on the electrical and rheological properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile–butadiene–styrene)/MWCNT composites**", J. Mater. Sci., 49 (2014), pp 4522–4529
- [16] B. Zhao, Q. Wang, G. Hu, B. Wang, Y. Li, J. Song, Z. Wang, Q. Li, "**Effect of methylmethacrylate graft acrylonitrile-butadiene-styrene on morphology and properties of polycarbonate/acrylonitrile–butadiene-styrene blend**", J. Macromol. Sci., Part B: Phys., 51 (2011), pp 2276-2283.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1. Généralités sur les mélanges de polymères

La demande croissante de matériaux polymères avec des propriétés multifonctionnelles conçues a conduit à une diversité de mélanges développés, qui recherchent des propriétés proportionnelles et synergiques par la combinaison des matériaux polymériques connus [1]. Le mélange des polymères est la méthode la plus applicable pour obtenir de nouveaux matériaux polymères avec des propriétés physiques et mécaniques améliorées [2]. Cette dernière s'est avérée la stratégie la plus convenable pour les raisons suivantes :

- L'opportunité de développer de nouvelles propriétés ou améliorer d'autres pour satisfaire les besoins des clients,
- La capacité d'améliorer la transformation des matériaux qui sont autrement limités dans leur capacité d'être transformés en produits finis,
- La capacité de réduire le coût des matériaux avec peu de sacrifice dans les propriétés,
- Permettre un développement plus rapide des matériaux polymériques modifiés pour satisfaire les besoins naissants en déviant l'étape de polymérisation de nouveaux monomères aux propriétés inconnues [3].
- Développer des matériaux avec des propriétés améliorées qui peuvent montrer un degré de synergisme, et générer rapidement et économiquement une gamme de matériaux de différentes propriétés chimiques, mécaniques ou autres [4].

Cependant, pour plusieurs raisons importantes, l'étude des mélanges de polymères multiphasiques non miscibles est potentiellement intéressante. Outre la volonté de développer de nouveaux matériaux performants issus d'interactions synergiques, le recyclage et la réutilisation des déchets plastiques ont également suscité un vif intérêt en raison de préoccupations environnementales et économiques [5].

1.2. Quelques définitions

Un mélange de polymères est un mélange d'au moins deux polymères ou copolymères comportant plus de 2% de chaque composant [6], on peut classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes:

- **Mélanges non miscibles**: quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée, ils se séparent en deux phases.
- **Mélanges partiellement miscibles**: selon les conditions (température, composition), ils se séparent en deux phases, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants [7].
- **Mélanges miscibles**: en toutes proportions sur tout le domaine de température, où ils sont stables, ils se comportent comme un système monophasé dont les caractéristiques dépendent de celles des polymères de départ [8].

1.3. Thermodynamique des mélanges de polymères

La plupart des mélanges de polymères sont non miscibles, La raison de cette incompatibilité est thermodynamique. D'après le second principe de la thermodynamique, l'énergie libre de mélange ΔG_m est définie par la relation suivante:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Eq. I-1})$$

Avec ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température.

La condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG_m soit négatif. Si ΔG_m est positif, la non miscibilité se traduira par une séparation de phase du mélange.

Cependant, l'origine de la non miscibilité des polymères peut être expliqué par la faible entropie d'un mélange de grandes molécules et par l'interaction répulsive qui existe entre ces deux polymères. La seule façon de minimiser la non homogénéité d'un mélange est de tendre vers les conditions de miscibilité, il faut donc que ΔG_m soit minimale. Cela revient à augmenter le terme entropique ΔS_m en diminuant la masse molaire ou à améliorer l'interpénétration et l'enchevêtrement des chaînes de polymères (par une dispersion mécanique). Il est également possible de faire diminuer le terme enthalpique ΔH_m en faisant diminuer les interactions répulsives entre les composants du mélange. Pour cela, on peut ajouter des agents compatibilisant qui stabilisent les domaines séparés [9-10].

I.4. Techniques de mélangeage

La structure des mélanges de polymères est très étroitement dépendante de la technique utilisée pour obtenir le mélange [11, 12].

I.4.1. Mélange à l'état fondu

C'est la méthode la plus répandue pour la préparation des mélanges polymériques dans l'industrie et qui présente un intérêt pratique: les constituants sont mélangés à l'état fondu dans des extrudeuses ou des mélangeurs [13].

La température doit être supérieure à la température de transition vitreuse et même à la température de fusion, pour que la dispersion soit efficace [9, 12]. Cette méthode présente des inconvénients qui résident dans la consommation élevée d'énergie et les changements chimiques défavorables dans le mélange causés principalement par le cisaillement fort qui provoque une dégradation des polymères [13].

I.4.2. Mélange en solution

La préparation des mélanges polymériques en solution est réalisée à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant, le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par précipitation ou par évaporation du solvant. Cette méthode est fréquemment utilisée dans des études académiques à l'échelle de laboratoire et moins appropriée à l'échelle industrielle, vu le coût élevée et la non disponibilité des solvants et, en particulier, la difficulté d'enlèvement d'immense quantité des solvants organiques parfois toxiques [13].

I.5. Morphologie des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères ont généralement un comportement mécanique fortement influencé par la taille et la forme des phases générées lors de sa préparation. Le développement de la morphologie est fortement dépend de la composition du mélange, du comportement rhéologique de chaque composant, de l'énergie interfaciale et des conditions de transformation [14].

Une dispersion fine et uniforme de la phase dispersée au sein de la matrice est généralement observée lorsque la viscosité des deux composants est similaire [15]. En outre l'interface d'un mélange de polymères joue un rôle crucial dans le contrôle des propriétés mécaniques et physiques du mélange [16].

La combinaison de tous ces paramètres pendant la préparation du mélange établit les principaux aspects de la morphologie finale obtenus. Généralement, de nombreuses morphologie peuvent résulter de la mise en œuvre d'un mélange non miscible et sous certaines conditions, à savoir structures nodulaires, lamellaires ou co-continues [17].

➤ **Morphologies nodulaire à fibrillaire** : lorsqu'un des deux polymères est fortement minoritaire, il est dispersé sous la forme d'inclusions dans la matrice constituée du polymère majoritaire. Selon les paramètres et les propriétés des polymères du mélange, les nodules peuvent présenter une structure sphérique, cylindrique ou lamellaire (Figure I.1, a, c, d).

➤ **Morphologie co-continue** : Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on obtient une structure co-continue composée de deux phases interpénétrées (Figure I.1, b).

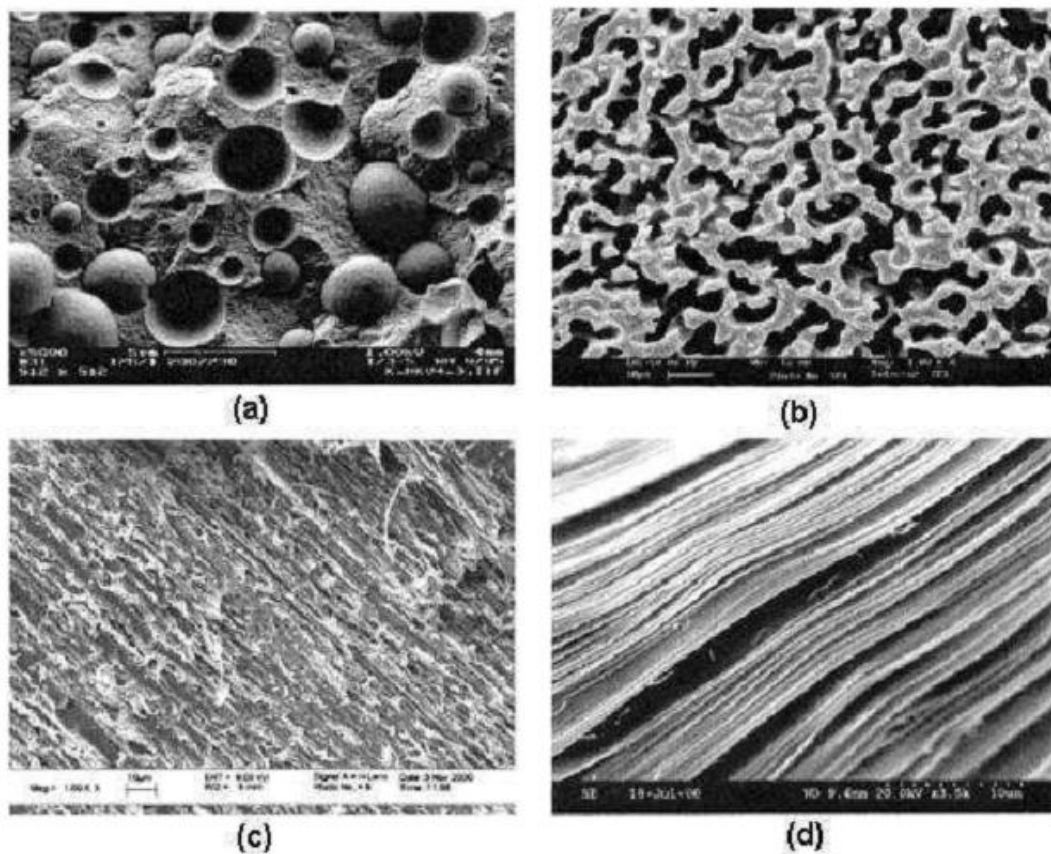


Figure I.1: Illustration des différents types de morphologies de mélanges immiscibles :
(a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [18]

I.6. Compatibilisation des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères non miscibles offrent des opportunités pour le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés uniques [19, 20]. Cependant les mélanges simples de polymères non miscibles ont généralement de pauvres propriétés mécaniques, résultant des interactions défavorables entre les segments moléculaires des composantes du mélange qui exposent une tension interfaciale élevée et des morphologies grossières et instables obtenues lors du processus de malaxage. En outre, la mauvaise adhésion entre phases à l'état solide conduit souvent à une défaillance prématurée ou à un décollement sous une contrainte appliquée [21].

Ainsi des efforts de recherche considérables ont été réalisés pour améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques des mélanges de polymères. Ces problèmes peuvent être atténués dans de nombreux cas par l'incorporation d'un compatibilisant [21, 22].

I.7. Objectifs de la compatibilisation

Les trois effets principaux recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont [23] :

1. Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion de la phase minoritaire dans la matrice;
2. Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours d'étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau;
3. Augmentation de l'adhésion entre phases afin de favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

I.8. Les différentes méthodes de compatibilisation

Il existe deux grandes stratégies de compatibilisation: l'ajout de copolymères adéquats préparés au préalable et la compatibilisation réactive [24-26].

- **Compatibilisation réactive**

Au cours des dernières années, la recherche sur les mélanges de polymères multiphasiques; s'est concentrée sur la technique du mélange réactif de polymères non miscibles. Une réaction chimique entre les groupements fonctionnels actifs des constituants de mélange pendant le processus de mélangeage, où un compatibilisant in

situ peuvent être générés, et qui agissent comme agent interfacial pour réduire la tension interfaciale et favoriser l'adhésion à l'interface [27]. Cette technique devrait être rapide et irréversible, car elle a été bien démontrée comme étant efficace dans certains mélanges commercialisés comme polyamide-6/polyéthylène et poly (éthylène téréphthalate)/ PC [27], ainsi le procédé de mise en œuvre joue un rôle important dans la compatibilisation réactive, généralement l'extrudeuse bi-vis est la plus utilisée [28, 29].

La Figure I.2 montre des exemples de quelques réactions de compatibilisation importantes, qui peuvent avoir lieu facilement à l'interface entre les deux constituants de mélange. Parmi les groupes fonctionnels souvent utilisés, on peut citer les groupes époxy, anhydride, oxazoline, isocyanate et carbodiimide [30].

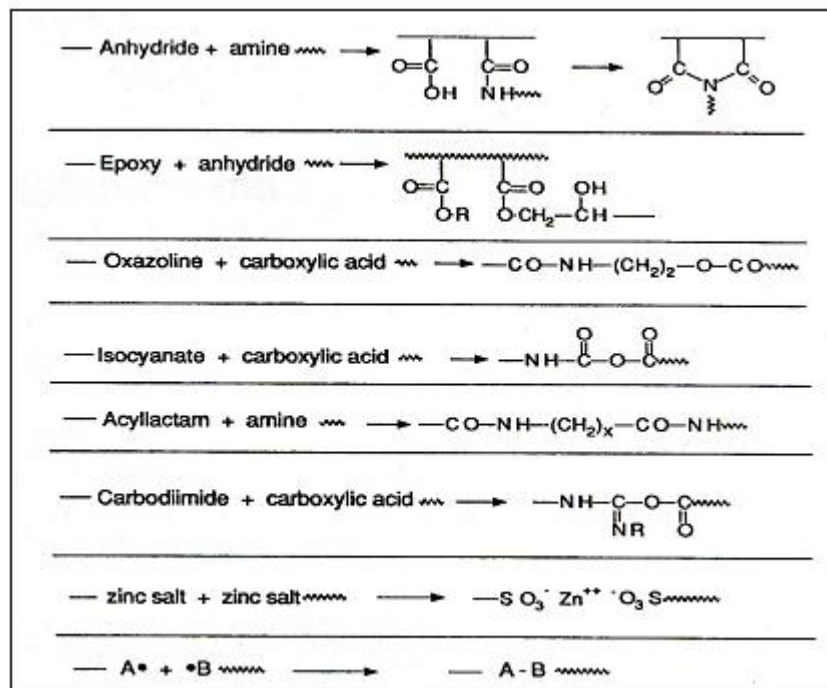


Figure I.2: Exemples de réactions chimiques classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères non miscibles [30]

- **Compatibilisation non réactive**

Historiquement, la méthode la plus classique pour la comptabilisation d'un mélange de polymères est l'incorporation d'un troisième composant [31]. Elle est basée sur l'addition d'un copolymère synthétisé préalablement, soit avant ou durant le processus de mélangeage, ce compatibilisant et de nature et de structure adaptée capable d'interagir avec chacune des phases présentes dans le mélange [32, 33].

I.9. Les agents de compatibilisation

Les compatibilisants sont souvent des espèces macromoléculaires présentant une activité interfaciale dans les mélanges de polymères [25], sont couramment des copolymère en bloc ou greffés, appropriés concentrés à l'interface et agissant comme émulsifiants [21, 22, 33-35], ces copolymères portent des segments constitutifs qui sont miscibles avec les composants de mélange, ou des polymères avec des groupements réactifs qui peuvent lier la matrice à la phase dispersée par liaisons covalentes formées in situ pendant le processus de mélangeage [33, 34, 36-38].

Le compatibilisant peut se fixer efficacement pour réduire la tension interfaciale entre les constituants du mélange et minimiser la coalescence de la phase dispersée. Ces deux effets favorisent une distribution stable et fine d'une phase vers l'autre, d'empêcher la croissance de fissures initiées à l'interface [21, 25, 39] de la phase dispersée dans la matrice, et d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les constituants du mélange, afin de transférer efficacement les contraintes.

Le choix judicieux du compatibilisant peut souvent entraîner l'amélioration des propriétés mécaniques du mélange. Dans de nombreux cas avec des effets synergiques [21]. La nature chimique, l'architecture, la composition, la concentration et la masse molaire sont les facteurs qui peuvent affecter l'efficacité de ce copolymère [40,41].

Comme décrit dans la littérature [42-44], l'architecture du copolymère affecte l'efficacité d'un compatibilisant. Généralement, trois types principaux d'agent compatibilisant peuvent être considérés :

-Des copolymères en bloc ou greffés, des polymères non réactifs contenant des groupements polaires et des polymères fonctionnels réactifs [45] comme le montre la figure I.3.

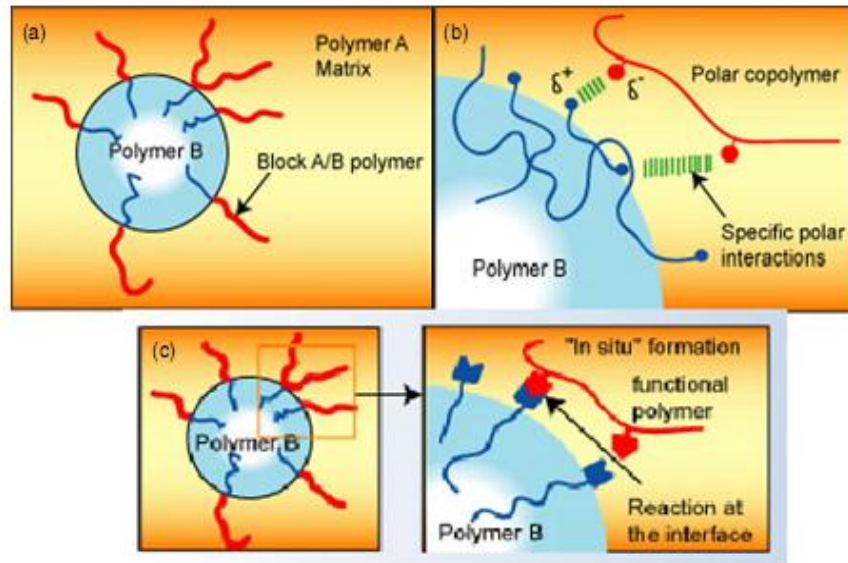


Figure I.3 : Schéma des trois types de compatibilisant: a) bloc ou greffé, b) polymère non réactif contenant des groupements polaires, c) polymère réactif fonctionnel [45].

Cependant, l'utilisation des copolymères greffés ou en blocs présente des limitations qui résident dans leur localisation non sélective à l'interface, formant des micelles dans l'un des deux phases pures et cause l'augmentation de la viscosité du système [31] et par conséquent, rend difficile sa transformation, en plus la plupart des compatibilisants sont chers, non disponibles commercialement, et souvent difficiles à synthétiser [45], pour ces raisons le copolymère doit être synthétisé de façon à [31]:

- ✓ Augmenter la miscibilité de ses segments avec les constituants du mélange,
- ✓ Minimiser son poids moléculaire de façon à avoir une valeur juste suffisante pour permettre de créer des interactions,
- ✓ Minimiser la concentration du copolymère dans le mélange.

I.10. Mode d'addition du compatibilisant

- **Le mélange en une seule étape:** consiste à introduire les trois composants simultanément dans le mélangeur, il présente une morphologie assez grossière et une faible résistance au choc.
- **Le mélange en deux étapes:** le compatibilisant et le polymère qui forme la phase dispersée, sont mélangés séparément avant le mélange final; la morphologie dans ce cas est beaucoup plus fine, sa résistance au choc est nettement meilleure [46].

Le mode d'incorporation du compatibilisant réactif dans le mélange a un grand effet sur la morphologie des mélanges, des recherches ont indiqué qu'une morphologie fine était obtenue par le pré-mélangeage du compatibilisant réactif dans la phase mineure puis mélangé avec la phase majeure [47].

I.11. Mélanges de PC/ABS

I.11.1. Généralité sur les mélanges de PC / ABS

Les mélanges PC/ABS sont parmi les premiers systèmes qui ont fait leur apparition sur le marché, de nombreux mélanges de PC/ABS ont été commercialisés dès les années 1960 : BayblendTM, CycologyTM, IdemitsuTM, IupilonTM [48].

Le mélange de polycarbonate (PC) et de copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est considéré comme l'un des plus importants mélanges de polymères techniques, car il combine les avantages souhaitables du PC et de l'ABS. Ces avantages comprennent les propriétés mécaniques, la bonne stabilité thermique et la résistance aux chocs du PC ainsi que la facilité de mise en œuvre, la résistance chimique et le faible coût de l'ABS [49-56]. En raison des propriétés économiquement complémentaires du mélange de PC/ABS, il est largement utilisé dans plusieurs applications d'ingénierie qui requiert une grande ténacité comme l'industrie d'automobile [57, 58].

Les mélanges de PC/ABS sont des systèmes complexes constitués de trois phases [59, 60, 61, 62], une phase continue composée par un copolymère Styrène/Acrylonitrile appelée SAN formant la matrice de l'ABS, une phase discontinue d'élastomère, constituée de nodules de polybutadiène (PB) greffé au styrène/acrylonitrile (SAN) [63,64], la troisième phase est constituée de polycarbonate PC, comme le montre la figure I.4.

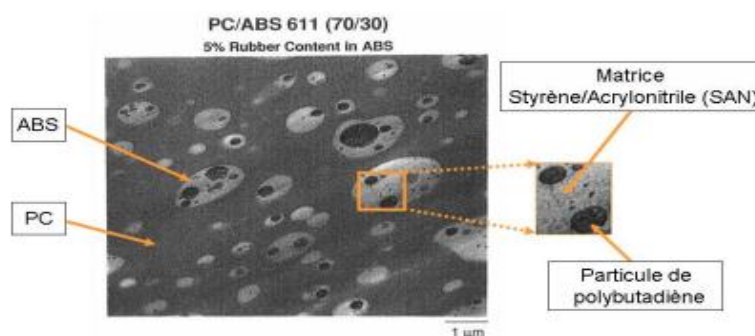


Figure I.4 : Morphologie d'un mélange PC / ABS (70/30) contenant 5% de polybutadiène dans la phase ABS observée par MET [65]

I.11.2. Miscibilité des mélanges PC/ABS

Les premiers travaux portant sur les mélanges de polycarbonate et d'acrylonitrile butadiène styrène se focalisent sur l'étude de leur miscibilité, de nombreux auteurs ont montré que dans un mélange de PC/ABS c'est la phase SAN de l'ABS qui interagit avec le PC, par contre le PC n'est pas compatible avec le PB [66-72].

Ensuite, des chercheurs ont constaté que la miscibilité entre l'ABS et le PC est dépendante de la teneur en acrylonitrile dans le SAN et elle est maximale pour des teneurs en acrylonitrile comprises entre 25 et 30% [69,73,74]. Dans ces conditions, l'adhésion à l'interface entre le PC et le SAN est maximale. Par ailleurs, H. J. Choi et al [63] ont constaté que pour une utilisation commerciale, un taux d'acrylonitrile de 22% est le plus convenable, car le mélange PC/ABS possède une basse viscosité de cisaillement et une résistance à l'impact élevée. Par ailleurs, d'autres études, ont montré que la miscibilité entre le PC et l'ABS dépend du taux du butadiène, un ABS à très faible taux de polybutadiène devient totalement miscible avec le PC [53].

La miscibilité des mélanges PC/ABS peut être évaluée par analyse enthalpique différentielle (DSC). En effet, cette technique permet d'évaluer les transitions thermiques du mélange, et en particulier la température de transition vitreuse T_g . Lorsque ces deux polymères sont mélangés, deux T_g différentes des T_g des polymères parents sont détectées, ce qui confirme que le mélange est biphasique : une phase riche en PC avait une transition vitreuse noté T'_g et l'autre riche en ABS avait une transition vitreuse noté T''_g .

Greco et al. [75], Kim et al. [76], Santana et al. [71] Ont étudié l'évolution des deux températures en fonction de la composition du mélange. Deux T_g relatives aux constituants purs ont été observées dans la figure I.5, l'une égale à 150°C correspond au polycarbonate et l'autre de l'ABS à 110°C, on outre, ils ont constaté que l'ajout de l'ABS au PC, entraîne une diminution monotone puis atteint une valeur plateau. Par contre, la T_g de l'ABS augmente, ceci a été expliquée par le fait que des espèces de faibles masses molaires contenues dans le SAN migrent vers le PC [68, 69, 77-80].

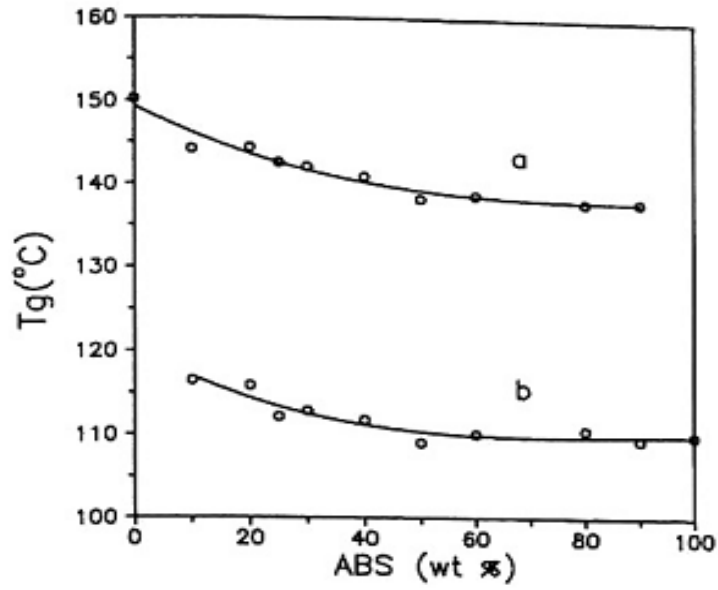


Figure I.5 : Variations des Tgs des deux constituants dans les mélanges ABS/PC (a) PC et (b) ABS [75]

Les valeurs de Tg de PC et d'ABS peuvent servir à calculer les fractions massiques de chaque phase, pour cela, différents auteurs [81-83] ont utilisé la relation proposée par Fox pour prédire la relation entre la Tg du mélange et la composition des différentes phases.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \quad (\text{Eq. I-2})$$

Où ω_i et T_{gi} , sont respectivement la fraction massique et la température de transition vitreuse du polymère i , et T_g la température de transition vitreuse du mélange.

Il est possible de déterminer les fractions massiques des phases conjuguées par simple changement de la relation précédente, Kim et al. [70], Santana et al. [71] ont calculé les fractions massiques de PC dans la phase riche en PC (ω'_{PC}) et dans la phase riche en ABS (ω''_{PC}), dans le cas d'un mélange partiellement miscible.

$$\omega'_{PC} = \frac{T_{g,PC}(T'_g - T_{g,PC})}{T'_g(T_{g,PC} - T_{g,ABS})} \quad \omega''_{PC} = \frac{T_{g,PC}(T''_g - T_{g,ABS})}{T''_g(T_{g,PC} - T_{g,ABS})} \quad (\text{Eq. I-3})$$

Ensuite, ils ont calculé les fractions d'ABS dans la phase riche en ABS (ABS ω'') et dans la phase riche en PC (ABS ω').

$$\omega'_{ABS} = \frac{T_{g\ ABS}(T'_g - T_{g\ ABS})}{T'_g(T_{g\ PC} - T_{g\ ABS})} \quad \omega''_{ABS} = \frac{T_{g\ ABS}(T''_g - T_{g\ PC})}{T''_g(T_{g\ PC} - T_{g\ ABS})} \quad (\text{Eq. I-4})$$

La quantification des fractions massique a permis de montrer que l'ABS se trouve dans la phase riche en PC en quantité plus importante que le PC dans la phase riche en ABS. Donc l'ABS se dissout mieux dans le PC que le PC dans l'ABS. Cette dissolution, montre que la compatibilité de l'ABS dans le PC est meilleure pour des taux importants d'ABS (0-30% PC) et par conséquent l'adhésion interfaciale diminue avec l'augmentation du taux de polycarbonate [74].

I.11.3. Morphologie des mélanges PC/ABS

La morphologie des mélanges de PC/ABS est complexe, car ce mélange est constitué de trois phases, leur morphologie est fortement dépendante de la composition, du type d'ABS et de PC, des conditions de mise en œuvre, de l'interaction interfaciale, de la miscibilité et du rapport de viscosité [49].

Des études [15,53,49,84-87] ont motionné trois types de morphologie des mélanges de PC/ABS:

- Lorsque le taux de PC varie de 0 à 40% en poids, des domaines de polycarbonate dans la matrice ABS ont été observés, pour des taux de PC supérieurs à 60%, des nodules d'ABS dans la matrice PC ont été observés, dans ce cas la morphologie des mélanges PC/ABS est de type dispersion, voir figure I.6.
- À des compositions proches de 50/50, il y a classiquement début d'inversion de phases à partir d'une teneur d'environ 60% de polycarbonate, la morphologie est de structure co-continue.
- Lorsque la morphologie de PC/ABS passe de la morphologie dispersée à co-continue, les nodules coalescent et se déforment pour former des fibrilles, cette morphologie dépend des conditions de cisaillement lors de la mise en œuvre et de la composition du mélange.

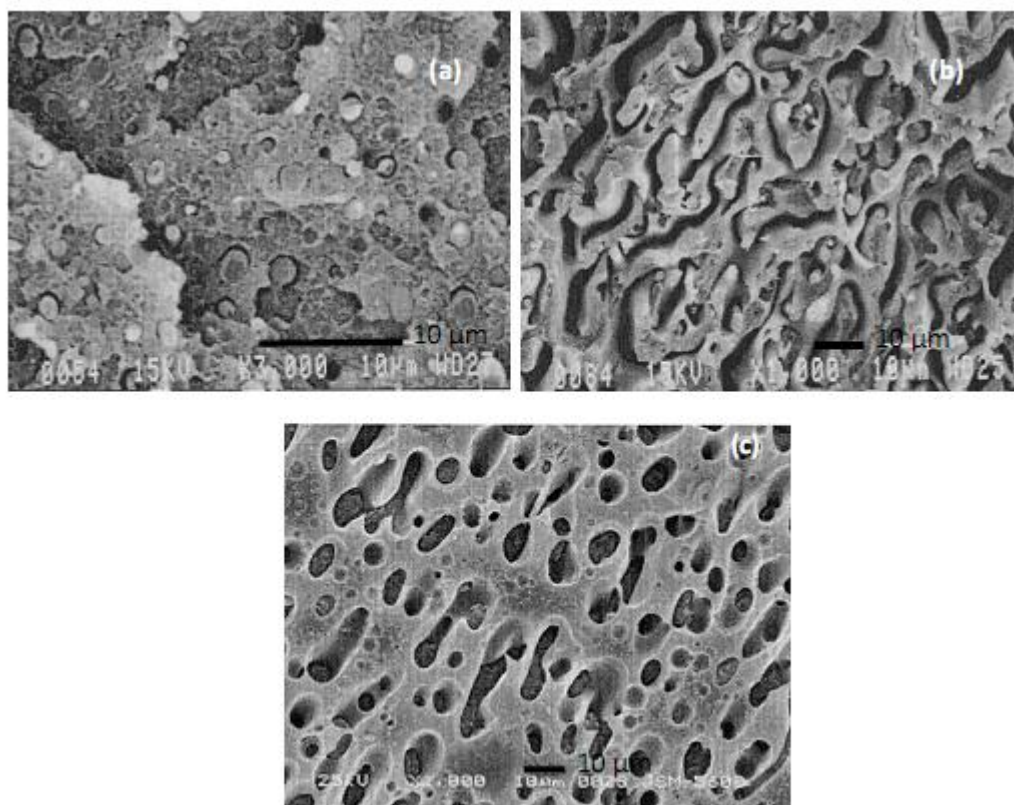


Figure I.6: Morphologies des mélanges (a) PC/ABS (30/70) – nodules de PC dispersés dans la matrice ABS [15] ; (b) PC/ABS (45/55) – morphologie co-continue [15] ; (c) PC/ABS (70/30) – phase ABS dispersée dans la matrice PC [49]

Wu et al. [88] montre qu'une morphologie co-continue a été observée pour deux compositions PC/ABS 50/50 et 65/35, et la transition entre la morphologie nodulaire et co-continue se produit selon la composition, si le PC est la matrice entre 35 et 50 % d'ABS, et pour la matrice ABS entre 20 et 35 % de PC.

Lee et al. [89] ont étudié la morphologie des mélanges de PC/ABS pour différentes compositions, ils ont remarqué que les compositions riches en polycarbonate montrent une phase d'ABS dispersée dans une structure en collier de perle. Avec l'augmentation du taux d'ABS, la structure devienne plus dense et plus interconnectée, Une transition a été observée entre 70/30 et 60/40 de la structure en collier de perle à une structure coalescée. Pour la composition 40/60, le PC a formé une phase dispersée avec des inclusions de SAN.

Par ailleurs, l'effet du type d'ABS (en termes de la teneur en butadiène et acrylonitrile) a été largement étudié par plusieurs auteurs, Tan et al. [49], Wu et al. [88]

se sont intéressés à l'étude de l'influence de la teneur en butadiène de l'ABS sur la morphologie du mélange PC/ABS. Ils ont observé que, lorsque la teneur en butadiène est élevée, la dispersion de la phase minoritaire, qu'il s'agisse d'ABS ou de PC, est plus fine, cet effet a été expliqué par l'élévation de la viscosité de l'ABS qui se rapproche alors de celle du PC suite à l'augmentation de la quantité de PB, induisant ainsi une meilleure dispersion des phases entre elles.

Lombardo et al. [65] ont accentué leurs travaux sur l'étude de l'effet du type d'ABS sur la morphologie des mélanges PC/ABS. Deux types d'ABS synthétisés selon des techniques différentes et présentant des teneurs et des tailles de nodules différentes, sont utilisés pour effectuer des mélanges riches en PC, le premier ABS préparé en masse avec 16% en PB et le deuxième en émulsion avec 55% en PB. Ils ont constaté que, lorsque la teneur en butadiène de l'ABS est importante 55%, les nodules forment des agrégats qui confèrent à la phase d'ABS des formes irrégulières.

Les conditions de mise en œuvre ont un effet plus marqué sur la morphologie des mélanges de polymères que la composition du mélange et le comportement rhéologique des composants individuels. Les conditions de transformation, en plus d'être décisives pour l'établissement de la morphologie des mélanges de polymères multiphasiques, sont également responsables de la stabilité de la morphologie au cours des étapes de transformation [14].

Dans ce contexte, Chaudhry et al. [14] ont étudié l'effet des conditions de transformation des mélanges PC/ABS sur la morphologie. Ils ont préparé un mélange PC/ABS 55/45 dans un mélangeur interne à différents temps, températures de malaxage et vitesses de rotation des rotors. Ils ont observé qu'une dispersion bien définie de PC dans l'ABS est obtenue pour des temps courts (1 à 2 minutes) ou des températures basses (230°C), par contre des temps plus longs (5, 7 et 10 minutes) ou des températures plus élevées (250, 270°C) conduisent à une élongation des deux phases et à la formation d'une morphologie quasi co-continue, par contre aucun effet de la vitesse n'est observé.

Kim et al. [76] ont axé leurs travaux sur une étude comparative entre la morphologie des mélanges PC/ABS obtenus par dépôt/évaporation de solution avec des mélanges obtenus par extrusion. La morphologie nodulaire obtenue dans les deux cas est plus nette et régulière sur les films obtenus par extrusion.

De leur côté, Yang et al. [90] ont étudié l'effet de deux compositions du mélange PC/ABS, obtenues à l'aide d'une extrudeuse bi-vis : un mélange riche en ABS 25/75 et un autre riche en PC 75/25. Ils ont observés que la morphologie obtenue est nodulaire et que la taille des nodules diminue à mesure que le mélange progresse dans l'extrudeuse et que le diamètre des nodules atteint un minimal lorsque le rapport de viscosité est proche de 1.

Hausnerova et al. [91], ont axé leurs travaux sur une étude comparative entre les morphologies obtenues par une extrudeuse monovis et bivio, d'après les auteurs, une morphologie plus fine et régulière a été observée pour les mélanges préparés sur une extrudeuse bivio, Ceci, a été expliqué par le fait que des cisaillements générés par l'extrudeuse bivio sont plus forts et longs que ceux obtenus dans l'extrudeuse monovis.

D'autre part, l'influence du rapport de viscosité sur la taille de la phase dispersée a été étudiée par Jin et al. [15], qui ont montré que pour un mélange de PC/ABS (30/70), et pour une viscosité d'ABS proche de celle du PC, la morphologie est plus fine. Des tendances similaires sont trouvées par Namhata et al. [86] qui ont étudié un mélange de PC/ABS préparé par injection et avec deux types de PC de viscosités différentes, Wu et al. [88] et Tan et al. [49] ont trouvé le même résultat.

Chiang et al. [92] se sont intéressés à l'étude de l'effet des retardateurs de flamme sur la morphologie des mélanges de PC/ABS, une observation de rupture de phase d'un mélange PC/ABS (80/20), a permis de conclure que l'interface des mélanges contenant des retardateurs de flamme ne montre aucune adhésion entre les phases de PC et d'ABS et les retardateurs de flamme. Ainsi, pendant le processus de rupture, des particules sphériques sont éjectées de la position originale, et il y a alors une création de trous à la surface du mélange.

I.11.4. Propriétés des mélanges de PC/ABS

Les propriétés des mélanges de PC/ABS, dépendent non seulement de la composition, de la nature chimique, des propriétés inhérentes des constituants purs, de l'adhésion interfaciale, mais également de la composition de l'ABS, et en particulier de la structure chimique et de la morphologie de la phase élastomère et de la nature du styrène-acrylonitrile (SAN) greffés, qui lie les particules du caoutchouc PB à la matrice environnante. La température de transformation, l'historique de cisaillement et en particulier la structure chimique et la morphologie de la phase élastomérique au cours

du mélange sont également révélées importantes, ces facteurs pouvant influencer sur la répartition relative du SAN dans la phase PC, en particulier aux concentrations où ils tendent à produire une morphologie co-continue [93].

On outre, une morphologie d'une phase finement dispersée est typiquement le résultat d'amélioration de la ductilité, puisque les contraintes extérieures sont distribuées d'une façon homogène au sein du matériau, ainsi réduisant le risque de l'initiation de rupture causé par la concentration local de ces contraintes [94].

Dans le mélange PC/ABS, les propriétés mécaniques et thermiques sont améliorées par le PC, alors que la transformation est améliorée par l'ABS [49,65, 84, 87, 96, 97]. Cependant, dans la littérature, des résultats contradictoires ont été observés [97], Il a été rapporté que la limite d'élasticité, la contrainte à la rupture et la résistance au choc du PC diminuent avec l'augmentation de la teneur en ABS, alors que le module du PC tend à augmenter avec l'augmentation de la teneur en ABS [78]. Généralement, l'allongement à la rupture et la résistance à l'impact augmente avec l'augmentation du taux de PC.

Keitz et al. [69], Kolarik et al. [74] ont mentionné que la miscibilité entre le PC et l'ABS est optimale pour des taux de 25 à 30% d'AN dans l'ABS, et par conséquence, les propriétés mécaniques sont optimales à ces mêmes taux d'AN. Les auteurs Nigam et al. [53], Chiang et al. [92] et Tan et al. [49] montrent qu'une teneur trop importante de butadiène dans l'ABS peut être néfaste pour les propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction, à cause d'un manque d'adhésion entre le PC et le PB.

Différents comportements ont été observés en fonction de la composition de PC et de l'ABS, Kolarik et al. [74] ont montré que la compatibilité de l'ABS dans le PC est meilleure pour des taux élevés d'ABS. En revanche une chute de l'adhésion interfaciale et une diminution de compatibilité ont été observées avec l'augmentation du taux de PC.

Suarez et al. [98] ont étudié l'effet de la composition sur les propriétés mécaniques des mélanges PC/ABS, ils ont reporté que le mélange de PC/ABS présente de meilleurs propriétés par rapport à d'autres mélanges non miscibles, et l'ajout de PC à l'ABS tend à augmenter le module d'Young, ainsi que la limite élastique et la contrainte à la rupture du matériau.

Wong et al [99] ont trouvé que la résistance au choc du mélange PC/ABS augmente avec l'augmentation du taux de PC, ainsi qu'une amélioration de la transformation du

PC avec l'addition de l'ABS, alors que la résistance à la traction diminue avec l'augmentation de l'ABS.

Jong-Han Chun et al. [66] ont étudié la miscibilité et les propriétés mécaniques des mélanges de PC/ABS, ils ont conclu que le PC est miscible avec le SAN et immiscible avec le PB, aussi ils ont trouvé un effet synergique de la résistance au choc des mélanges PC/ABS pour des compositions comprises entre 20-80% en PC.

Greco et al. [75] se sont intéressés à l'étude de l'influence de la composition sur les propriétés mécaniques des mélanges de PC/ABS, les résultats confirment l'amélioration de la transformation du PC par l'addition de l'ABS, Le PC possède la limite élastique, l'allongement et la contrainte à rupture les plus élevés. Les mélanges PC/ABS contenant 80 et 90% de PC ont le même comportement ductile en traction que le PC. Les mélanges dont le pourcentage de PC varie de 50% à 70% rompent de manière fragile. Les mélanges contenant un taux de PC inférieur ou égal à 40% ont un comportement proche de celui de l'ABS. Ils ont trouvé aussi que pour une composition de 20-30% en poids d'ABS, la résilience est multipliée par un facteur de 5, passant d'une rupture fragile pour le PC vierge à une rupture ductile pour les mélanges contenant de faibles taux d'ABS.

Dans le même contexte, des auteurs [49, 53, 65, 78, 98, 100, 101] ont trouvé que l'ajout de PC à l'ABS tend à augmenter le module d'Young, ainsi que la limite élastique et la contrainte à la rupture du matériau. Par contre l'allongement à la rupture diminue lorsque la teneur en PC augmente entre 30% [65,100] et 50% [53, 98], jusqu'à atteindre un minimum puis augmente.

Des auteurs [53, 65, 75,87, 98,100,101] ont montré que la résilience diminue jusqu'à atteindre un minimum (entre 10 et 50% en polycarbonate) puis augmente avec l'augmentation de la teneur en polycarbonate (entre 70 et 90% en PC), présentant un maximum, puis diminue jusqu'à la stabilité, pour atteindre celle du polycarbonate pur. Par ailleurs, Hassan et al ont conclu que les propriétés mécaniques sont optimales avec l'addition de 60% en PC [102].

Parmi les plus importants paramètres qui influent les propriétés du mélange PC/ABS, la concentration d'AN dans la phase de SAN et celle de PB [52, 68, 78, 93,103-105]. Dans ce contexte Tan et al. [49] et d'autres auteurs [15,52, 53, 65,100] ont contribué à l'étude de l'effet du taux de polybutadiène de l'ABS, ils ont trouvés que

l'augmentation du taux de polybutadiène de l'ABS provoque une chute de la limite élastique et du module d'Young des mélanges PC/ABS, tandis que l'allongement à la rupture augmente avec le taux de polybutadiène.

Tan et al. [49] expliquent cela, par le fait que la limite élastique et le module de Young du polybutadiène sont inférieurs à ceux du PC et du SAN. En plus un taux de polybutadiène élevé dans le mélange PC/ABS, entraîne une diminution de la limite élastique. En outre, des teneurs en polybutadiène trop élevées causent une mauvaise interaction au niveau de l'interphase PC/ABS et par conséquent, une faible résistance à la traction [53, 100].

Chiang et al. [100] ont contribué à l'étude de l'effet de la teneur en butadiène sur la résilience des mélanges de PC/ABS, deux types ABS qui se différencient par leur teneur en butadiène ont été utilisés, un ABS avec 19% de butadiène, et l'autre avec 32% de butadiène. Ils ont remarqué une baisse de la résilience pour les mélanges riches en ABS et une amélioration pour les mélanges très riches en PC, avec une amélioration particulièrement prononcée pour l'ABS contenant un fort taux de butadiène, introduit à 10% dans le PC.

Des auteurs [53, 65, 75, 87,98,100, 101], se sont intéressés à l'étude de l'influence des teneurs en polybutadiène, ils ont montré que la résilience des mélanges de PC/ABS augmente avec la teneur en polybutadiène pour atteindre un maximum, lorsque la teneur en élastomère dépasse la valeur conduisant à la résilience maximale, la distance entre les particules diminue. Ces particules auront alors tendance à s'agglomérer ou à s'interpénétrer, ce qui diminue leur capacité à renforcer la matrice SAN et donc diminue la résilience [49]. Selon certains auteurs, ce maximum se situe entre 4 et 30% de PB.

De même, d'autres [15,49,53,85,87] ont tous accordé que la résilience augmente avec l'augmentation du polybutadiène puis décroît lentement après avoir atteint un maximum. Ce maximum varie dans la littérature de 6% à 30% (6% et 10% pour Wildes et al. [87], 24% pour Jin et al.[15] et 30% pour Nigam et al. [53]. Tan et al. [49] ont expliqué ces différences de pourcentage par des valeurs de masses moléculaires moyennes en nombre M_n ou en poids M_w différentes. En outre, le pourcentage en acrylonitrile contenu dans les mélanges est différent, 32,5% pour Wildes et al. [87] et 25% pour Tan et al. [49].

Wildes et al. [87] ont trouvé des taux de polybutadiène optimaux différents selon l'épaisseur de l'échantillon, 6% et 10% pour les éprouvettes d'épaisseurs respectives 6,35 mm et 3,18 mm.

L'influence de la température sur la résilience a été étudiée par Inberg et al. [85] et Wildes et al. [87], des essais aux différentes températures ont été effectués sur des mélanges PC/ABS 50/50 et 70/30, avec des ABS contenant différents taux de polybutadiène. Ils ont trouvé que la résilience est optimale à 15% de polybutadiène entre la température ambiante et 70°C. Pour les températures élevées, les mélanges contenant entre 10 et 40% de polybutadiène ont une résilience constante. Pour des températures négatives, la résilience augmente avec le taux de polybutadiène.

Une étude menée par Krache et al. [61] montre que le module d'Young suit une loi des mélanges alors que ce n'est pas le cas pour les propriétés de résistance au choc, les mélanges riches en ABS présentent une fragilité plus grande que l'ABS seule. Un effet synergétique particulièrement prononcé est observé pour la composition 90% de PC, pour laquelle la résistance au choc atteint presque 90 kJ/m², ce qui s'explique par une forte interaction avec cette composition.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'étude de l'effet des procédés de transformation, Suarez et al [98] ont préparé des mélanges de PC/ABS par extrusion mono vis, ils ont trouvé une déviation négative de loi des mélanges, de même Kurauchi et Ohta. [106] ont préparé leur mélanges par extrusion bisis, ils ont trouvé un effet synergétique pour des compositions entre 60 et 90% en PC.

Le comportement rhéologique des mélanges PC/ABS a été investigué par plusieurs auteurs [49, 53, 75, 84, 87, 101, 105, 107]. Ils ont trouvé que l'addition de l'ABS au PC facilite la transformation des mélanges PC/ABS, car l'ajout d'ABS au PC fait baisser sa viscosité à l'état fondu. D'autre [49, 53] ont trouvé que plus le taux de polybutadiène est important, plus la viscosité des mélanges augmente, et par conséquence la mise en œuvre des mélanges PC/ABS devienne difficile.

De leur côté, Balakrishnan et al. [84] ont utilisé un rhéomètre capillaire pour étudier le comportement rhéologique des mélanges PC/ABS. Ils ont remarqué que la viscosité apparente des mélanges PC/ABS n'est pas une fonction linéaire du taux de PC, pour des taux en PC compris entre 0 et 65%, elle est inférieure à celle de l'ABS. Les auteurs ont l'expliqué cela par trois phénomènes, la plastification, la dégradation du PC

causée par les sels métalliques présents dans l'ABS et les interactions faibles entre le PC et l'ABS.

Khan et al. [101] ont étudié le comportement de différents mélanges PC/ABS en rhéologie dynamique à l'état fondu. Ils ont trouvé que le PC possède le module de perte G'' le plus élevé et l'ABS a le module G'' le plus bas, les autres mélanges ont un comportement similaire à celui de l'ABS pur. Aussi, il a été trouvé, que même à hautes fréquences, le PC présente le module élastique G' le plus élevé alors que les mélanges présentent des modules G' proches de l'ABS, les mélanges majoritaires en ABS (85% et 70%) présentent des modules élastiques proches de l'ABS, leurs G' sont plus élevés que celui de l'ABS sur toute la gamme de fréquence. Ils ont conclu que l'addition du PC à l'ABS change le rapport des composants plastiques (PS, AN) et des composants élastiques (PB, PB greffé au SAN) en altérant les interactions entre ces composants. Bertin et al. [108] ont indiqué que la réponse rhéologique de l'ABS dépend fortement de la phase élastomère et plus précisément du degré de greffage des particules de PB. Par conséquent, les réponses des mélanges PC/ABS sont susceptibles d'être influencées par la phase d'élastomère modifiée et la phase plastique des mélanges. Ceci, à son tour, modifie la morphologie du système, entraînant des variations dans les propriétés rhéologiques et mécaniques.

Les mélanges PC/ABS sont très employés dans les équipements électronique et électrique. Le PC a tendance à se carboniser à une vitesse de V-2 selon le test de UL-94, cependant l'ABS est facilement combustible et diminue encore la vitesse UL-94 du polycarbonate, donc le mélange PC/ABS doivent contenir des retardateurs de flamme [109]. Des auteurs [64, 92, 105, 110] ont trouvé que l'utilisation de ces retardateurs de flamme FR est néfaste pour les propriétés mécaniques au choc des mélanges PC/ABS au-delà d'une teneur en PC supérieure à 40%, mais peuvent améliorer les propriétés en traction. La baisse de la résilience pourrait être due à la présence de trioxyde d'antimoine (FR) ou de FR halogénés qui causeraient une baisse de la masse moléculaire du PC [111, 112].

D'autres auteurs [14, 107, 110, 113, 114] ont remarqué que les résidus de la synthèse d'ABS comme les ions métalliques pourraient causer la dégradation du PC à haute température, provoquant des scissions de chaînes.

Sohn et al. [64] ont remarqué que les mélanges PC/ABS sans FR présente une bonne résistance à l'impact pour des taux élevés de PC, par contre les mélanges contenant des FR ont une résistance à la traction supérieure à celle des mélanges ABS/FR non ignifugés et une faible résistance au choc. Ils ont expliqué cela par le fait que le FR employé est de type résine époxy bromée, et que le groupement époxy est réactif, et par conséquent peut réagir avec le groupement ester du PC.

I.12. Compatibilisation des mélanges de PC/ABS

Les mélanges de PC avec de l'ABS sont des matériaux commerciaux bien connus, la majorité de ces mélanges contient un taux élevé de PC et ne nécessitent pas l'ajout de compatibilisant à cause de la bonne compatibilité entre le SAN de l'ABS et le PC, et de ce fait une bonne adhésion entre l'ABS et le PC et des propriétés mécaniques raisonnables des mélanges sont obtenus [65, 78, 90, 115, 116]. Paul [117] ont suggéré que l'ABS peut être dispersé dans le PC sans l'aide d'un compatibilisant.

En revanche, des études montrent que le mélange PC/ABS est non miscible et présente de mauvaises propriétés mécaniques en raison de l'incompatibilité entre les deux polymères [62, 84, 118, 119]. Cependant, ces mauvaises propriétés mécaniques et thermiques entravent leur utilisation potentielle dans le domaine de l'industrie, de ce fait, un compatibilisant est généralement nécessaire pour améliorer la force d'adhésion entre le PC et l'ABS.

Par conséquent, afin d'améliorer leur miscibilité et obtenir de meilleures propriétés, des chercheurs ont proposé de rajouter un compatibilisant à ce mélange pour plusieurs raisons :

- Améliorer les propriétés mécaniques qui se sont dégradées soit pendant l'utilisation, soit pendant la mise en œuvre à cause de la dégradation du butadiène de l'ABS, la dégradation du PC [120,121] par les sels métalliques présents dans l'ABS, l'humidité ou bien la présence des retardateurs de flamme.
- La deuxième raison est que, la morphologie de ces mélanges est instable, et les domaines d'ABS peuvent devenir grossiers lors de la mise en œuvre surtout à des températures élevées, et par conséquent cause une détérioration des propriétés [115, 116,122].

En plus, de nombreux chercheurs [83, 113, 114, 121-126] ont montré que les mélanges PC/ABS issus des déchets possèdent des propriétés mécaniques inférieures

aux mélanges de polymères vierges. Dans ce cas la compatibilisation apparaît nécessaire afin de restaurer les propriétés mécaniques de ces mélanges.

Dans ce contexte, différents compatibilisants ont été proposés, et des stratégies de compatibilisation ont été développées.

Une de ces stratégies porte sur la synthèse d'un compatibilisant, Cho et al. [127] ont synthétisé un agent compatibilisant de chaînes composées de poly(éthyle acrylate) incompatibles avec l'ABS et le PC, et des greffons à base de polycaprolactone compatibles avec les deux constituants du mélange. Les résultats des essais mécaniques ont révélé que les propriétés mécaniques optimales sont obtenues quand le taux de compatibilisant est de 1%. D'après les auteurs, Ceci peut s'expliquer, par le fait que le compatibilisant vient de se loger préférentiellement à l'interface et va rapidement saturer celle-ci. Par ailleurs, l'addition d'une quantité supérieure de compatibilisant n'améliore pas, mais détériore les propriétés au choc. Aussi, ils ont remarqué que la résistance au choc des échantillons sans compatibilisant et d'une épaisseur de 3 mm est supérieure à celle d'une épaisseur de 6mm, par contre l'addition d'une faible quantité du compatibilisant entraîne une amélioration de la résistance au choc particulièrement pour des taux de PC importants et des échantillons de faibles épaisseurs. D'après les auteurs, cette amélioration est due à l'effet du compatibilisant qui induit des changements dans la morphologie, rendant l'interface plus nette.

wildes et al [128] ont synthétisé un compatibilisant amine-fonctionnel styrène acrylonitrile (SAN-amine) pour compatibiliser les mélanges de PC/ABS, ils ont remarqué que ce compatibilisant est miscible avec le SAN de l'ABS et le groupement amine secondaire réagit avec le groupement carbonate du PC pour former le copolymère SAN-g-PC, ce copolymère réside à l'interface PC/ABS et stabilise la morphologie à des températures élevées par suppression de coalescence, voir figure I.7.

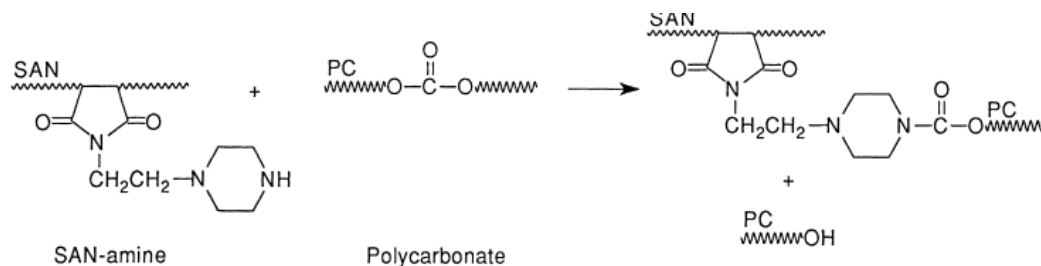


Figure 1.7: Réaction entre SAN-amine et polycarbonate pour former SAN-g-PC [128]

Zhao et al [103] ont synthétisé un nouveau compatibilisant méthyle méthacrylate greffé à l'acrylonitrile butadiène styrène (MABS) pour améliorer la compatibilité entre le PC et l'ABS (70/30), ils ont trouvé que l'addition d'un taux de 15% du MABS entraîne une augmentation de la résistance à l'impact et l'allongement à la rupture, ainsi une diminution de la taille de la phase dispersée (ABS). L'étude par DMA a révélé un rapprochement des températures de transition vitreuse T_g s des deux constituants après l'addition du compatibilisant.

Puisque la synthèse des compatibilisants est difficile et voire même coûteuse, des auteurs ont suivi une autre stratégie moins coûteuses, qui consiste à ajouter un compatibilisant commercial. Trois types de compatibilisant ont été utilisés pour réduire la tension interfaciale entre le PC et l'ABS y compris un copolymère en bloc ou greffé, un polymère non réactif comportant un groupe polaire et un polymère fonctionnel réactif, plusieurs chercheurs ont étudié l'effet des différents compatibilisants sur les propriétés des mélanges de PC/ABS [129].

Dans ce contexte, Jin et al. [15] ont utilisé du PMMA pour compatibiliser des mélanges PC/ABS (30/70) préparés par extrusion. Ils ont observé que l'addition d'une quantité inférieure à 3% du compatibilisant entraîne une augmentation de la résilience des éprouvettes entaillées, et une amélioration de l'interface entre le PC et l'ABS. Par contre au-delà de 7% de PMMA, la résilience du mélange chute car le PMMA subit une séparation de phase et ne joue plus le rôle de compatibilisant.

De même, Rybníček et al. [114] ont étudié le comportement à la rupture du mélange PC/ABS (75/25) contenant du PMMA. Ils ont observé qu'un taux de 5% de PMMA est suffisant pour rompre les éprouvettes d'une façon ductile. Par contre une rupture fragile a été observée pour des taux égaux ou supérieurs à 10%. Cela est expliqué par le fait qu'une phase riche en PMMA se sépare et agit comme des hétérogénéités et fragilise le mélange. De leur côté, Choi et al. [130] ont testé le PMMA comme compatibilisant du mélange PC/ABS, l'ABS utilisé à un taux d'AN de 34 % en masse, l'observation par MEB a révélé que l'adhésion interfaciale est meilleure avec la présence de PMMA.

Chiang et al. [92] ont étudié l'effet de l'addition de différents agents compatibilisants à savoir, le méthacrylate-butadiène-styrène (MBS), le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), le copolymère de styrène et d'anhydride

maléique (SMA) à des mélanges PC/ABS (80/20) contenant des retardateurs de flamme. Ces compatibilisants sont porteurs du groupe carbonyle qui peut se dissoudre avec le PC. Ils ont remarqué que l'addition du MBS et l'EVA entraîne une amélioration de la résistance au choc avec une légère détérioration des propriétés en traction (module et contrainte). A l'inverse, l'ajout de SMA ne modifie pas la résistance au choc mais améliore les propriétés en traction. Pour les trois compatibilisants, la morphologie nodulaire semble plus homogène et plus fine que sans compatibilisants. Une étude par DSC montre une seule Tg indiquant l'amélioration de la compatibilité entre le PC et l'ABS.

Tasdemir. [131] a utilisé le styrène-butadiène-styrène (SBS) comme compatibilisant, introduit à des taux de 1,5 et 10% en masse, les résultats montrent que la résistance au choc Izod et de l'élongation à la rupture augmente avec l'augmentation du taux de compatibilisant, par contre une réduction du module élastique, de la contrainte au seuil et de la dureté a été observée. En effet, l'observation microscopique des surfaces de fracture a révélé que l'addition de 10% du compatibilisant a nettement amélioré la morphologie, comme en témoigne d'une morphologie plus cohérente.

Yang et al. [123] ont étudié également l'effet de plusieurs compatibilisants comme l'acrylonitrile/acrylate/styrène (ASA), le butylacrylate de méthacrylate de méthyle (IM), le méthacrylate butadiène styrène (MBS) et le PMMA introduits jusqu'à 5% en masse sur des mélanges de PC/ABS (75/25), tous ces compatibilisants contiennent un groupe carbonyle qui va se dissoudre dans le PC et présentent une affinité soit avec le groupe méthacrylate du PC, soit avec le groupe styrénique de l'ABS. Il a été noté que l'effet des compatibilisants sur les propriétés en traction est à peine perceptible, tandis qu'une légère amélioration des propriétés au choc est mesurée pour 3% de PMMA. L'observation des morphologies a révélé une diminution légère de la taille des nodules pour un taux de 3% en PMMA, de même il a été confirmé que le PMMA stabilise la morphologie et empêche la coalescence des échantillons qui ont subi un recuit à 240°C et que les nodules, après 5 minutes de recuit, sont de taille plus grande en l'absence de PMMA que dans le mélange compatibilisé.

Lim et al. [132] ont étudié l'effet de styrène/n-phényle maléimide/maléique anhydride fonctionnalisé par amine (amine-SPMIMA) dans le mélange de PC/ABS (60/40), ils ont remarqué que les propriétés mécaniques augmentent avec l'augmentation

du taux d'amine-SPMIMA, la résistance au choc présente un maximum à un taux de 3% d'amine-SPMIMA.

Y. Liu et al. [129] ont étudié l'effet des compatibilisant SMA et MBS sur les propriétés des mélanges PC/ABS (80/20), les résultats montrent que la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation du MBS, mais n'a pas d'effet sur la résistance à l'impact. L'addition du SMA à un taux de 20% entraîne une augmentation de la résistance à l'impact, par contre aucune amélioration des propriétés en traction n'a été observée. D'autre part, l'observation par microscopie électronique à balayage a révélé que la dispersion de l'ABS des mélanges compatibilisés par SMA est meilleure par rapport aux mélanges non compatibilisés. L'étude par DSC prouve que le SMA est meilleur par rapport au MBS pour la compatibilisation du mélange de PC/ABS.

Dewi et al. [133] ont étudié l'effet des compatibilisant MBS et PP-g-MAH sur les propriétés des mélanges de PC/ABS, les résultats montrent que les propriétés en traction des mélanges compatibilisés par le MBS est meilleurs par rapport à celles compatibilisés par le PP-g-MAH, par ailleurs la résistance au choc montre une évolution similaire.

J.H. Hong et al. [134] ont étudié l'effet de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) sur les propriétés des mélanges de poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) et polycarbonate, les résultats de DMA montrent que la Tg du mélange de PC/ABS (70/30) diminue avec l'augmentation du PCL et suggèrent la miscibilité de PC et ABS, pour la morphologie la taille des gouttelettes de PC ne change pas avec l'addition de PCL mais réduit la séparation de phase entre le PC et l'ABS. Une augmentation des propriétés mécaniques par l'addition de 0.5 de PCL a été observée. Les résultats rhéologiques des mélanges de PC/ABS à différente fréquence montrent que le module de stockage, le module de perte et la viscosité complexe augmente avec l'augmentation du PCL, et ils sont consistants aux propriétés mécaniques.

Tijon et al. [78] ont étudié l'effet de l'addition du PP-g-MAH et les résines époxy sur les propriétés mécanique et morphologique des mélanges PC/ABS (70/30). En premier lieu, ils ont mélangé 95% en poids d'ABS et 5% de PP-g-AM dans une extrudeuse baxis pour obtenir un mélange désigné ABS(M). Ils ont ensuite préparé par extrusion baxis des mélanges à base de PC comportant des taux d'ABS(M) variant de 10 à 40% et en rajoutant de la résine époxy à différents taux (0,5 ; 1,0 ; 2,0 phr). Ils

ont constaté que l'élongation à la rupture et la résistance au choc sont améliorées avec l'addition de 2 phr d'époxy, d'autre part, l'époxy ne modifie pas la morphologie, mais les interfaces apparaissent de façon moins nette sur les micrographies, pouvant indiquer une meilleure adhésion interfaciale PC/ABS.

H. Duan et al. [135] ont testé deux compatibilisants, styrène acrylonitrile glycidyle méthacrylate (SAG) avec différents taux de glycidyle méthacrylate (1% de GMA et 5% de GMA) et le styrène acrylonitrile greffé à 2% de l'anhydride maléique (SAM). Ils ont remarqué pour les mélanges modifiés par SAG, une légère augmentation de la traction par rapport aux mélanges compatibilisés par le SAM, d'autre part, la résistance à l'impact et la température de fléchissement sous charge HDT sont améliorées par l'addition du SAG, l'étude par MEB a révélé que la morphologie des mélanges de PC/ABS modifié par le SAG est nettement améliorée par rapport à celle modifiée par SAM. Les auteurs ont expliqué ceci par le fait que la réaction entre le groupement carboxylique ou groupement époxy de SAG et le groupement carboxyle du PC est responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques et morphologiques.

Plusieurs chercheurs ont axé leur recherche sur le greffage de l'anhydride maléique sur l'ABS, Carrot et al. [136] ont greffé avec succès l'anhydride maléique sur de l'ABS et le copolymère résultant ABS-g-MAH réagit avec des polymères contenant des groupes terminaux réactifs. Elmaghor et al. [137] ont constaté que le rôle du greffage du MAH est la compatibilisation entre deux segments d'ABS, en effet le greffage des segments styrène/butadiène sert à envelopper les segments de styrène/acrylonitrile, et par conséquent à modérer la répulsion entre les segments polaires de l'ABS et non polaires du PC, voir figure I.8.

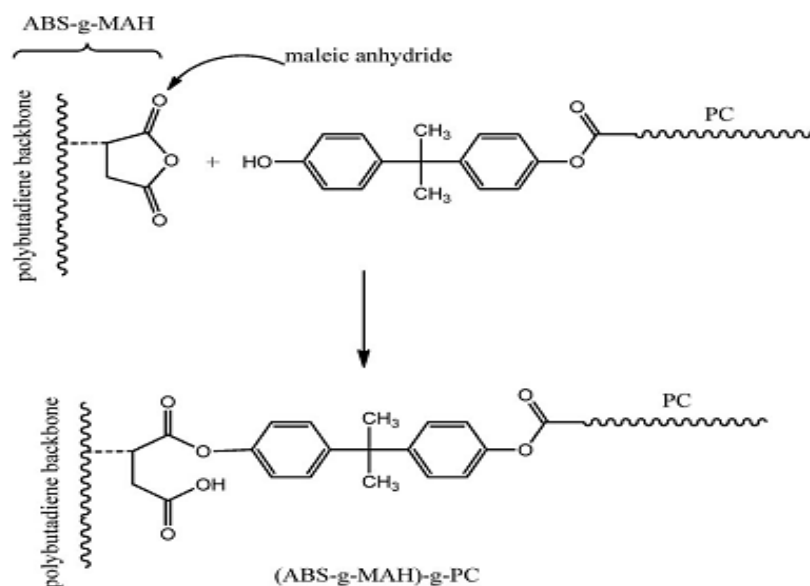


Figure I.8: Réaction entre le groupe anhydride de l'ABS-g-AM et les groupes terminaux OH du PC [138]

Dans ce contexte, S. Balakrishnan et al. [139] ont greffé l'ABS par l'anhydride maléique à des taux de greffage de 1,2 et 3%. Des mélanges de PC/ABS et PC/MABS ont été préparés sur toute l'étendue de composition, ils ont conclu que le taux optimale de l'anhydride maléique pour atteindre une meilleure compatibilité est de 2%, ainsi la résistance à l'impact de PC/MABS est meilleure que celle de PC/ABS. D'après les résultats, la diminution de la transition vitreuse du PC et l'augmentation de celle de l'ABS est une évidence de la bonne compatibilité des mélanges de PC/ABS. Dans un autre travail, S. Balakrishnan et al. [84] ont étudié des mélanges de PC/ABS et PC/MABS sur toute la gamme de composition, ils ont observé que les mélanges de PC/MABS présentent un comportement ductile en traction par contre les mélanges de PC/ABS ont un comportement semi fragile. Les auteurs attribuent cette amélioration à la réaction entre le groupe anhydride de l'ABS-g-MAH et les groupes terminaux OH du PC.

X. Zhang et al. [27] ont synthétisé dans une extrudeuse double vis, de l'ABS-g-MAH avec différents taux de greffage (entre 0 et 2,5% en masse). Ils ont étudié ensuite l'effet du taux de greffage et de la concentration en ABS-g-MAH sur les propriétés mécaniques du mélange ABS/PC, contenant 30% de PC. Les résultats montrent que la résistance à l'impact des mélanges PC/ABS est très basse indiquant une négative déviation entre le PC et L'ABS à cause des faibles interactions interfaciale entre le PC et

l'ABS. Par contre l'addition de 10% du compatibilisant améliore largement la résistance à l'impact, ainsi, ils ont constaté que la résistance à l'impact des mélanges PC/ABS augmente avec l'augmentation du degré de l'anhydride maléique puis diminue pour des taux de greffage supérieurs à 1,74%. Une augmentation du degré de greffage est bénéfique pour une possibilité de réaction d'estérification entre l'anhydride maléique de l'ABS et le groupement OH du polycarbonate. La réaction in situ se déroule pour former un compatibilisant qui agit comme un agent interfacial et augmente l'interaction interfaciale du PC/ABS.

Toutefois il y'a un nombre limité de groupement OH dans le PC et ainsi un degré de l'anhydride maléique convenable suffisant pour réagir avec le groupement OH du PC, l'étude par DSC et SEM montre que l'ABS-g-MAH joue un bon rôle pour améliorer la compatibilité entre l'ABS et le polycarbonate.

De leur côté, A. Farzadfar et al. [140] ont greffé 1.5% de l'anhydride maléique sur l'éthylène vinyle acétate (EVA-g-MAH) et ont testé ce compatibilisant sur les propriétés mécaniques des mélanges de PC/ABS (70/30) à des taux de 2,5 et 10%. Les résultats montrent une augmentation de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la concentration de l'EVA-g-MAH entre 0 et 5%. Par contre l'allongement à la rupture diminue au-delà de 5% du compatibilisant, d'après les auteurs, ceci est attribué aux molécules de l'anhydride maléiques libres dans l'EVA-g-MAH. Aussi, la résistance au choc augmente avec l'augmentation du taux de l'EVA-g-MAH (de 0 à 10%). Les micrographes des mélanges PC/ABS montrent une rupture fragile par contre, les mélanges compatibilisés ont un comportement ductile. Les auteurs ont expliqué l'amélioration des propriétés des mélanges compatibilisés par rapport aux non compatibilisés par la réaction entre l'anhydride maléique greffé à l'EVA et le groupement hydroxyle du PC, voir figure I.9.

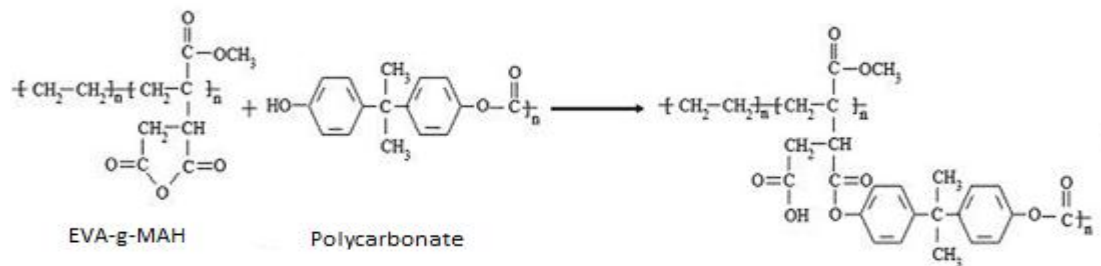


Figure I. 9: Réaction entre le groupe anhydride de l'EVA-g-AM et les groupes terminaux OH du PC [141]

Références Bibliographiques

- [1] V. Thirtha, R. Lehman and T. Nosker . "***Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers*** ", Polymer., 47 (2006), pp 5392-5401.
- [2] A. Woźniak-Braszak, K. Jurga, G. Nowaczyk, M. Dobies, M. Szostak, J. Jurga and S. Jurga. "***Characterization of poly(ethylene 2,6-naphthalate)/polycarbonate blends by DSC, NMR off-resonance and DMTA methods*** ", Eur. Polym. J ., 64 (2015), pp 62-69.
- [3] S. Chandran, A. R.C. Shanks and S. Thomas. "***Polymer Blends***" In: S. Tomas , R. Shanks. "***Nanostructured Polymer Blends*** ", Ed: MPS Limited, India, (2014), pp 1-13
- [4] W. Baker and G.H. Hu, "***Introduction***", In: W. Baker, G.H. Hu, C. Scott. "***Reactive Polymer Blending***", Ed: Hanser, Munich, (2001), pp 1-11.
- [5] Li. Huanmin and X.M Xie. "***Morphology development and superior mechanical properties of PP/PA6/SEBS ternary blends compatibilized by using a highly efficient multi-phase compatibilizer*** ", Polymer., 108 (2017) , pp 1-10.
- [6] L.A. Utraki. "***Polymer Blends***", 11 (2000), pp 1-170, In: Report Rapra Technology, 123 (2000), Ed: ismither rapra.
- [7] L. M. Robeso, "***Polymer Blends: a Comprehensive Review*** ", Ed: Hanser, Munich, (2007), p 459.
- [8] L.A. Utracki. "***Commercial Polymer Blends***", Ed: Chapman-Hall, New York (1998), pp26.
- [9] D.R. Paul and J.W. Barlow. "***Polymer Blends: Introductory and Future Development***", In: «***Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices*** ", Ed: Taylor & Francis Group, New York (1982), pp 1-24.
- [10] S. Ausset. "***Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)***", Thèse de Doctorat, Ecole Doctorales des Sciences Physiques et de L'ingénieur, Bordeaux 1, (2014), pp 22.
- [11] M. Fontanille and Y. Gnanou. "***Structure Moléculaire et Morphologie des Polymères***", In: «***Traité Matériaux non Métalliques*** ", Technique de l'ingénieur., Vol. A 3042, Paris, (2001), pp A 3042.2-3042.28.

- [12] R.W.Dyson. "**Enginnering Polymer** ", Ed: Chapman & Hall, New York (1990), pp 196.
- [13] Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Hlavatà and A. Sikora. "**Polymer Blends** », In: «**Encyclopedia of Polymer Science and Technology** " Ed: John Wiley & Sons, New York (2005), pp 1-59.
- [14] B. I. Chaudhry, E. Hage and L. A. Pessan. "**Effects of Processing Conditions on the Phase Morphology of PC/ABS Polymer Blends** ", J. Appl. Polym. Sci., 67(1998), pp 1605-1613.
- [15] D.W. Jin, K. H. Shon, H. M. Jeong and B. K. Kim. "**Compatibility Enhancement of ABS/Polycarbonate Blends** ", J. Appl. Polym. Sci., 69 (1998), pp 533-542.
- [16] K. Yang, S.H. Lee and J.M. OH. "**Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends** ", Polym. Eng. Sci., 39 (1999), pp 1667-1677.
- [17] U. Nishikaw and S. Iizuka and M.Takahashi. "**X-ray X-ray CT observation of a“mosaic-tiling” structure and a “worm-like” structure in the ternary polymer blends**", Polymer., 54 (2013), pp 6267-6270.
- [18] P. Pötschke and D.R Paul. "**Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends** ", J. Macromol. Sci, Part C: Polym. Rev., 43 (2003), pp 87-141.
- [19] N.C. Liu and H. Huang. "**Type of Reactive Polymers Used in Blending** ", In: W. Baker, G.H. Hu and C.Scott. "**Reactive Polymer Blending** ", Ed: Hanser, Munich, (2001), pp 14-35.
- [20] N. C. Liu and W. E. Baker. "**Reactive polymers for blend compatibilization** ", Adv. Polym. Technol., 11 (1992), pp 249-262.
- [21] Y.h. Ao, K. Tang, N. Xu, H.d. Yang and H.Xuan. "**Compatibilization of PP/SEBS-MAH blends by grafting Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene** ", Polym. Bull., 59 (2007), pp 279-288.
- [22] W.Y. Chiang and G.L. Tzeng. "**Effect of the Compatibilizers on Flame-Retardant Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) Alloy** ", J. Appl. Polym. Sci., 65 (1997), pp 795-805.

- [23] H.F. Guo, H. Packirisamy, S. Mani, R.S. Aronson, C.S. Gvozdic and N.V. Meier and D.J. Meier. "**Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends**", Polymer, 39 (1998), pp 2495-2505.
- [24] D.Wang and X.M. Xie. "**Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization**", Polym. J., 47 (2006), pp 7859-7863.
- [25] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille and R. Jerome. "**Strategies for compatibilization of polymer blends**", Prog. Polym. Sci, 23 (1998), pp 707-757.
- [26] M. Xantos. "**Interfacial agents for multiphase polymersystems: Rcent advance**", Polym. Eng.Sci., 28 (1988), pp 1345-1442.
- [27] X. Zhang , Y. Chen , Y. Zhang , Z. Peng , Y. Zhang and W. Zhou. "**Effects of ABS-g-MAH on mechanical properties and compatibility of ABS/PC alloy**", J. Appl. Polym. Sci., 81(2001), pp 831-836.
- [28] G. Hu, Y. Sun and M. Lambla. "**Devolatilization : A critical sequential operation for in situ compatibilization of immiscible polymer blends by one-step reactive extrusion**", Polym. Eng. Sci., 36 (1996), pp 676-684.
- [29] G.Ang, Y.S. Hu, M. Lambla and H. Kotlar. "**In situ compatibilization for polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends one-step reactive extrusion**". Polymer., 37 (1996), pp 4119-4127.
- [30] M. Xanthos and S. Dagli. "**Compatibilization of polymer blends by reactive processing**", Polym. Eng. Sci., 31 (1991), pp 929-935.
- [31] L. A. Utracki. "**Compatibilization of Polymer Blends**", Can. J. Chem. Eng., 80 (2002), pp 1008-1016.
- [32] J. Li, H. Li, C. Wuc, Y. Ke, D. Wang, Q. Li, L. Zhang and Y. Hua. "**Morphologies, Crystallinity and Dynamic Mechanical Characterizations of Polypropylene/Polystyrene Blends Compatibilized with PP-g-PS Copolymer: Effect of the Side Chain Length**", Eur. Polym. J., 45 (2009), pp 2619-2628.
- [33] A. N. Wilkinson, M. L. Clemens and V. M. Harding, "**The Effects of SEBS-g-Maleic Anhydride Reaction on the Morphology and Properties of Polypropylene/PA6/SEBS Ternary Blends**", Polym. J., 45 (2004), pp 5239-5249.

- [34] C.R. Chiang and F. Chang. "***Polymer Blends of Polyamide-6 and Poly(Phenylene Oxide) Compatibilized by Styrene-co-Glycidyl Methacrylate***", J. Appl. Polym. Sci., 61 (1996), pp 2411-2421.
- [35] S. Al-Malaika and W. Kong. "***Reactive Processing of Polymers: Effect of in Situ Compatibilisation on Characteristics of Blends of Polyethylene Terephthalate and Ethylene-Propylene Rubber***", Polym. J., 46 (2005), pp 209-228.
- [36] Y. Ligang, Y. Jinghua, S. Dean and L. Shifang. "***Effects of SEBS-g-BTAI on the Morphology, Structure and Mechanical Properties of PA6/SEBS Blends***", Eur. Polym. J., 45 (2009), pp 1554-1560.
- [37] Li. Huanmin and X.M. Xie. "***Morphology development and superior mechanical properties of PP/PA6/SEBS ternary blends compatibilized by using a highly efficient multi-phase compatibilizer***", Polymer., 108 (2017), pp 1-10.
- [38] C.H. Ho, C.H. Wang, C.I Lin and Y.D. Lee. "***Synthesis and characterization of TPO-PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends***", Polymer., 49 (2008), pp 3902-3910.
- [39] J.K. Palacios, A. Sangroniz, J. I. Eguiazabal, A. Etxeberria and A. J. Müller. "***Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents***", Eur. Polym. J., 85 (2016), pp 532-552.
- [40] C.L. Zhang, L.F. Feng, X.P. Gu, S. Hoppe and G.H. Hu. "***Efficiency of graft copolymers as compatibilizers for immiscible polymer blends***", Polymer., 48 (2007), pp 5940-5949.
- [41] B.K. Hong and W.H. Jo. "***Effects of molecular weight of SEBS triblock copolymer on the morphology, impact strength, and rheological property of syndiotactic polystyrene/ethylene-propylene rubber blends***", Polymer., 41 (2000), pp 2069-2079.
- [42] J.S. Park, H.C. Kim and W.H. Jo. "***Effect of the molecular structure of graft copolymer on the interfacial behavior between two immiscible homopolymer: A Monte Carlo simulation***", Polym. Bull., 40 (1998), pp 607-612.
- [43] Y.T. Zhu, Z.W. Ma, Y.Q. Li, J.Cui and W. Jiang. "***Monte Carlo simulation of the compatibility of graft copolymer compatibilized two incompatible homopolymer blends: Effect of graft structure***", J. Appl. Polym. Sci., 105 (2007), pp 1591-1596.

- [44] M.F. Díaz, S.E. Barbosa and N.J. Capiati. "**Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior** ", Polymer., 48 (2007), pp 1058-1065.
- [45] S.A. Madbouly and J.U. Otaigbe. "**Broadband dielectric spectroscopy of nanostructured maleated polypropylene/polycarbonate blends prepared by In Situ polymerization and compatibilization** ", Polym. J., 48 (2007), pp 4097-4107.
- [46] R. Krache. " **Etude des propriétés thermiques, mécaniques, rhéologiques et morphologiques des mélanges de polyoléfines/PA, avec et sans Agents compatibilisant** ", Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, (2004), pp 153.
- [47] G. Groeninckx, C. Harrats and S. Thomas. "**Reactive blending with immiscible functional polymers: molecular, morphological and interfacial aspects** ", In: W. Baker, G. H. Hu and C. Scott. " **Reactive Polymer Blending** ", Ed: Hanser, Munich, (2001), pp 44-79.
- [48] A. Alkhuder. "**Structuration des mélanges ABS/PC en vue du recyclage des DEEE** ", Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Metiers, Paris, (2014).
- [49] Z.Y. Tan, X.F. Xu, S.L. Sun, C. Zhou, Y.H. Ao and H.X. Zhang. "**Influence of Rubber Content in ABS in Wide Range on the Mechanical Properties and Morphology of PC/ABS Blends With Different Composition**", Polym. Eng. Sci., 46 (2006), pp 1476-1484.
- [50] E. Feyz, Y. Jahani, M. Esfandeh, M. Ghafelehbashi, and S.H. Jafari. " **Study of the viscoelastic properties of PC/ABS blend containing triphenyl phosphate and nanoclay and Its correlation with morphology** ", J. Appl. Polym. Sci., 118 (2010), 1796-1804.
- [51] M. Rafizadeh, J. Morshedien, I. Ghasemi and A. Bolouri. "**Experimental relationship for impact strength of PC/ABS blend based on the Taguchi method** ", Iran. Polym. J., 14 (2005), pp 881-889
- [52] J.S.Wu, S.C.Shen and F.C.Chang. "**Effect of rubber content in acrylonitrile butadiene styrene and additional rubber on the polymer blend of polycarbonate and acrylonitrile butadiene styrene** ", polym. J., 26 (1994), pp 33-42.

- [53] I. Nigam, D. Nigam and G. N. Mathur. "***Effect of rubber content of ABS on properties of PC/ABS blends. I. rheological, mechanical, and thermal properties***", Polym-Plast. Technol. Eng., 44 (2005), pp 815-832.
- [54] Y. Guotao, W. Xiaodong and W. Dezhen. "***Development of light weight thermoplastic composites based on polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer alloys and recycled carbon fiber: preparation, morphology, and properties***", J. Appl. Polym. Sci., 129 (2013), pp 3502-3511.
- [55] M.M Raj. "***Studies on mechanical properties of PC/ABS blends***". Int. J. Applied Sci. Eng. Res., 3 (2014).
- [56] J.H. Hong, Y.T. Sung, K.H. Song, W.N. Kim, B.I. Kang, S. L. Kim and C.H. Lee. "***Morphology and dynamic mechanical properties of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)/polycarbonate/claynanocomposites prepared by melt mixing***", Compos. Interfaces., 14 (2007), pp 519-532.
- [57] B.B. Zhang, Y. Chen, F. Wang and R.Y. Hong. "***Surface modification of carbon black for the reinforcement of polycarbonate/acrylonitrile–butadiene-styrene blends***", Appl. Surf. Sci., 351 (2015), pp 280-288.
- [58] Z.N. Yin and T.J.Wang. "***Deformation of PC/ABS alloys at elevated temperatures and high strain rates***", Mater. Sci. Eng: Part: A., 494 (2008), pp 304-313.
- [59] T. Seelig and E.V. Giessen. "***Localized plastic deformation in ternary polymer blends***", Int. J. Solids. Struct., 39 (2002), pp 3505-3522.
- [60] M.T. Pastorini, R. Célia and R. Nunes. "***Rheological characterization of ABS, PC, and their blends through the interpretation of torque rheometer data***", Polym-Plast, Technol, Eng., 41 (2002), pp 161-169.
- [61] R. Krache and I. Debbah. "***Some mechanical and thermal properties of PC/ABS***", Mater. Sci. Applic., 2 (2011), pp 404-410.
- [62] V. Ramesh, B. Manoranjan, S. Mohanty and S.K. Nayak. "***Recycling of engineering plastics from waste electrical and electronic equipments: Influence of virgin polycarbonate and impact modifier on the final performance of blends***", Waste Manage. Res., 32 (2014), pp 379-388.

- [63] H. J. Choi, S. H. Park, J. K. Kim and J. I. Jun. "***Effects of acrylonitrile content on PC/ABS alloy systems with a flame retardant*** ", J. Appl. Polym. Sci., 75(2000), pp 417-423.
- [64] J.I. Sohn, S. T. Lim, S. H. Park, H. J. Choi and M. S. Jhon. "***Effect of a reactive-type flame retardant on rheological and mechanical properties of PC/ABS blends*** ", J. Mater. Sci., 38 (2003), pp 1485-1491.
- [65] B.S. Lombardo, H. Keskkula and D.R. Paul. "***Influence of ABS type on morphology and mechanical properties of PC/ABS blends*** ". J. Appl. Polym. Sci., 54(1994), pp 1697-1720.
- [66] J.H. Chun, K.S. Maeng and K.S. Suh. "***Miscibility and synergistic effect of impact strength in polycarbonate/ABS blends*** ", J. Mater. Sci., 26 (1991), pp 5347-5352.
- [67] M. Carrega, J.F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J.M. Haudin, C. Houdert, J.P. Machon, J.P. Queslel, B. Seguela, G. Villoutreix and R. Wirth, "***Matériaux industriels: Matériaux polymères*** ", Ed: Dunod, (2000).
- [68] R. Greco and M. Iavarone. "***Influence of low molecular weight ABS species on properties of PC/ABS systems*** ". Polym. Eng. Sci., 40(2000), pp 1701-1715
- [69] J.D. Keitz, J.W. Barlow and D.R. Paul. "***Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers*** ", J. Appl. Polym. Sci., 29 (1984), pp 3131-3145.
- [70] W.N. Kim, C.M. Burns. "***Phase behavior of blends of Polycarbonate with partially miscible polymers*** ", J. Appl. Polym. Sci., 41(1990), pp 1575-1593.
- [71] O. Santana, M.L. MasPOCH and A. Martinez. "***Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: miscibility and interfacial adhesion*** ". Polym. Bull., 41 (1998), pp 721-728.
- [72] M.I. Triantou and P.A. Tarantili. "***Studies on morphology and thermomechanical performance of ABS/PC/organoclay hybrids*** ", Polym. Compos., 35 (2014), pp 1395-1407.
- [73] G. M. Hanafy, S. A. Madbouly, T. Ougizaw and T. Inoue. "***Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends*** ", Polymer., 45 (2004), pp 6879-6887.

- [74] J. Kolarik, F. Lednický and M. Pegoraro. "**Blends of polycarbonate with poly(styrene-co-acrylonitrile): miscibility, interfacial adhesion, tensile properties, and phase structure**", Polym. Networks. Blends., 3 (1993), pp 147-154.
- [75] R. Greco, M.F. Astarita, L. Dong and A. Sorrentino. "**Polycarbonate/ ABS blends : processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior**", Adv. Polym. Tech, 13(1994), pp 259-274.
- [76] W. Kim and C. Burn. "**Thermal behavior, morphology, and some melt properties of blends of polycarbonate with poly (styrene-co-acrylonitrile) and poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)**", Polym. Eng. Sci., 28 (1988), pp 1115-1125.
- [77] T.A. Callaghan, K. Takakuwa and D.R. Paul. "**Polycarbonate-SAN copolymer interaction**", Polymer, 34 (1993), pp 3796-3808.
- [78] S.C. Tjong and Y.Z. Meng. "**Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends**", Eur. Polym. J., 36 (2000), pp 123-129.
- [79] M.J. Guest and J.H. Daily. "**The use of glass transition data for characterizing polycarbonate based blends**", Eur. Polym. J., 25 (1989), 985-988.
- [80] V. Janarthanan, R.S. Stein, P.D. Garrett. "**Effects of oligomers and acrylonitrile content on the interfacial adhesion between PC and SAN**", J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 31 (1993), pp 1995-2001.
- [81] P. Marchese, A. Celli, M. Fiorini and M. Gabaldi "**Effects of annealing on crystallinity and phase behaviour of PET/PCblock copolymers**", Eur. Polym. J., 39 (2003), 1081-1089.
- [82] N. Cameron, J.M.G. Cowie, R. Ferguson, J.L. Gómez, Ribelles and J. Más Estellés. "**Transition from miscibility to immiscibility in blend of poly(methyl methacrylate) and styrene-acrylonitrile copolymers with varying copolymer composition: DSC study**", Eur. Polym. J., 38 (2002), pp 597-605.
- [83] R. Balart, J. López, D. García and M. Dolores Salvador. "**Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends**", Eur. Polym. J., 41(2005), pp 2150-2160.

- [84] S. Balakrishnan, N.R. Neelakantan, D.N.Saheb and J.P. Jog. "***Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS***", Polymer., 39 (1998), pp 5765-5771.
- [85] J.P.F. Inberg and R.J. Gaymans. "***Co-continuous polycarbonate/ABS blends***", Polymer., 43 (2002), 2425-2434.
- [86] S. Namhata, M.J. Guest and L.M. Aerts. "***Blend morphology development during melt flow: correlation of a model concept based on dynamic phase volume with practical observations***", J. Appl. Polym. Sci., 71 (1999), pp 311-318.
- [87] G. Wildes, H. Keskkula and D.R. Paul. "***Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration***", Polymer, 40 (1999), pp 7089-7107.
- [88] J.S. Wu, S.C. Shen and F.C. Chang. "***Effect of polycarbonate molecular weight on polymer blends of polycarbonate and ABS***". J. Appl. Polym. Sci., 50 (1993), pp 1379-1389.
- [89] M.P. Lee, A. Hiltner and E. Baer. "***Formation and break-up of a bead-and-string structure during injection moulding of a polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blend***". Polymer., 33 (1992), pp 675-684.
- [90] K. Yang, S.H. Lee and J.M. Oh. "***Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene blends***", Polym. Eng. Sci., 39 (1999), pp 1661-1677.
- [91] B. Hausnerová, T. Kitano, V. Kuthanová and P. Sáha. "***Influence of Geometrical Parameters of Screw Melt Mixing on Visco-Elastic Properties of PC/ABS Blends***". J. Appl. Polym. Sci., 117 (2010), pp 2847-2853.
- [92] W.Y. Chiang and G.L. Tzeng. "***Effect of the compatibilizers on flame retardant PC/ABS alloys***", J. Appl. Polym. Sci., 65 (1996), pp 795-805.
- [93] J. J. Herples and L. Mascia. "***Effects of styrene acrylonitrile/butadiene ratio on the toughness of polycarbonate/ABS blends***", Eur. Polym. J., 26 (1990), pp 997-1003.
- [94] S. Bärwinkel, A. Seidel, S. Hobeika, R. Hufen, M. Mörland and V. Altstädt. "***Morphology Formation in PC/ABS Blends during Thermal Processing and the Effect of the Viscosity Ratio of Blend Partners***", Materials., 9 (2016), 659-677.

- [95] N. Samakrut, S. Krailas and A. Rimdusit. "**Characterization of Short Glass Fiber-Reinforced PC/ABS Blends** ", J. Metals. Mater. Minerals., 18 (2008), pp 207-211.
- [96] R. Greco and A. Sorrentino, **Polycarbonate ABS Blends-A Literature-Review**. Adv. Polym. Tech., 13 (1994), pp 249-258.
- [97] E. Kuram, B. Ozcelik, F. Yilmaz, G. Timur and Z.M. Sahin. "**The Effect of Recycling Number on the Mechanical, Chemical, Thermal, and Rheological Properties of PBT/PC/ABS Ternary Blends: With and Without Glass-Fiber** ", polym. Compos., 35 (2014), 2074-2084.
- [98] H. Suarez, J.W. Barlow and D.R. Paul. "**Mechanical properties of ABS/Polycarbonate blends** ", J. Appl. Polym. Sci., 29 (1984), pp 3253-3259.
- [99] A.C.Y. Wong. "**Polycarbonate effects on selected mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene (PC/ABS) binary blending systems**" Polym. Plast. Technol. Eng., 42 (2003), 171-180.
- [100] W.Y. Chiang and D.S. Hwang. "**Properties of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene** ", Polym. Eng. Sci., 27 (1987), pp 632-639.
- [101] M. M. K. Khan, R. F. Liang, R. K. Gupta and S. Agarwal. "**Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends** ", Korea. Aust. Rheol. J., 17 (2005), pp 1-7.
- [102] A. Hassan and W.Y. Jwu. "**Mechanical properties of high impact ABS/PC blends effect of blend ratio** ", Symposium Polimer Kebangsaan Ke-V65 (2005), pp 65-76.
- [103] B. Zhao, Q. Wang, G. Hu, B. Wang, Y. Li, J. Song, Z. Wang and Q. Li. "**Effect of methyl methacrylate graft acrylonitrile-butadiene-styrene on morphology and properties of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene blend** ", J. Macromol. Sci, Part B: Phys., 51 (2012), pp 2276-2283.
- [104] H. Wang, Y. Zhang, Z. Huang, H. Gao, Y. Zhang, X. Gao and H. Zhou. "**Experimental and modeling study of the compressive behavior of PC/ABS at low, moderate and high strain rates** ", Polym. Test., 56 (2016), pp 115-123.
- [105] H. J. Choi, S. H. Park, J. K. Kim and J. I. Jun. "**Effects of acrylonitrile content on PC/ABS alloy systems with a flame retardant** ", J. Appl. Polym. Sci., 75 (2000), pp 417-423.
- [106] T. Kurauchi and T. Ohta. "**Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN** ", J. Mater. Sci., 19 (1984), pp 1699-1709.

- [107] H.T. Pham, C.L. Weckle and J.M. Ceraso. "**Rheology enhancement in PC/ABS blends** ", Adv. Mater., 23 (2000), pp 1881-1885.
- [108] M.P. Bertin, G. Marin and J.P. Montfort. "**Viscoelastic properties of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers in the molten state** ", Polym. Eng. Sci., 35 (1995), pp 1394-1406.
- [110] T.S. Ellis. "**Recycling of polymer blends and mixture**" In: D.R. Paul and C.B. Bucknall. **Polymers blends**, Volume 2: **Performance**,. Ed: John Wiley and Son, Inc, New York, (2000).
- [111] H. Larsson and H. Bertilsson. "**Upgrading of recycled ABS: blends with polycarbonate, Polymer Recycling** ", 1 (1995), 243-248.
- [112] S.V. Levchik and E.D. Weil. "**Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends** ", J. Fire. Sci., 24 (2006), pp 137-151.
- [113] X. Liu and H. Bertilsson. "**Recycling of ABS and ABS/PC blends** ", J. Appl. Polym. Sci., 74 (1999), pp 510-515.
- [114] J. Rybníček, R. Lach, M. Lapčíková, J. Steidel, Z. Krulis, W. Grellmann, and M. Slouf. "**Increasing recyclability of PC, ABS and PMMA: morphology and fracture behaviour of binary and ternary blends** ", J. Appl. Polym. Sci., 109 (2008), pp 3210-3223.
- [115] B. Majumdar and D.R. Paul. "**Reactive compatibilisation**", In: D.R. Paul, C.B. Bucknall. **Polymers blends**, Volume 1: **Formulation**, Ed: John Wiley and Son, Inc, New York, (2000).
- [116] J.C. Lim and J.K. Park. "**Weld-Line Characteristics of Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends. I. Effect of the Processing Temperature**, J. Appl. Polym. Sci., 95 (2005), pp 689-699.
- [117] D.R. Paul and J.W. Barlow. "**Polymer blends** ". Sci. Macromol. Chem., 18 (1980), pp 109-168.
- [118] Y. Quan, M.S. Yang and Q. Yan. "**Studies on flame retardant PC/ABS multiple element alloy** ", Chinese. J. Polym. Sci., 19 (2001), pp 183-187.

- [119] V. Kuthanová, B. Hausnerová, T. Kitano, M. Lapčívá and P. Sáha. "**Linear viscoelastic and morphological description of multiphase systems affected by processing parameters**". J. Appl. Polym. Sci. 119 (2011), pp 989-999.
- [120] J.I. Eguiazábal and J. Nazábal. "**Reprocessing polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: Influence on physical properties**". Polym. Eng. Sci., 30 (1990), pp 527-531.
- [121] M. Lee, H.C. Kao, C.C. Chiang and D.T. Su. "**Degradation During Blending of ABS/PC and Its Impact Strength Variation**". In: A.M. Kohudic, K. Finlayson. Advances in Polymer Blends and Alloys Technology., Volume: 2, (1989), pp 25-34.
- [122] T. W. Cheng, H. Keskkula and D. R. Paul. "**Effect of melt annealing on the morphology and properties of polycarbonate blend**", J. Appl. Polym. Sci., 45 (1992), pp 1245-1263.
- [123] K. Yang, S.H. Lee and J.M. Oh, "**Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends**", Polym. Eng. Sci., 39(1999), pp 1667-1677.
- [124] W. H. Jung, Y. S. Choi, J. M. Moon, N. Tortorrel, C.L. Beatty and J. O. Lee. "**Reactive processing of recycled polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene**", Environ. Sci. Technol., 43 (2009), pp 2563-2568.
- [125] M.M.K. Khan, C.J. Hilado, S. Agarwal and R.K. Gupta. "**Flammability properties of virgin and recycled polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) recovered from end-of-life electronics**", J. polym. Environ., 15 (2007), pp188-194.
- [126] P.A. Tarantili, A.N. Mitsakaki and M.A. Petoussi. "**Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)**". Polym. Degrad. Stab., 95 (2010), pp 405-410.
- [127] C.G. Cho, T.H. Park and Y.S. Kim. "**Interfacial enrichment of a compatibilizing graft copolymer in a partially miscible polymer blend**". Polymer, 38(1997), pp 4687-4696.
- [128] G.S. Wildes, T. Harada, H. Keskkula, D.R. Paul, V. Janarthanan and A.R. Padwa. "**Synthesis and characterization of an amine-functional SAN for the compatibilization of PC/ABS blends**", Polymer., 40 (1999), pp 3069-3082.

- [129] Y. Liu, H. Li, X. Ding, J. Zhu, L. Zhang and W. Pan, R. Cai. **"Effect of the compatibilizers on polycarbonate (PC) /acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blend "**, American. J. Mater. Res., 1(2014), pp 48-52.
- [130] K.J. Choi, G.H. Lee, S.J. Ahn, K.H. Shon, I. Kim and H.M. Jeong. **"Compatibilizing effect of poly(methacrylate de methyl) in polycarbonate/acrylonitrile-co- butadiene-co-styrene) "**, J. Appl. Polym. Sci., 59 (1996), pp 557-560.
- [131] M. Tasdemir. **"Properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-styrene block copolymer "**. J. Appl. Polym. Sci., 93 (2004), pp 2521-2527.
- [132] J.C. Lim, K.Y. Cho and J.K. Park. **"Weld line characteristics of PC/ABS blend II: effect of reactive compatibilizer "**. J. Appl. Polym. Sci., 108 (2008), pp 3632-3643.
- [133] I.R. Dewi, I.N. Indrajati and D.W. Nurhajati. **"Effect of compatibilizer on the mechanical and morphological properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends "**, Mater. Sci. Eng., 432 (2018).
- [134] J.H. Hong, K.H. Song, H.G. Lee, M.S. Han, Y.H. Kim and W.N. Kim. **"Morphological, mechanical and rheological properties of poly(acrylonitrile butadiene styrene/polycarbonate/poly(ϵ -caprolactone) ternary blends"**, Macromol. Res, 15 (2007), pp 520-526.
- [135] H. Duan, M.Q. Xin, K.Y. Kim and J.J. Tang. **" The Role of Compatibilizers on the Properties of PC/ABS Alloy"**, J. Mater. Sci. Chem. Eng., 5 (2017), pp 21-30.
- [136] C. Carrot, M. Jaziri, J. Guillet, J.F. May. **Grafting of maleic anhydride on ABS in the molten state** Plast. Rubb. Process. Appl. 14 (1990), 245-249.
- [137] F. Elmaghor, L. Zhang and R. Fa, H. Li. **"Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS "**, Polymer., 45 (2004), pp 6719-6724.
- [138] M.I. Triantou, E.M. Chatzigiannakis, P.A. Tarantili and A.G. Andreopoulos. **"Compatibilization Mechanism and Property Improvement of Immiscible Engineering Plastic Blends "**, Macromol. Symp. 81-882013, 331-332.
- [139] S. Balakrishnan, N. R. Neelakantan and S. N. Jaisankar. **"Effect of Functionality Levels and Compatibility of Polycarbonate Blends with Maleic Anhydride Grafted ABS "**, J. Appl. Polym. Sci., 74 (1999), pp 2102-2110.

[140] A. Farzadfar and S. NouriKhorasani. "***Effect of EVA-g-MAH on mechanical properties of PC/ABS blends***", Polym. Plast. Technol. Eng. 51 (2012),1424-1426.

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

Cette partie a pour objectif de présenter les différents matériaux polymériques utilisés pour l'élaboration des mélanges de PC/ABS sans et avec l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH, de décrire le procédé de mise en œuvre pour la réalisation de nos mélanges, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude pour examiner les propriétés des mélanges PC/ABS.

II.1. Matériaux Utilisés

II.1.1. Le Polycarbonate PC

Le polycarbonate est un thermoplastique amorphe, largement utilisé dans de nombreux domaines d'application, du fait de ses diverses propriétés telles que sa dureté, sa transparence, sa stabilité thermique et sa résistance à l'impact. Il existe deux types de polycarbonate PC, les aliphatiques et les aromatiques. Pratiquement, les polycarbonates les plus communs sont des dérivés du bisphénol A [1-3]. Il est découvert par Herman Schnell de Bayer sous le nom Makrolon à 1953, ensuite par Daniel Fox de Général Electric sous le nom Lexan [1].

Le PC est obtenu soit par polycondensation du bisphénol A et du phosgène, soit par transestérification entre le bisphénol A et le carbonate de diphenyle [4,5]. Sa formule chimique est la suivante (figure II.1):

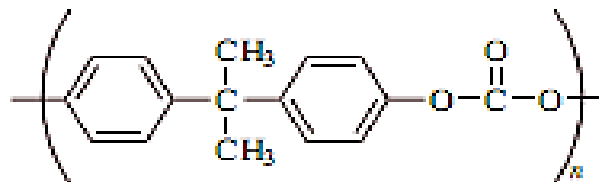


Figure II.1 : Formule chimique du polycarbonate (PC) [1]

Le polycarbonate utilisé dans notre étude est un produit commercialisé sous la référence TARFLON_IV9000, fournit par le groupe Idemitsu (Japan).

Les caractéristiques données sur les fiches techniques du polycarbonate sont regroupées sur le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques du polycarbonate [6]

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Masse volumique	ISO1138	g/cm ³	1.2
MFI (300°C, 1.2 Kg)	ISO 1133	g/10 min	19
Résistance à la rupture	ISO527	MPa	65
Module d'Young	ISO 527	MPa	2000
Allongement à la rupture	ISO 527	%	95
Résistance au choc Entaillé	ISO179	KJ/m ²	70

II.1.2. L'Acrylonitrile Butadiène Styrène ABS

L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) est un thermoplastique amorphe disponible depuis 1950, c'est un copolymère largement utilisé à cause de la diversité de leurs grades ainsi de leur facilité de transformation. Il est synthétisé par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile et du polybutadiène, Il est composé de deux phases: un copolymère d'acrylonitrile/styrène (SAN), qui constitue la matrice, et une phase d'élastomère discontinue, constituée de nodules de polybutadiène (PB) greffés par styrène/acrylonitrile (SAN)(figure II.2), en effet le greffage du SAN sur le PB assurent une bonne compatibilité avec la matrice et lui confèrent de bonnes propriétés. Une large gamme de produits peut être formulée à partir de la combinaison de ces trois composée [7], l'acrylonitrile contribue à la résistance à la chaleur, à la dureté et à la résistance aux produits chimiques, le styrène offre la bonne faculté à la transformation, la rigidité, tandis que le butadiène contribue à la ténacité et à la résistance aux chocs [8, 9].

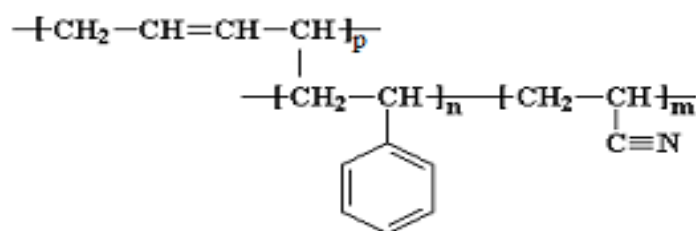


Figure II.2 : Formule chimique de l'Acrylonitrile-butadiène-styrène

Dans notre étude, deux grades d'ABS de différents taux en SAN et PB ont été utilisés, le premier ABS1 utilisé pour la préparation des mélanges de PC/ABS à différentes compositions sans et avec agent compatibilisant, il est de grade Magnum 3525 fourni par STYRON compagnie (USA) blanc et sans additifs, le deuxième ABS2 est utilisé dans le chapitre IV pour la préparation des mélanges à base de PC/ABS2 à une composition de 70/30 sans et avec agent compatibilisant, de grade Porene GA 800 fourni par IRPC d'une couleur grise. Les propriétés de chaque polymère sont récapitulées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Caractéristiques des deux types d'ABS utilisés [10]

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur	
			ABS1	ABS2
Masse volumique	ISO1138	g/cm ³	1.05	2
MFI(300°C, 1.2 Kg)	ISO1133	g/10 min	11	20
Résistance à la rupture	ISO527	MPa	43	53
Module d'Young	ISO527	MPa	2200	2400
Allongement à la rupture	ISO527	%	95	20
Résistance au choc Entaillé	ISO179	KJ/m ²	17	27

II.1.3.L'Agent Compatibilisant: SEBS-g-MAH

L'agent comptabilisant utilisé dans cette étude est un caoutchouc, thermoplastique qui est un copolymère à trois blocs le poly (Styrène- Ethylène –Butylène- Styrène) S-EB-S greffé par environ 2% en poids d'anhydride maléique, le pourcentage de la phase de polystyrène

dans le polymère est environ 29 % en poids. Il est fourni par Shell sous le nom Kraton FG1901X. Il possède une densité de 0.919 g/cm³ et un indice de fluidité de 3.2 g/10 min.

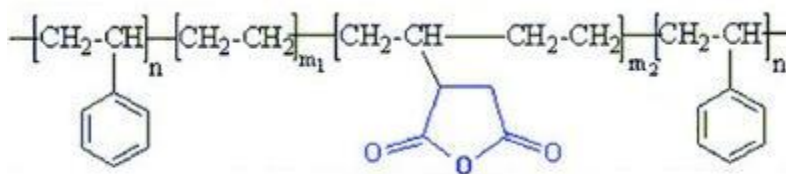


Figure II.3: Formule chimique de SEBS-g-MAH

II.2. Elaboration des Mélanges

Avant le mélangeage à l'état fondu, Le séchage du polycarbonate, et des autres types d'acrylonitrile butadiène styrène mises en œuvre, est indispensable afin d'éliminer toutes traces d'humidité.

Le PC et l'ABS, ont été séchés sous vide pendant 12 heures à 100 °C et 4 h à 80 °C, respectivement. Des mélanges de PC/ABS à diverses compositions (0, 20, 40, 50, 60, 80 et 100 % en masse) ont été préparés sans agent compatibilisant, ces derniers ont été désignés sous les noms ABS, PC20, PC40, PC50, PC60, PC80 et PC respectivement (voir tableau II.3). Les mêmes compositions, mais avec 1,3 et 5% en poids de l'agent compatibilisant (SEBS-g-MAH) ont été préparés, avaient la même désignation mais avec les terminaisons S1, S3 et S5 respectivement.

Le PC et l'ABS sont préalablement mélangés à l'état solide puis introduits dans une extrudeuse baxis co-rotative de type Collin ZK25 (Allemagne) ayant un diamètre et un rapport L/D égale à 25 mm et 30 respectivement, à une température de 250°C, et à une vitesse de rotation de 100 tr / min.

A la sortie de la vis, le mélange de polymères passe à travers une filière, qui permet d'extruder un jonc cylindrique d'un diamètre moyen en sortie de vis. Les joncs extrudés passent dans un bain d'eau à la sortie de l'extrudeuse et sont découpés en continu à l'aide d'un granulateur pour obtenir les granulés.

Autres séries de mélanges de PC/ABS ont été préparés, à savoir les mélanges à base de PC/ABS1 et PC/ABS2, pour cela une composition de PC/ABS (70/30 % en masse) a été réalisé sans et avec 1, 3 et 5% de compatibilisant par extrusion dans les mêmes conditions.

Tableau II.3 : Formulations des mélanges étudiées

PC/ABS	Sans Compatibilisant		Avec Compatibilisant		
			1%	3%	5%
100/0	PC	-	-	-	-
80/20	PC80		PC80S1	PC80S3	PC80S5
60/40	PC60		PC60S1	PC60S3	PC60S5
50/50	PC50		PC50S1	PC50S3	PC50S5
40/60	PC40		PC40S1	PC40S3	PC40S5
20/80	PC20		PC20S1	PC20S3	PC20S5
0 /100	ABS		-	-	-

II.3. Préparation des Eprouvettes

Après étuvage des différents extrudats obtenus à une température de 80°C pendant au moins 2 heures, des éprouvette destinées aux différents essais ont été réalisés par moulage par injection dans une machine de type Battenfeld BA-230E (Autriche), ayant un diamètre et un rapport L/D égale à 18 mm et 17.8 respectivement, la température de la vis est fixée à 250°C, et la température de moule est de 60°C. La pression est adaptée afin d'assurer le meilleur remplissage possible du moule, pour obtenir des éprouvettes de traction sous la norme ASTM D638 (type IV, épaisseur 1,84 mm) et des éprouvettes de résistance à l'impact selon la norme ASTM D256(épaisseur 3,1 mm).

II.4. Méthodes de caractérisation

II.4.1. Caractérisations mécaniques

II.4.1. Essai de Traction

Les propriétés en traction (le module de Young, contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture), ont été mesurées à l'aide d'une machine de traction de type Instron 4301 (USA) à une vitesse de 10 mm/min sur des éprouvettes haltères de type IV et selon la norme ASTM D638. La machine de traction est couplée à un micro-ordinateur, qui permet d'obtenir les

valeurs des propriétés à la rupture de chaque éprouvette. Les résultats présentés sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais.

II.4.2. Essai de Choc

Des tests d'impact Izod entaillé ont été effectués sur des échantillons injectés selon la norme ASTM D256 (épaisseur 3,1 mm) en utilisant un appareil Zwick (Allemagne) à 25 °C, l'entaille d'une profondeur 2,54 mm et un rayon 0,25 mm a été usiné après le moulage par injection. Un minimum de cinq échantillons d'impact ont été testés pour chaque valeur.

L'énergie de fracture ou résilience IZOD sur barreau entaillé est calculée selon l'équation suivante :

$$a_K = A_K / e \cdot (L - p) \quad (\text{Eq.II-1})$$

A_K étant l'énergie cinétique en Joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact.

L , e et p sont, respectivement, la largeur, l'épaisseur de l'éprouvette et la profondeur de l'entaille (en millimètre).

II.5. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique permet de suivre l'évolution des modules élastiques E' et visqueux E'' des mélanges en fonction de la température à l'état solide, ainsi que l'évolution du facteur de perte lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale.

L'analyse mécanique dynamique a été réalisée à l'aide d'un appareil DMA Q-800 TA du type TA instruments. Des échantillons de type rectangulaire ayant 18 x 6 x 2 mm³ de dimensions ont été découpés à partir des éprouvettes de traction, les essais ont été effectués en mode traction-compression. Les essais ont été effectués à une fréquence de 1Hz et avec une vitesse de chauffe de 4°C/min et sur un domaine de températures allant de 40 à 180°C. Les essais ont été réalisés sous atmosphère d'azote.

II.6. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une méthode largement utilisée pour la caractérisation thermique des polymères. La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement. L'analyse différentielle a été effectuée sur un calorimètre TA Q200. Une rampe en température de 10°C est appliquée entre 25 et 200 °C.

II.7. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps, elle permet de caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux.

Nos essais ont été réalisés sur un appareil TA instrument de type TGA-Q500, sous atmosphère inerte (azote) entre 50 et 800°C et à une vitesse de 10 °C/min.

L'analyse permet ainsi de tracer les thermogrammes des variations de la perte de masse (TG) et de la dérivée de la perte de masse (DTG) en fonction de la température, et à partir de ces courbes nous pouvons déterminer le taux de résidus et la température de début de dégradation, correspondant à une perte de masse de 5% de l'échantillon, la température de fin de décomposition correspondant à une perte de masse de 95% de l'échantillon et la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale (T_{dmax}),

II.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La caractérisation morphologique des mélanges élaborés à différentes compositions, a été réalisée grâce à un Microscope Électronique à Balayage (MEB): Hitachi 2100, opéré à 15v. Avant toute observation, Les échantillons ont été cryofracturés dans de l'azote liquide afin d'éviter toutes déformations plastiques et altérations de la morphologie. La morphologie a été observée après métallisation à l'or pour rendre le matériau plus conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur le matériau.

II.9. Rhéologiques en Mode Dynamique

Le principe de la rhéologie en mode dynamique consiste à imposer à un échantillon une déformation de cisaillement dont l'amplitude varie de façon oscillatoire sinusoïdale (de pulsation ω et d'amplitude (γ_0)):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (\text{Eq. II-2})$$

La mesure du couple par le rhéomètre permet de remonter à la contrainte résultante oscillatoire :

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{Eq. II-3})$$

où δ est le déphasage entre la sollicitation et la réponse du matériau. Lorsque $\delta = 0$, le matériau est purement élastique; lorsque $\delta = \pi/2$, le matériau est purement visqueux et

lorsque le déphasage est compris entre ces deux valeurs, le matériau a un comportement viscoélastique.

En utilisant le formalisme des nombres complexes, la déformation et la contrainte sinusoïdale s'écrivent :

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Eq. II-4})$$

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i[\omega t + \delta]} \quad (\text{Eq. II-5})$$

et le module complexe : $G^* = \tau/\gamma$ est décomposé en une partie réelle G' (module de conservation) et une partie imaginaire G'' (module de perte).

Le module de cisaillement G^* est relié à la viscosité complexe η^* par la relation:

$$\eta^* = G^*/(i\omega) = \eta' - i\eta'' \quad (\text{Eq. II-6})$$

De même, on définit le facteur de perte de la façon suivante:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (\text{Eq. II-7})$$

Les propriétés rhéologiques des mélanges de PC/ABS ont été réalisées en régime dynamique avec un rhéomètre ARG2 (TA Instruments) utilisant une géométrie de type «plaques parallèles», en mode oscillatoire avec un diamètre de plateaux de 25 mm. Des expériences de balayage ont été effectuées à l'état fondu à 250°C et dans une gamme de 628 rad/s à 0,00628 rad/s et à une déformation de 1% pour toutes les compositions pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

Références bibliographiques

- [1] P. moulinié, "**Polycarbonates**", In: O. olabisi and K. dewale, " **handbook of thermoplastics**, " Ed :OLABISI, (2016), p348-356.
- [2] M. Carrega, J.F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J.M. Haudin, C. Houdert, J.P. Machon, J.P. Queslel, B. Seguela, G. Villoutreix and R. Wirth, "**Matériaux industriels: Matériaux polymères** ", Ed: Dunod, (2000).
- [3] H.T. Pham, S. Munjal, C.P. Bosnyak, "**Polycarbonates**", In: O. olabisi and K. dewale, " **handbook of thermoplastics**, " Ed :OLABISI, (1997), p 609-631.
- [4] J.M. Dumont, "**Polycarbonates**", In: Plastiques et Composites, Techniques de l'ingénieur., (2007), AM3 381.
- [5] H.T. Pham, C.L. Weckle and J.M. Ceraso. "**Rheology enhancement in PC/ABS blends** ", Adv. Mater., 23 (2000), pp 1881-1885.
- [6] Fiche technique de polycarbonate " www.idmitsu.com"
- [7] J.T. Winowlin, A. Alvudeen, N. Venkateshwaran, A textbook of engineering materials and metallurg y, Laxmi publication LTD, new delhi, (2006).
- [8] H. J. Choi, S. H. Park, J. K. Kim and J. I. Jun. " **Effects of acrylonitrile content on PC/ABS alloy systems with a flame retardant** ", J. Appl. Polym. Sci., 75 (2000), pp 417-423.
- [9] B. Hu, X. Ni, "**The Properties of Sepiolite Nanofibers Reinforced Polycarbonate/Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) Composites Using a PS-co-MAH Compatibilizer**", Polym.-Plast. Techn. Eng., 53 (2014)., 1434-1441
- [10] Fiche technique de ABS " [www. Matweb.com](http://www.Matweb.com)".

Chapitre III

Caractérisation des Mélanges de PC/ABS sans et avec Agent Compatibilisant

III.1. Propriétés Mécaniques

III.1.1. Propriétés en Traction des Mélanges PC/ABS

La détermination des propriétés mécaniques d'un matériau incluant la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, et la résistance aux chocs est cruciale pour son utilisation dans des applications spécialisées [1].

Les courbes de la variation de la contrainte en fonction de la déformation pour le PC, l'ABS ainsi que leurs mélanges sont illustrées sur la figure III.1. Les données des propriétés mécaniques en traction et de résistance au choc pour les mélanges PC/ABS sont résumées dans le tableau III.1.

D'après la figure III.1, il est clair que le PC possède la limite élastique, l'allongement et la contrainte à rupture les plus élevés, présentant ainsi un comportement ductile, la rupture du PC se produit au-delà de 50% de déformation, par ailleurs les propriétés en traction de l'ABS sont inférieures à celles de PC, avec une rupture inférieure à 50%. L'addition de l'ABS au PC, entraîne une diminution des propriétés en traction du PC, cette diminution est remarquable à des taux élevés d'ABS et rompt de manière fragile pour des teneurs de 50 à 80% en ABS.

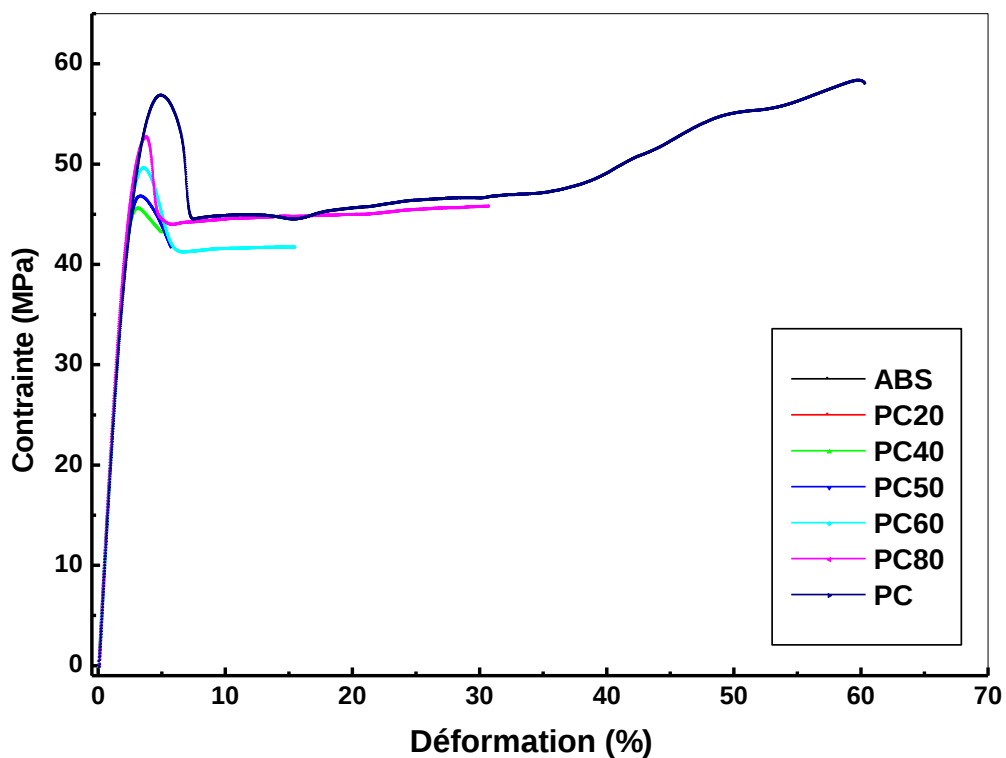


Figure III.1: Courbes contrainte-déformation du PC, ABS et des mélange de PC/ABS.

Ainsi le tableau III.1 ressort que l'ajout de l'ABS au PC entraîne une baisse des propriétés mécaniques, en particulier l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs, puisque des valeurs inférieures à ceux des polymères purs ont été observées pour des taux d'ABS supérieurs à 50 %. Cette diminution a été attribuée au manque d'adhésion interfaciale entre les phases des deux polymères, ce qui provoque un mauvais transfert de contrainte entre la matrice et la phase dispersée [2] et conduit à l'incompatibilité entre le PC et l'ABS. Il a été rapporté dans la littérature que l'ajout d'ABS abaisse la limite élastique, ainsi que la capacité d'étirement à froid de la matrice PC et par conséquent, l'allongement à la rupture du mélange [3]. Paul [4] et Liu et al. [5] ont rapporté que le mélange de PC/AB avec un taux d'ABS élevé possède une résistance aux chocs plus faible que l'ABS pur.

Tableaux III.1 : Propriétés mécaniques des mélanges PC/ABS non compatibilisés

PC/ABS	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	a_k (J/m)
100/0	2404 $\pm$ 74	55 $\pm$ 3	53 $\pm$ 7	950 $\pm$ 5
80/20	2491 $\pm$ 48	52 $\pm$ 4	56 $\pm$ 6	688 $\pm$ 30
60/40	2374 $\pm$ 58	42 $\pm$ 0.4	29 $\pm$ 2	224 $\pm$ 25
50/50	2367 $\pm$ 40	39 $\pm$ 1	13 $\pm$ 7	62 $\pm$ 5
40/60	2285 $\pm$ 40	41 $\pm$ 2	10 $\pm$ 8	123 $\pm$ 4
20/80	2278 $\pm$ 45	37 $\pm$ 0.8	4 $\pm$ 0.6	120 $\pm$ 12
0/100	2255 $\pm$ 39	32 $\pm$ 1	40 $\pm$ 12	300 $\pm$ 11

L'évolution des propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture, module de Young, allongement à la rupture) des mélanges de PC/ABS sans et avec l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH en fonction de taux de polycarbonate sont illustrées dans les figures III.2, III.3 et III.4 respectivement.

Comparé aux mélanges de PC/ABS non compatibilisés, un effet clair de l'addition de l'agent compatibilisant sur les propriétés en traction peut être observé. La figure III.2 montre la variation de la contrainte à la rupture des mélanges PC/ABS non compatibilisés et compatibilisés avec 1, 3 et 5% en SEBS-g-MAH. On remarque que l'addition de 1 et 3% du compatibilisant conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture, et en particulier lorsque le PC atteint 80% en poids pour un taux de 1% de compatibilisant. Une explication possible pour l'augmentation de la contrainte à la rupture après l'ajout de SEBS-g-MAH, est la promotion des interactions entre les phases du mélange. Cependant, l'addition de 5% en SEBS-g-MAH entraîne une diminution de la contrainte à la rupture et cette diminution est remarquable pour un taux de 80% en PC.

La figure III.3 montre la variation du module de Young des mélanges PC/ABS en fonction du taux de PC et du compatibilisant. Le module des mélanges PC/ABS non compatibilisés augmente avec l'augmentation du taux du PC, montrant un maximum lorsque le PC atteint 80% en poids. Il a été rapporté que le module est étroitement lié à la phase dure du matériau [6]. Cependant, lorsque l'agent compatibilisant a été ajouté, les mélanges PC /ABS ont montré une amélioration de la rigidité, en particulier ceux contenant 1% en poids de SEBS-g-MAH. L'addition de 3 et 5% en poids de l'agent compatibilisant a donné lieu à des valeurs plus faibles de cette propriété, par rapport aux échantillons avec 1wt% SEBS-g-MAH.

La diminution de la contrainte à la rupture et le module de Young avec l'addition de SEBS-g-MAH à des taux supérieurs à 1% en poids pourrait s'expliquer par le faible module d'élasticité du SEBS-g-MAH et de leur nature élastomère [7-9].

La variation de l'allongement à la rupture en fonction du PC et du compatibilisant est représentée sur la figure III.4. D'après l'allure des courbes, il est clairement observé que l'ajout de 60% de PC fait diminuer rapidement et brusquement l'allongement à la rupture, cette diminution est même inférieure à celles des polymères purs, ensuite l'allongement augmente pour atteindre une valeur maximale à un taux de 80% en PC.

Avec l'addition du compatibilisant, une amélioration de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du taux du SEBS-g-MAH est remarquée, et atteint une valeur maximale pour la composition PC80 et à un taux du compatibilisant égale à 1%.

Farzadfar et al.[10] ont rapporté que l'allongement à la rupture des mélanges PC/ABS augmente avec l'augmentation de la teneur en EVA-g-MAH, cette augmentation est due à la réaction entre les groupes MAH de EVA-g-MAH et les groupes hydroxyle terminaux du PC [11], de plus, l'anhydride maléique peut réagir avec le butadiène de l'ABS lors du mélange à l'état fondu et produit un copolymère bloc ou greffé, ce qui pourrait augmenter la résistance interfaciale [12,13].

Cependant, avec l'introduction de 5% en poids de l'agent compatibilisant, l'allongement à la rupture chute de nouveau, des valeurs inférieures d'allongement à la rupture de ces mélanges ont été observées par rapport à celles des mélanges compatibilisés à 1 et 3%, et en particulier la composition PC80S5, l'allongement à la rupture est inférieur même à celle des homopolymères.

L'explication la plus probable est qu'une quantité excessive du compatibilisant vient de se séparer de l'interface, et devenant une phase séparée, agissant comme un concentrateur de contrainte et diminue par conséquent l'allongement à la rupture [14].

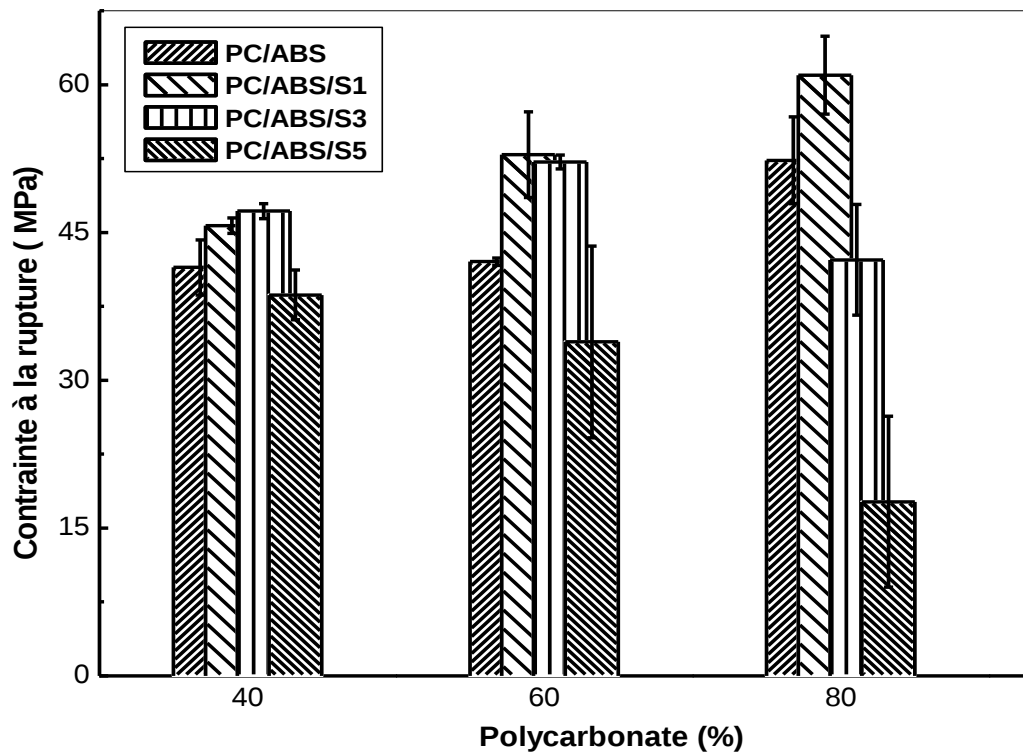


Figure III.2: Variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PC des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH

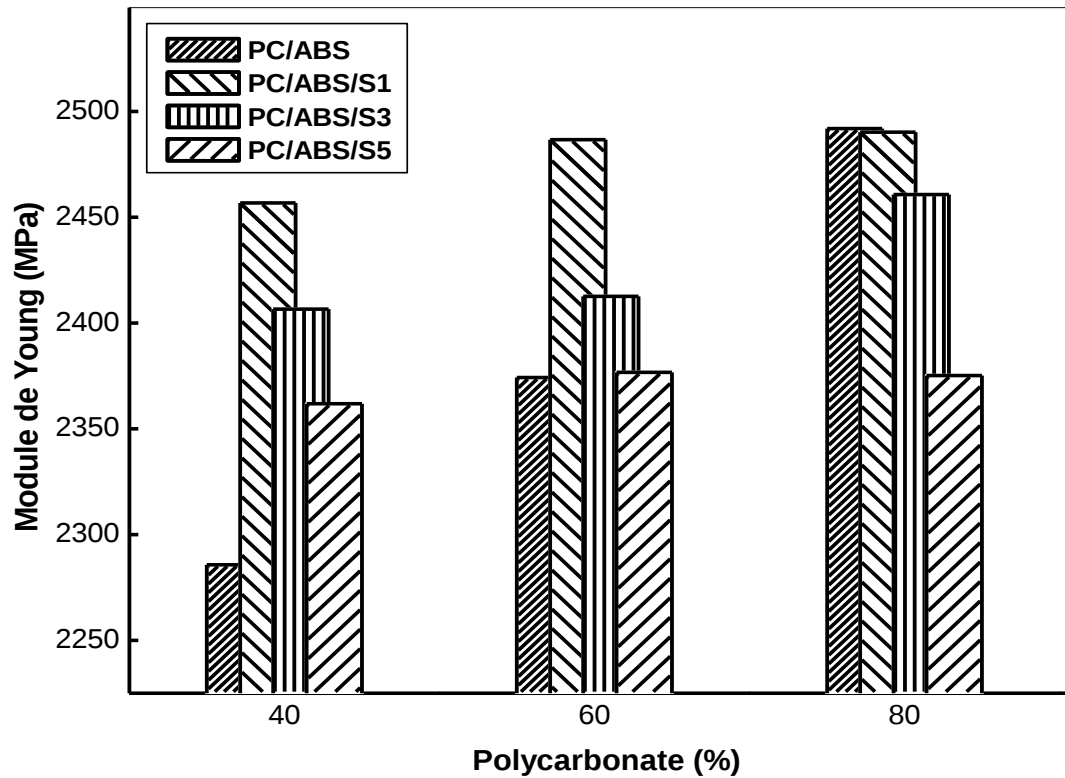


Figure III.3: Variations du module des mélanges PC/ABS en fonction du taux de PC sans et avec SEBS-g-MAH

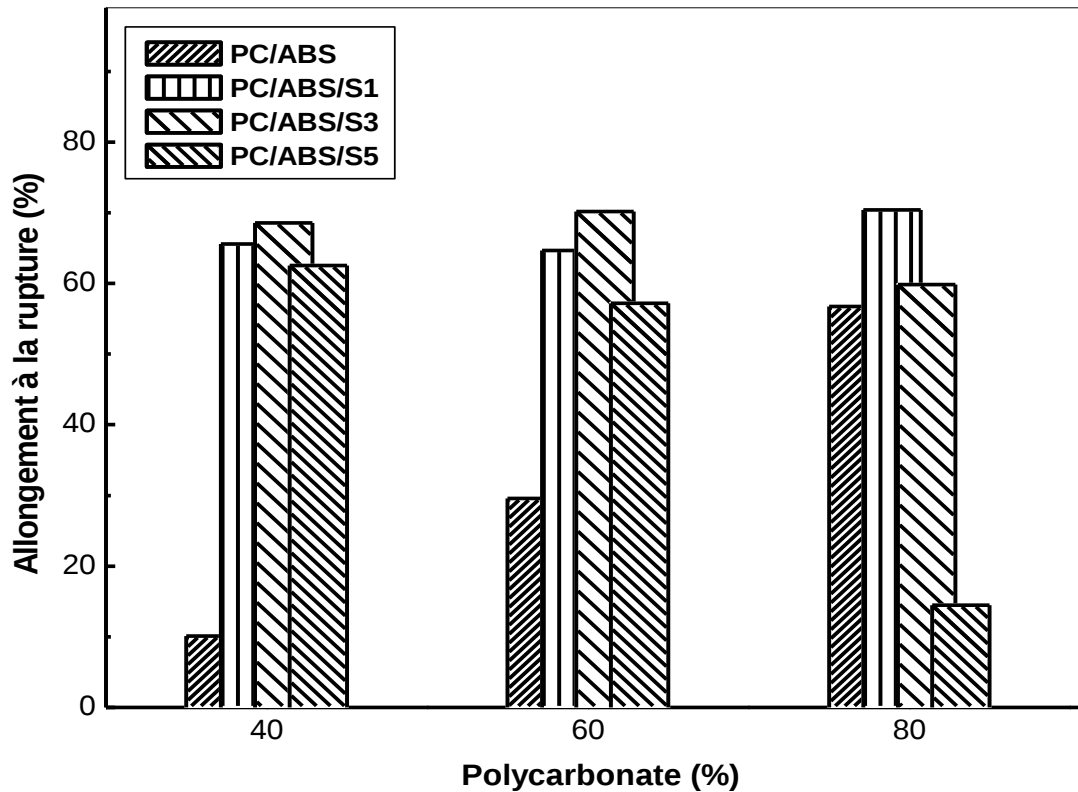


Figure III.4: Variations de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PC des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH

La figure III.5 représente l'évolution de la résistance au choc des mélanges de PC/ABS en fonction du taux du PC sans et avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH. La résistance aux chocs de PC est 95 KJ/m^2 , supérieure à celle de l'ABS qui est égale à 34 KJ/m^2 . Cependant, les mélanges sans agent compatibilisant ont montré des valeurs de résistance aux chocs inférieures à celles des constituants purs, la résistance au choc du PC diminue considérablement avec l'augmentation du taux d'ABS, et atteint des valeurs même inférieures à celle d'ABS pur, cependant une valeur maximale et proche de celle du PC a été obtenue à 80% en polycarbonate. La détérioration des propriétés au choc peut s'expliquer par les faibles interactions aux interfaces, conduisant à une faible adhérence entre les deux phases, et d'affaiblir par conséquent la résistance au choc. En effet l'augmentation du taux d'ABS dans le mélange entraîne l'augmentation du taux de PB qui est incompatible avec le PC.

Cependant, l'addition de 1 % SEBS-g-MAH a permis d'observer une augmentation remarquable de la résistance aux chocs. L'augmentation des valeurs d'impact dans les échantillons compatibilisés, peut être attribué aux réactions chimiques entre les groupes

MA du SEBS et le groupe hydroxyle dans PC [3, 10, 15]. L'agent compatibilisant peut atténuer la tension de surface et l'énergie à l'interface, entraînant une amélioration de l'adhésion interfaciale, le compatibilisant vient de se loger ainsi, préférentiellement à l'interface et va rapidement saturer celle-ci.

Toutefois, les résultats montrent que 1% en poids de SEBS-g-MAH est plus efficace pour améliorer la compatibilité que 3 ou 5% en poids. Cela implique que 5% en poids SEBS-g-MAH, comme mentionné ci-dessus (montré lors des résultats de traction), est un pourcentage excessif et n'améliore pas les propriétés mécanique, mais voire les détériorer. Ramteke et al. [16] ont reporté que la diminution de la résistance aux chocs à des teneurs en caoutchouc plus élevées, peut être due à la formation de ligaments plus épais que l'épaisseur critique, ce qui provoque la coalescence de caoutchouc, conduisant à la formation des grosses particules de caoutchouc.

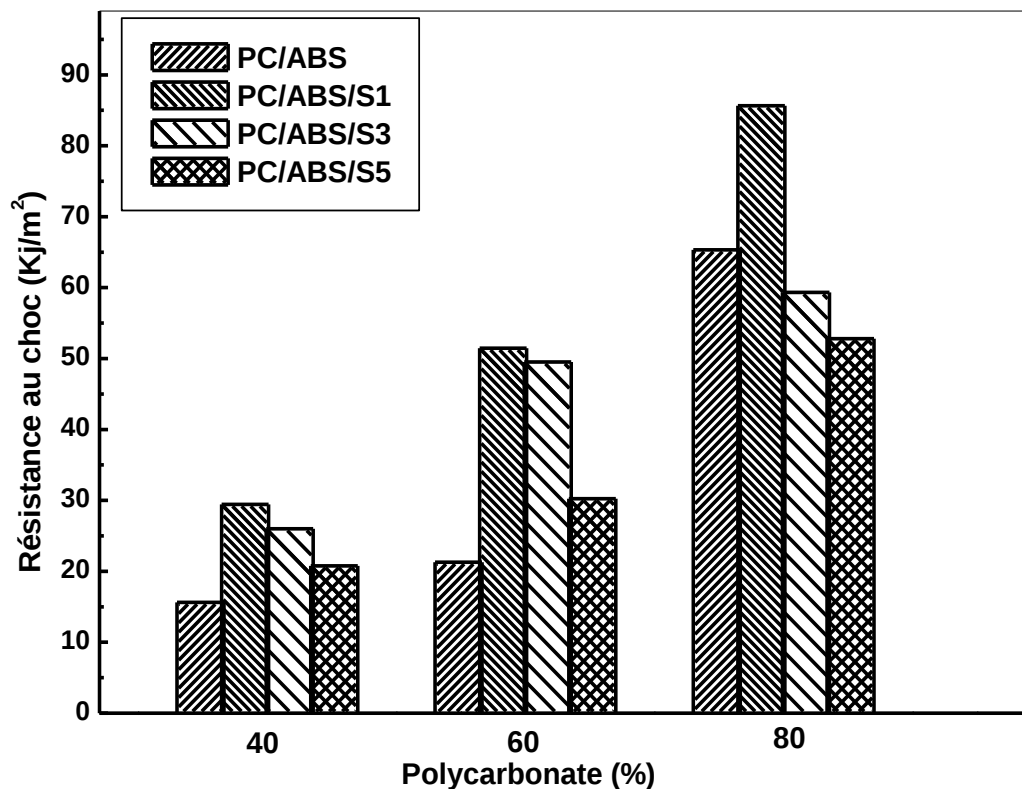


Figure III.5: Variations de la résistance au choc en fonction du taux de PC des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH

III.2. Analyse Calorimétrique Différentielle des Mélanges de PC/ABS

Les propriétés thermiques des mélanges PC/ABS (PC40, PC60 et PC80) sans compatibilisant et de leurs homopolymères (PC et ABS) ont été analysées par DSC afin d'observer les températures de transition vitreuse (T_g) et l'effet de la combinaison de ces deux polymères sur la T_g , et d'étudier la miscibilité entre le PC et l'ABS. Les thermogrammes obtenus sont reportés sur la figure III.6 et les variations des T_g s des deux phases sont représentées sur la figure III.7.

Les T_g s des deux homopolymères seuls et dans le mélange ont été estimées à partir du deuxième cycle de chauffe, les thermogrammes de PC et d'ABS révèlent une température de transition vitreuse au environ de 147°C et 110°C, respectivement. En plus, l'analyse des mélanges PC/ABS révèlent deux pics de T_g distincts correspondant aux phases riches en PC et riches en ABS, en effet l'observation de deux pics de T_g indique l'immiscibilité entre le PC et l'ABS.

En effet, Il apparaît que l'addition d'ABS au PC provoque un rapprochement des deux T_g s, une diminution de T_g du PC et une augmentation de T_g d'ABS. Il a été rapporté une évolution similaire sur les T_g s du mélange PC/SAN et PC/ABS par plusieurs auteurs [17-21]. D'après les auteurs ceci peut s'expliquer par le fait que les espèces de faibles masses molaires contenues dans le SAN migrent vers le PC, entraînant un décalage des T_g des deux polymères. Ainsi, Greco et al. [22] supposent qu'une interphase se crée entre l'ABS et le PC, dans laquelle existe un gradient de concentration en espèces de faibles masses molaires d'ABS et par conséquent, provoque le décalage de T_g observé avec l'augmentation du taux ABS dans le mélange.

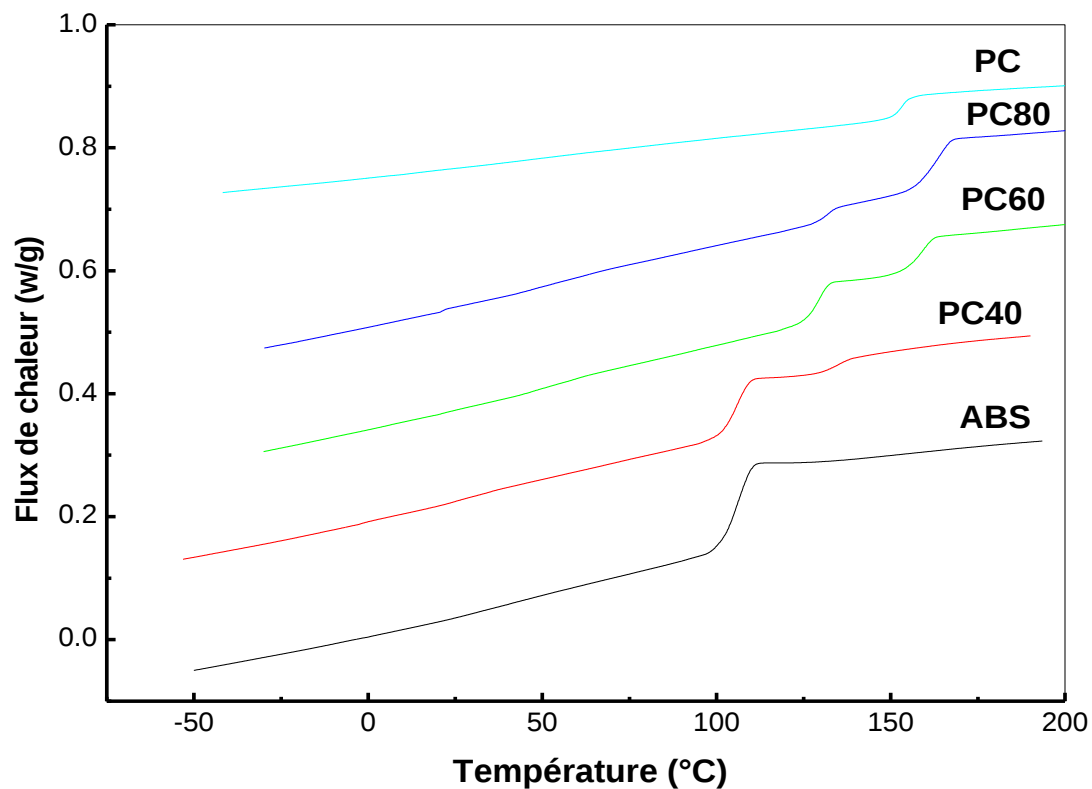


Figure III.6: Thermogrammes de DSC du PC, ABS et des mélanges de PC/ABS

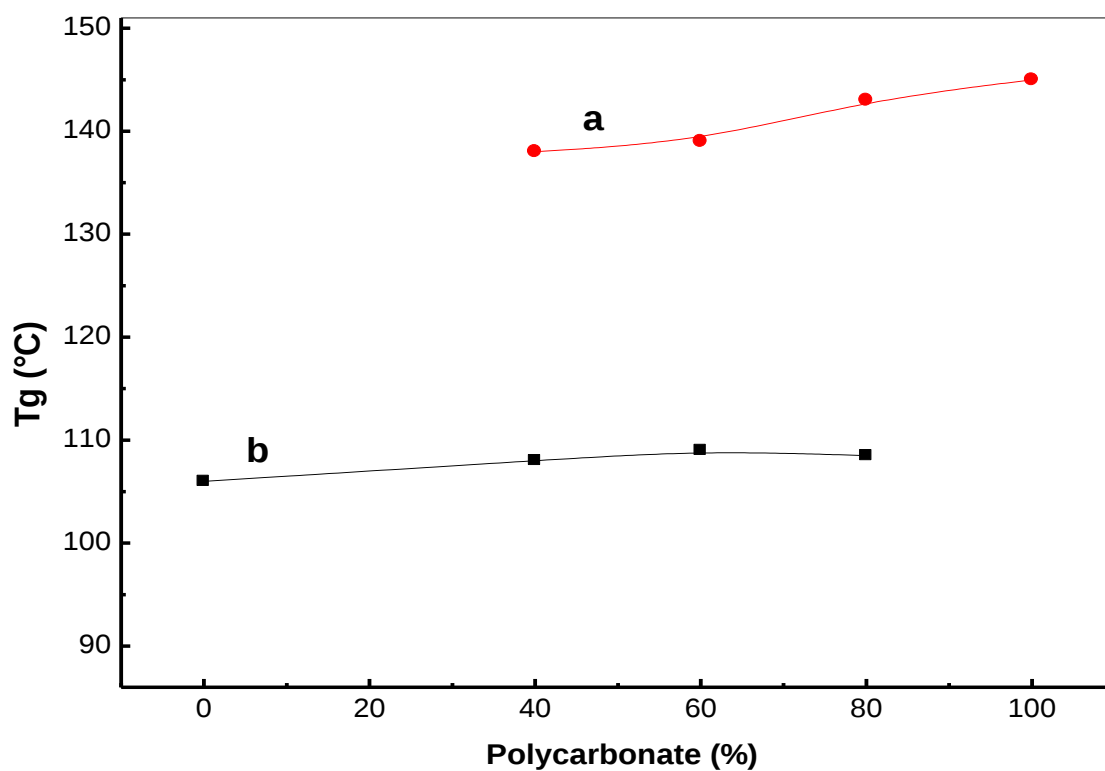


Figure III.7: Variations des Tgs de PC et ABS dans les mélanges PC/ABS

(a): PC et (b): ABS

Les thermogrammes DSC des mélanges PC/ABS vierges et compatibilisés avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH sont représentés sur les figures III.8, III.9 et III.10, ainsi le tableau III.2 récapitule les valeurs de la transition vitreuse du deuxième cycle de chauffe de ces mélanges et la différence dans leurs Tgs.

D'après les thermogrammes DSC, l'addition du SEBS-g-MAH provoque un déplacement des Tgs des deux phases vers des températures élevées. En outre, l'ajout de l'agent compatibilisant conduit à une augmentation dans la différence des Tgs entre les deux phases.

$$\Delta T_g = T_{g_{PC}} - T_{g_{ABS}} \quad (\text{Eq.III-1})$$

En général, la diminution dans la différence des Tgs des deux phases ($T_{g2} - T_{g1}$) implique l'amélioration de la compatibilité entre les phases du mélange [21].

Cependant dans notre cas, on assiste à une augmentation des Tg's des phases de PC et d'ABS, et une augmentation dans les différences des Tgs des deux phases avec l'augmentation du taux du compatibilisant. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Yin et al [23], qui ont trouvé que la différence des Tgs des phases de PC et SAN dans le mélange PC/SAN compatibilisé par l'agent SEBS est plus grande que celle des PC/SAN sans compatibilisant. Les auteurs expliquent cela, par le mauvais effet du SEBS sur la compatibilité entre le PC et l'ABS.

Par ailleurs, l'effet du compatibilisant sur la Tg de PC dans le mélange est remarquable comparé à celui sur la Tg de l'ABS. Ce qui peut s'expliquer par le fait que le SEBS-g-MAH peut se distribuer mieux dans le PC que dans l'ABS. Une autre explication de l'augmentation de Tg du PC dans les mélanges avec le compatibilisant, est attribuée aux interactions entre SEBS-g-MAH et le PC, ou bien à la réaction chimique entre le groupement hydroxyle du PC et MAH du SEBS-g-MAH, ce qui provoque des restrictions dans la mobilité des chaînes, et par conséquent une augmentation de Tg de PC dans le mélange.

Tableau III. 2 : Températures de transition vitreuse T_g s de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DSC

Composition	$T_{g,PC}$	$T_{g,ABS}$	ΔT_g
PC	145	106	
PC40	138	108	30
PC40S1	143	109	34
PC40S3	144	107	37
PC40S5	144	104	40
PC60	139	109	30
PC60S1	144	106	38
PC60S3	144	108	36
PC60S5	144	109	35
PC80	143	108	35
PC80S1	145	109	36
PC80S3	145	107	38
PC80S5	146	108	38

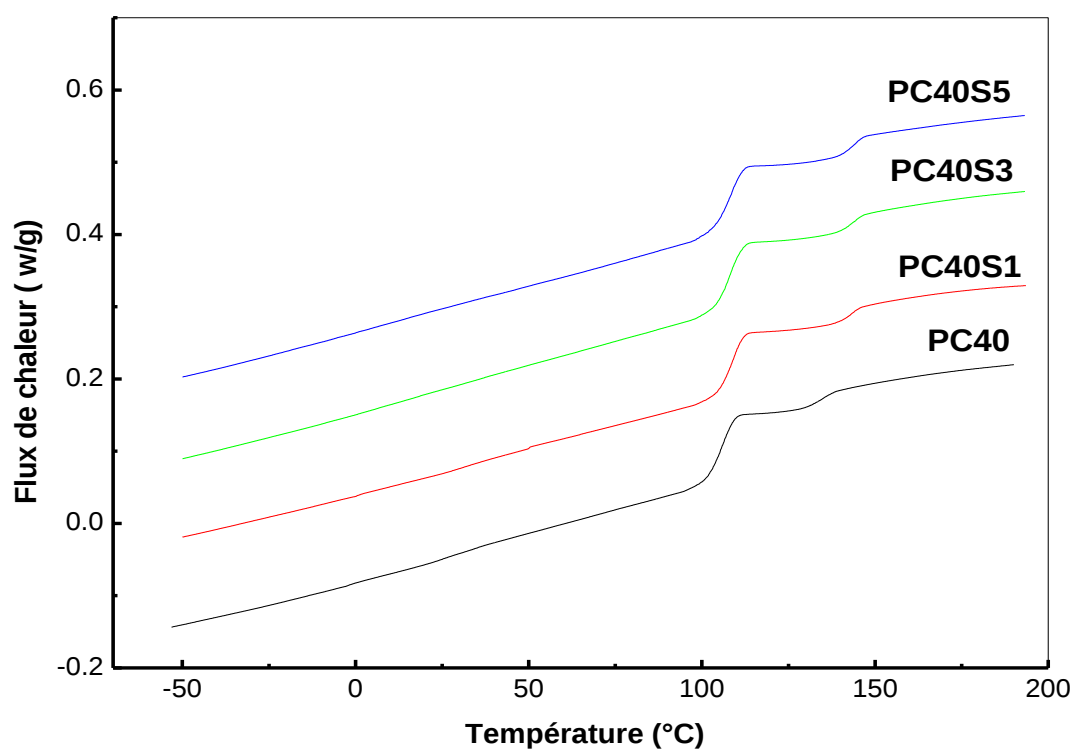


Figure III.8: Thermogrammes DSC des mélanges de PC40 sans et avec SEBS-g-MAH

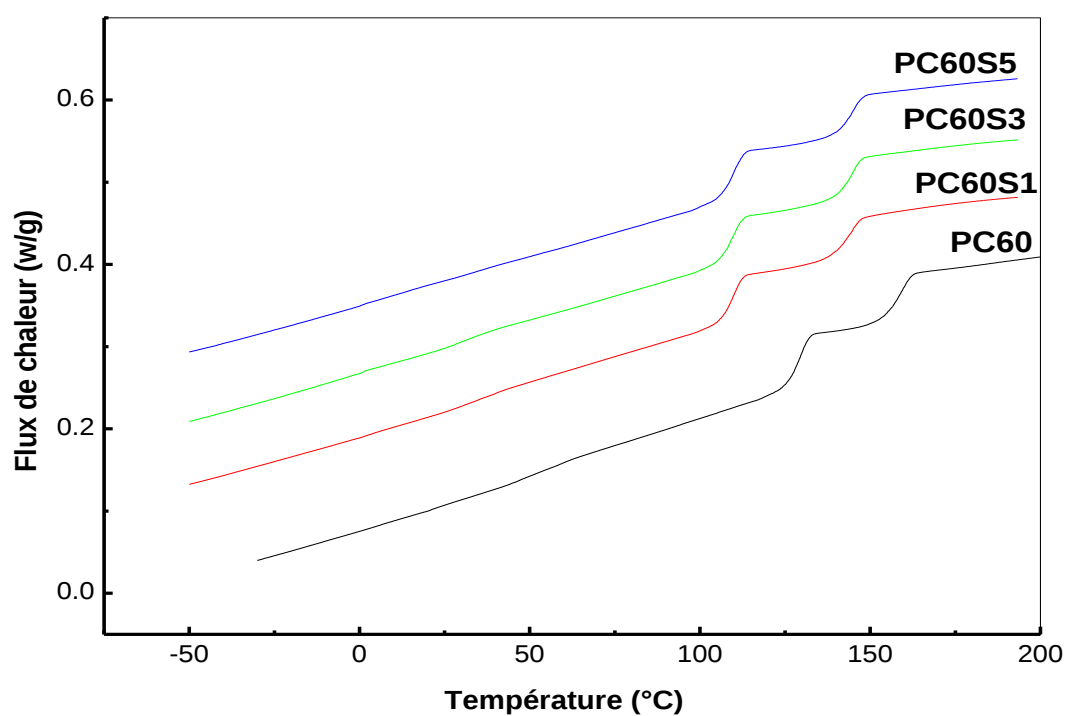


Figure III.9 : Thermogrammes DSC des mélanges de PC60 sans et avec SEBS-g-MAH

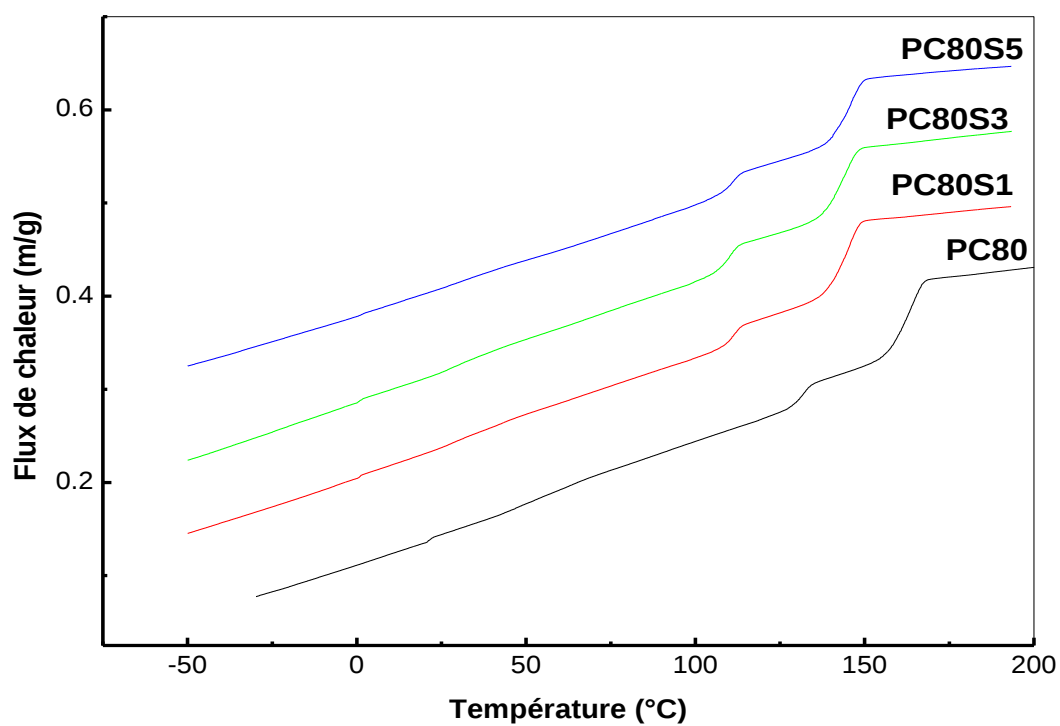


Figure III.10: Thermogrammes DSC des mélanges de PC80 sans et avec SEBS-g-MAH

III.3. Analyse Dynamique Mécanique des Mélanges de PC/ABS

L'analyse dynamique mécanique a été réalisée dans l'intervalle de température allant de 30°C à 180°C. Les figures III.11 et III.12, montrent les variations du facteur de perte $\tan \delta$ et du module de conservation respectivement en fonction de la température pour le PC, l'ABS et les mélanges de PC/ABS avec des taux de 40, 60 et 80% en polycarbonate. La température de transition vitreuse des constituants purs ainsi des mélanges de PC/ABS a été identifiée à partir du maximum du pic de $\tan \delta$. Selon les variations illustrées par la figure III.11, la valeur de T_g du PC et d'ABS sont de 157°C et 120°C respectivement, ces valeurs de T_g sont supérieures à celles obtenus par DSC (147°C et 110°C, respectivement), Cette différence peut s'expliquer par la nature différente des deux techniques.

L'évolution de $\tan \delta$ des mélanges PC/ABS révèle l'apparition de deux maximums correspond au T_g de la phase de PC et celle de la phase ABS, traduit le caractère immiscible entre le PC et l'ABS. En effet l'addition d'ABS au PC entraîne une diminution des T_g s de PC avec l'augmentation du taux d'ABS, un rapprochement des deux T_g s a été observé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DSC.

On observe aussi qu'au fur et à mesure que le taux d'ABS augmente, la hauteur du pic de $\tan \delta$ de PC diminue, et la hauteur du pic $\tan \delta$ d'ABS diminue avec l'augmentation du taux de PC.

La figure III.12 montre la variation du module de conservation de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS avec des taux de 40, 60 et 80% en PC. Dans la région vitreuse, le module de conservation de PC est de 2.21 GPa, qui chute autour de 148°C, ainsi le module de polycarbonate est supérieur à celui d'ABS. Par ailleurs l'ABS présente un module de 18.49 GPa, qui chute au environ de 95°C.

Concernant les mélanges de PC/ABS, la figure montre que l'addition de 60% d'ABS au PC entraîne une diminution du module de conservation. Cependant, à des compositions élevées en PC (60 et 80%), une augmentation du module de conservation de ces mélanges même à des valeurs supérieures à celles du PC a été observée, ensuite, on remarque une chute du module des mélanges PC60 et PC80 autour de la T_g de l'ABS.

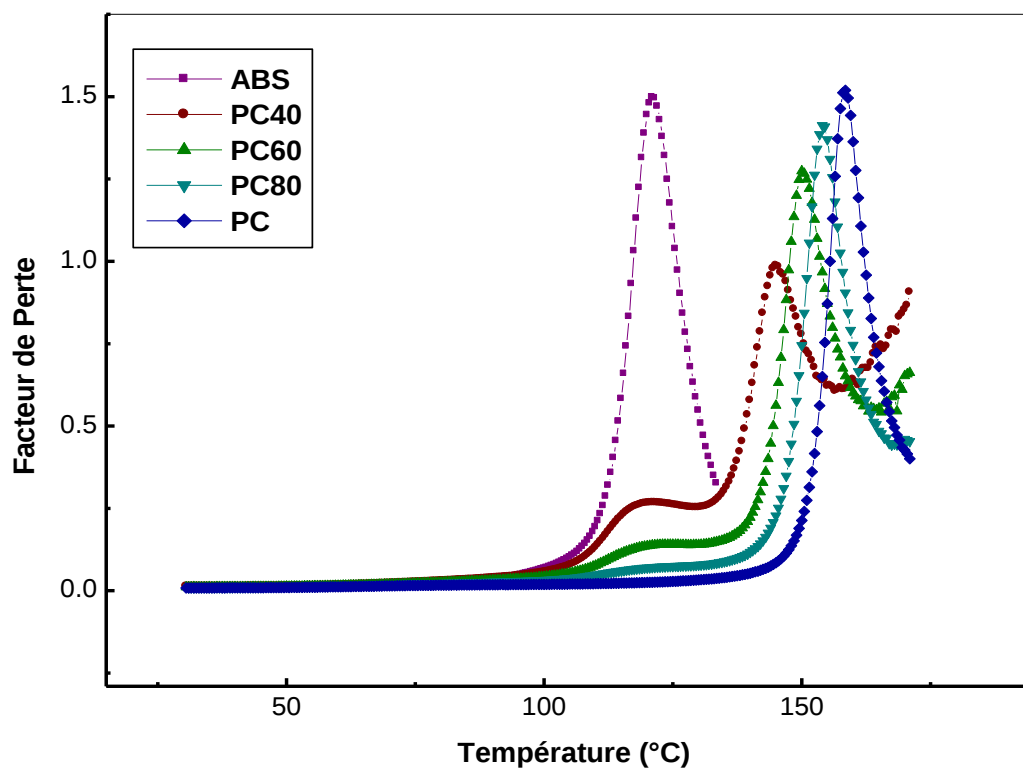


Figure III.11 : Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS

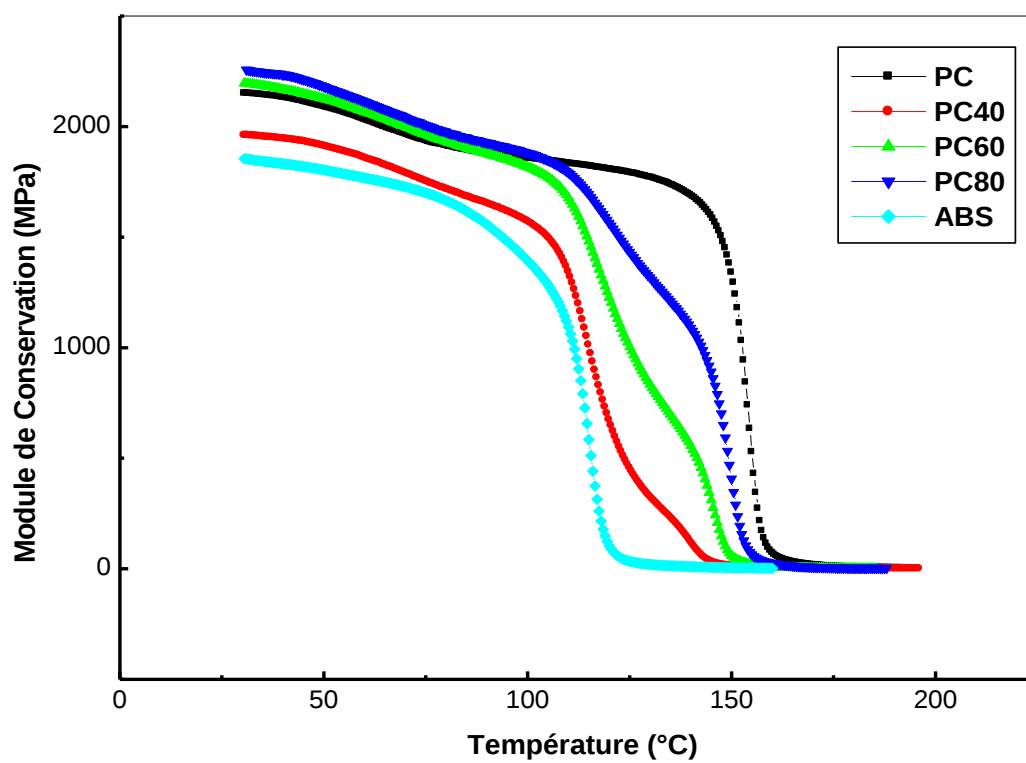


Figure III.12: Variations du module de conservation en fonction de la température de PC, ABS et des mélanges PC/ABS.

Les figures III.13, III.14 et III.15 montrent les variations du facteur de perte $\tan \delta$ des mélanges contenant 40, 60 et 80% PC respectivement, sans et avec 1, 3 et 5% en compatibilisant et le tableau III.3 récapitule les valeurs de T_g s des mélanges de PC/ABS sans et avec compatibilisant tiré à partir du maximum des pic de $\tan \delta$, ainsi que l'écart entre ces températures.

D'après les figures nous remarquons que l'addition du compatibilisant entraîne un décalage des T_g s des phases de PC et d'ABS vers les hautes températures. Ainsi l'écart des températures aux maximums des deux pics de transition vitreuse dans le mélange PC/ABS compatibilisé avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH, augmente par rapport à celui observé pour les mélange non compatibilisés, résultats cohérents avec ceux obtenus par DSC confirmant l'effet négatif du compatibilisant sur les mélanges de PC/ABS.

Une diminution de la hauteur du pic $\tan \delta$ de PC a été observé, par contre une augmentation dans la hauteur du pic $\tan \delta$ d'ABS a été remarquée, cet effet est remarquable à la composition majoritaire en ABS (60% en ABS).

Tableau III.3: Températures de transition vitreuse T_g s de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DMA

Composition	DMA		
	$T_{g,PC}^{\circ C}$	$T_{g,ABS}^{\circ C}$	$\Delta T_g^{\circ C}$
PC	157		
		120	36
PC40	145	117	32
PC40S1	152	121	38
PC40S3	153	123	35
PC40S5	154	122	34
PC60	150	118	29
PC60S1	155	123	33
PC60S3	155	123	34
PC60S5	154	124	33
PC80	154	120	33
PC80S1	155	120	32
PC80S3	155	122	35
PC80S5	156	124	35

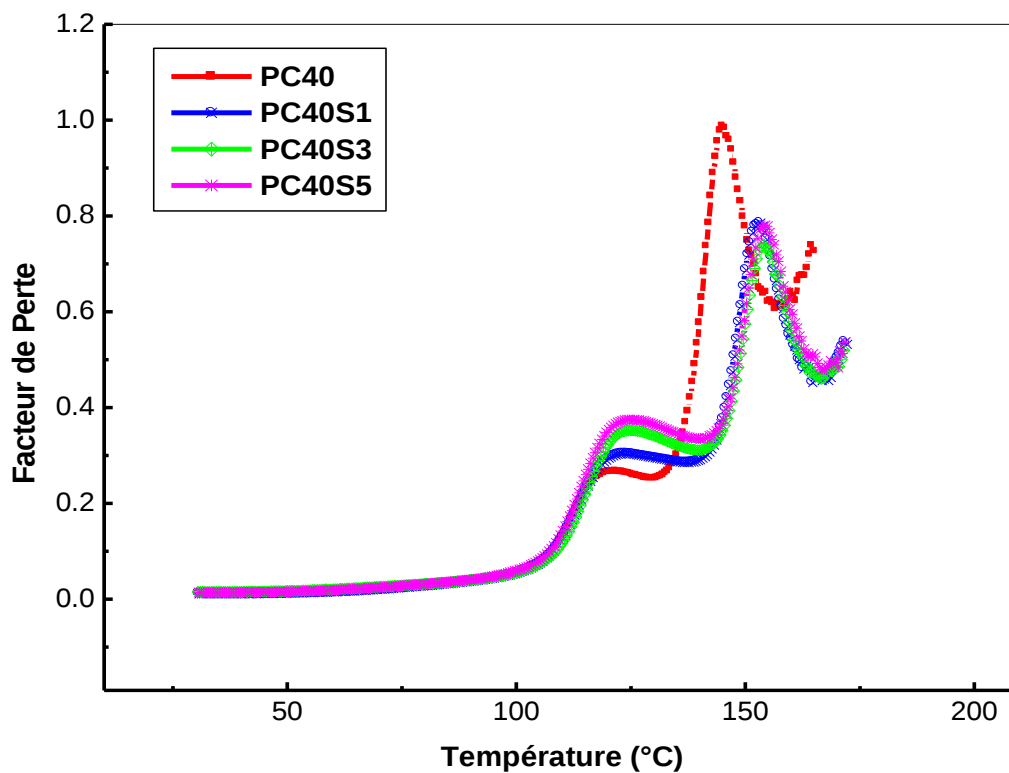


Figure III.13: Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des mélanges de PC40 sans et avec SEBS-g-MAH

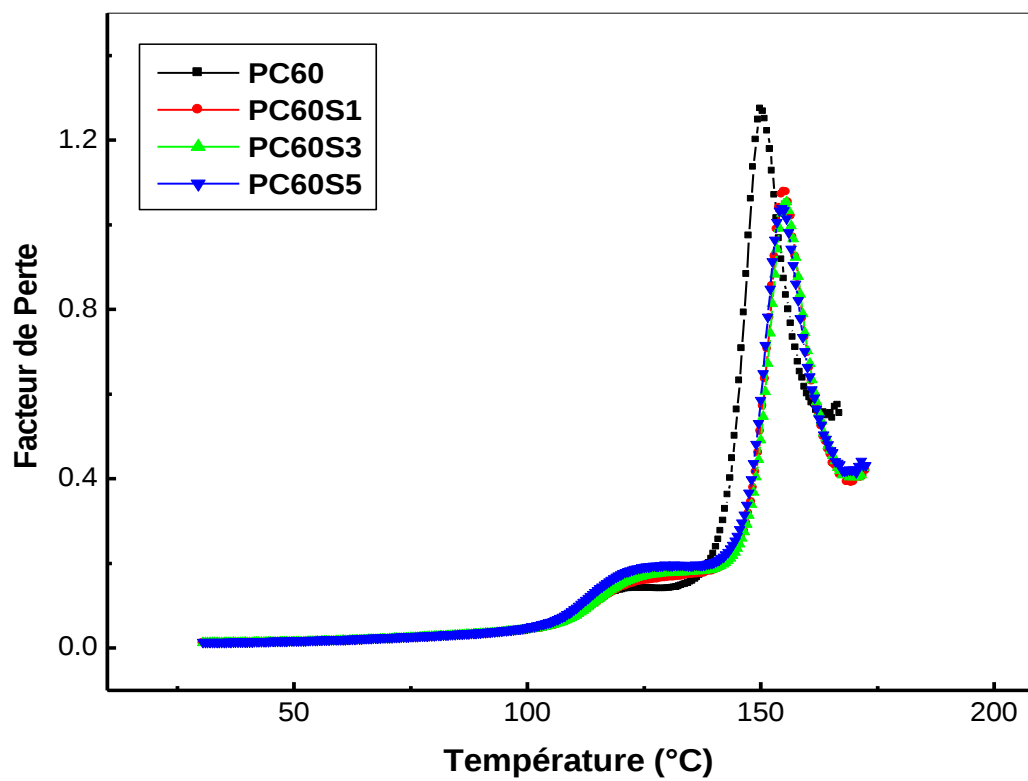


Figure III.14: Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des mélanges de PC60 sans et avec SEBS-g-MAH

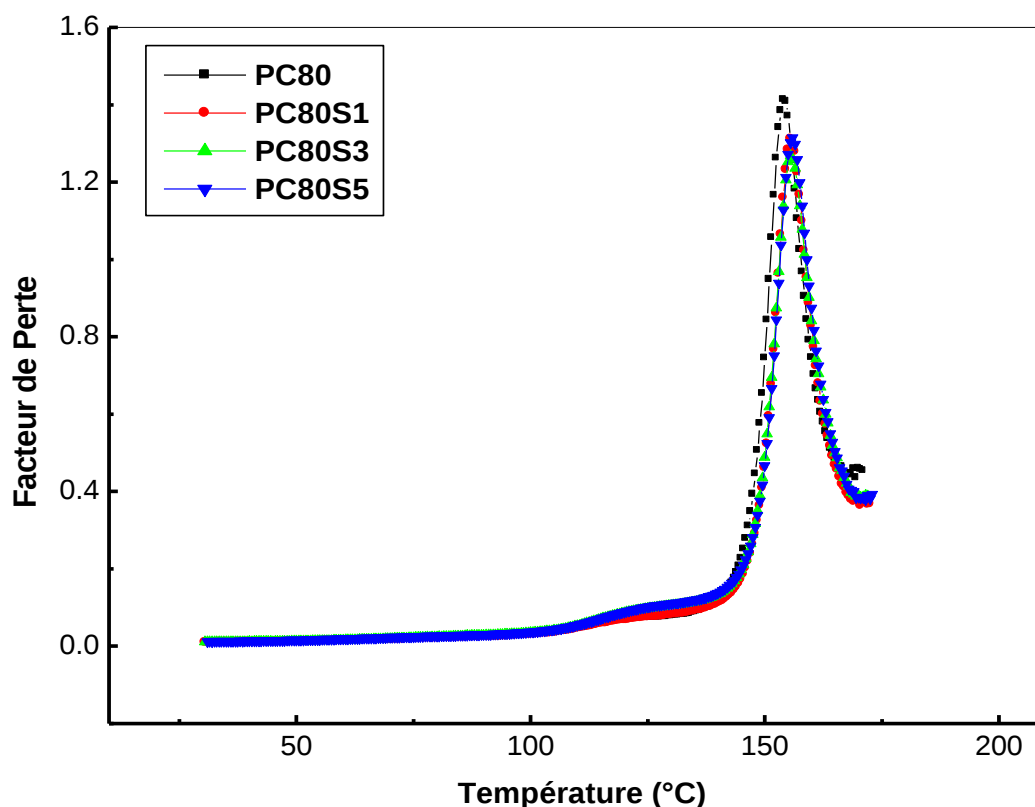


Figure III. 15: Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des mélanges de PC80 sans et avec SEBS-g-MAH

Les figures III.16, III.17 et III.18 représentent les variations du module de conservation E' en fonction de la température des mélanges PC/ABS contenant 40, 60 et 80% PC respectivement, sans et avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH. Dans le domaine vitreux, les mélanges de PC/ABS avec compatibilisant ont montré une diminution du module élastique avec l'augmentation du taux de compatibilisant, une légère diminution du module de conservation pour la composition PC40, cependant une diminution remarquable pour des taux de 60 et 80% en polycarbonate.

Par ailleurs au-delà de T_g , l'évolution du module de conservation E' en fonction de la température se comporte d'une manière différente, pour le mélange comportant 40% en PC, le module de conservation de mélange PC40 avec compatibilisant se superposent à celle du PC40 non compatibilisé, par contre les mélange PC60 et PC80 avec compatibilisant présentent des valeurs de module presque identiques à des taux de 1 et 3% SEBS-g-MAH, et des valeurs légèrement supérieures à un taux de 5% en SEBS-g-MAH. Cette diminution du module de conservation avec l'augmentation du taux de compatibilisant est attribuée à l'effet élastomérique de SEBS-g-MAH qui contribue à la diminution de la rigidité des mélanges de PC/ABS compatibilisés.

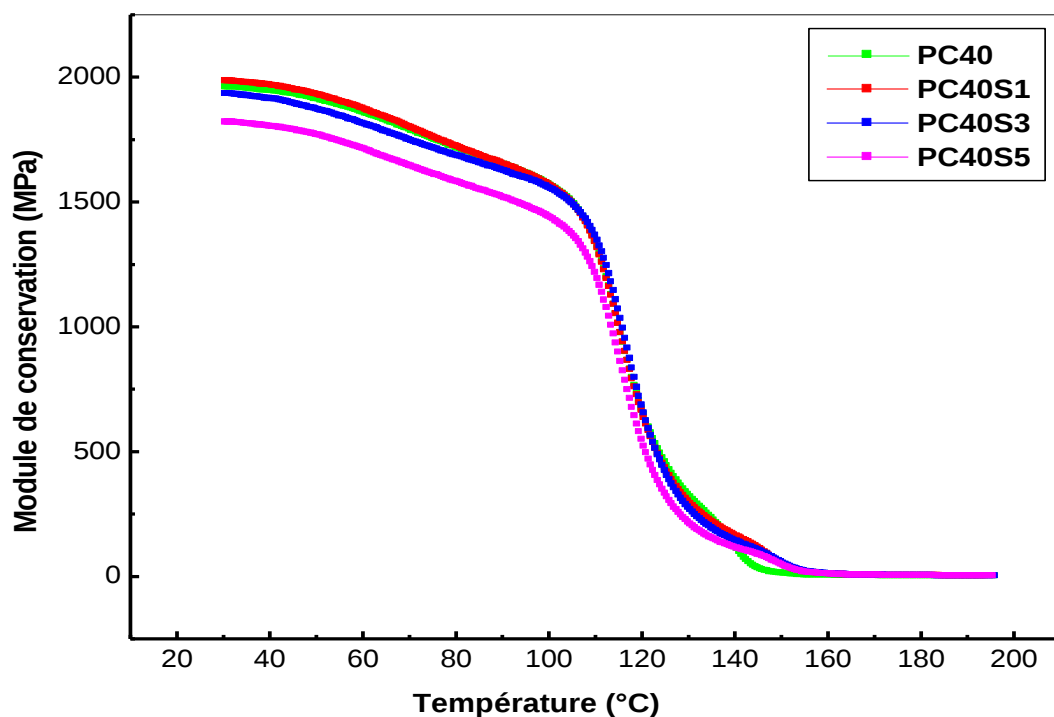


Figure III.16: Variations du module de conservation en fonction de la température des mélanges de PC40 sans et avec SEBS-g-MAH

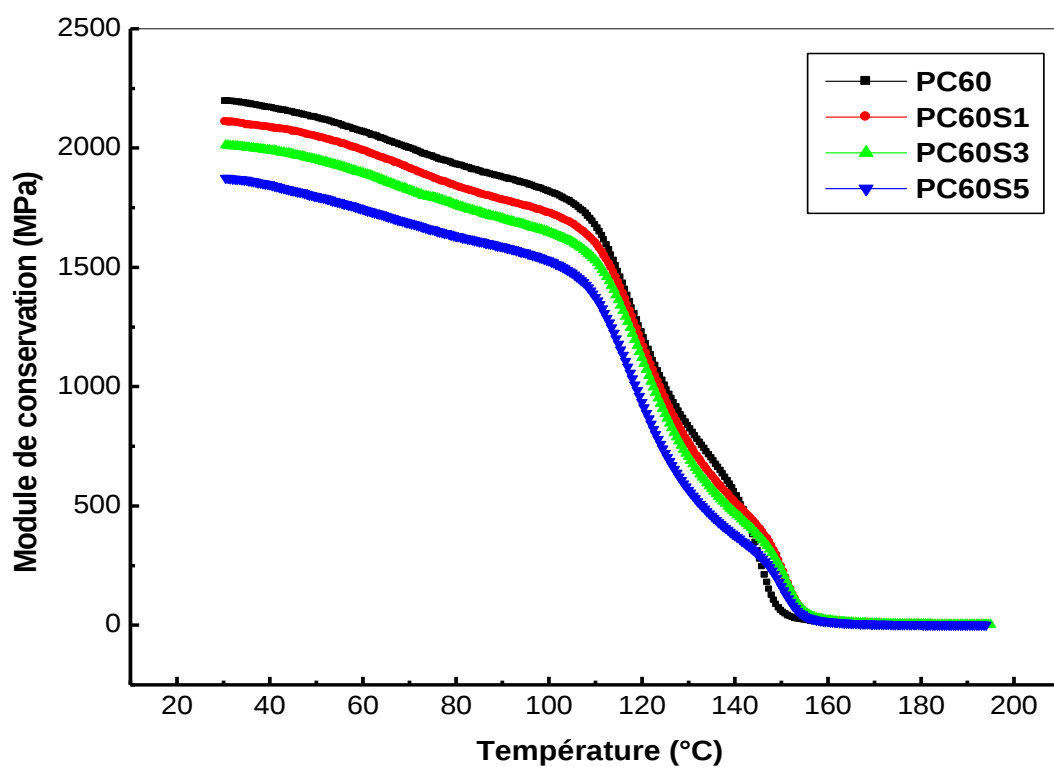


Figure III.17: Variations du module de conservation en fonction de la température des mélanges de PC60 sans et avec SEBS-g-MAH

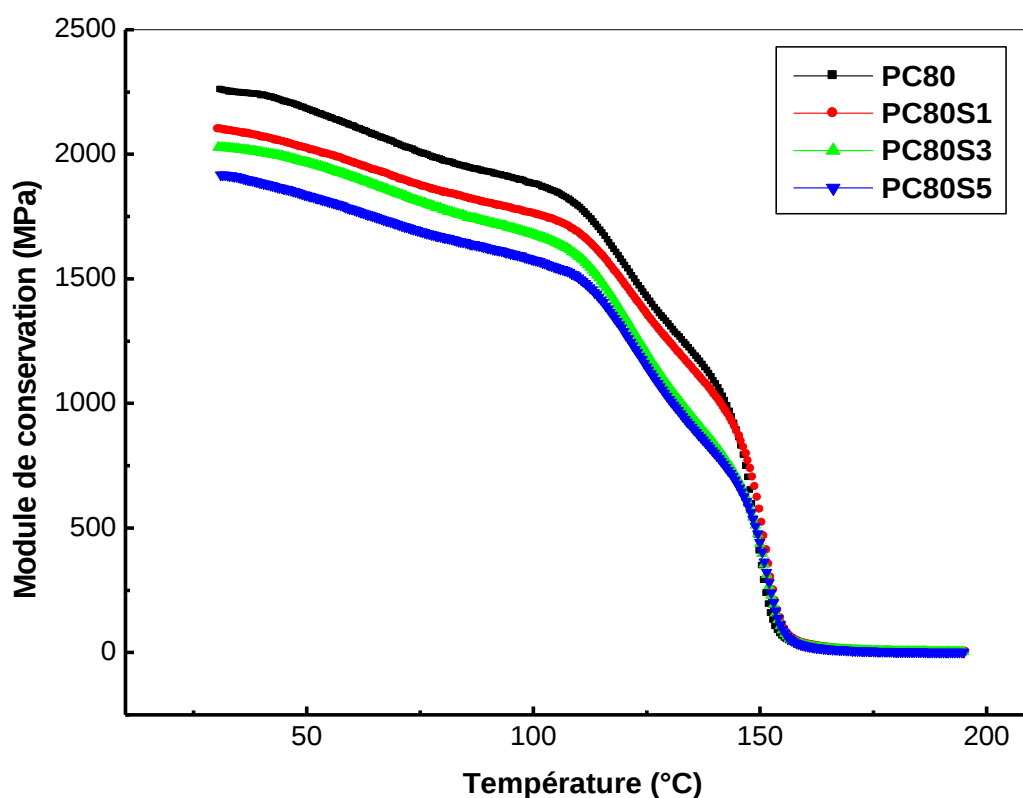


Figure III.18: Variations du module de conservation en fonction de la température des mélanges de PC80 sans et avec SEBS-g-MAH

III.4. Analyse Thermogravimétrique des Mélanges de PC/ABS

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour estimer les effets de l'agent compatibilisant sur la stabilité thermique et la décomposition thermique des mélanges PC/ABS. Les variations de la perte de masse et de sa dérivée par rapport au temps, en fonction de la température sont représentées sous forme de courbe TG et DTG respectivement.

Les figures III.19 et III.20 illustrent les courbes TG de PC, ABS, et des mélanges de PC/ABS sans compatibilisant. Les valeurs de décomposition, y compris les températures du début de dégradation, fin de dégradation, température maximale et le résidu notées T_{db} , T_{fd} , T_{max} et mr à 800°C, respectivement sont regroupées dans le tableau III.4.

Les thermogrammes TG montrent que la stabilité de polycarbonate est supérieure à celle de l'ABS, et leurs décomposition se fait en une seule étape qui s'étend de 415 à 533°C, présentant ainsi une température T_{max} de 451°C à laquelle la vitesse de dégradation est maximale avec un résidu de 21.8%, cependant l'ABS se décompose à

386 °C, et atteint un maximum à 420°C, une température de fin de dégradation à 464 °C et un résidu de 3.9%.

Nous avons aussi remarqué que les mélanges de PC/ABS (PC40, PC60, PC80) sans compatibilisant présentent une stabilité intermédiaire à celle des constituants purs, et que l'addition d'ABS au PC affect la stabilité du PC, et les paramètres de dégradation des mélanges diminuent avec l'augmentation du taux d'ABS. Ainsi, les mélanges de PC/ABS à 40 et 60% en PC montrent une décomposition en une seule étape, par ailleurs le mélanges PC/ABS à 80% en PC présente deux stades de décomposition l'une correspondre à la phase d'ABS à une T_{max} environ 445°C et l'autre correspondre à la phase de PC à une T_{max} vers 498°C, ainsi une température de début et de fin de dégradation supérieure à celle d'ABS

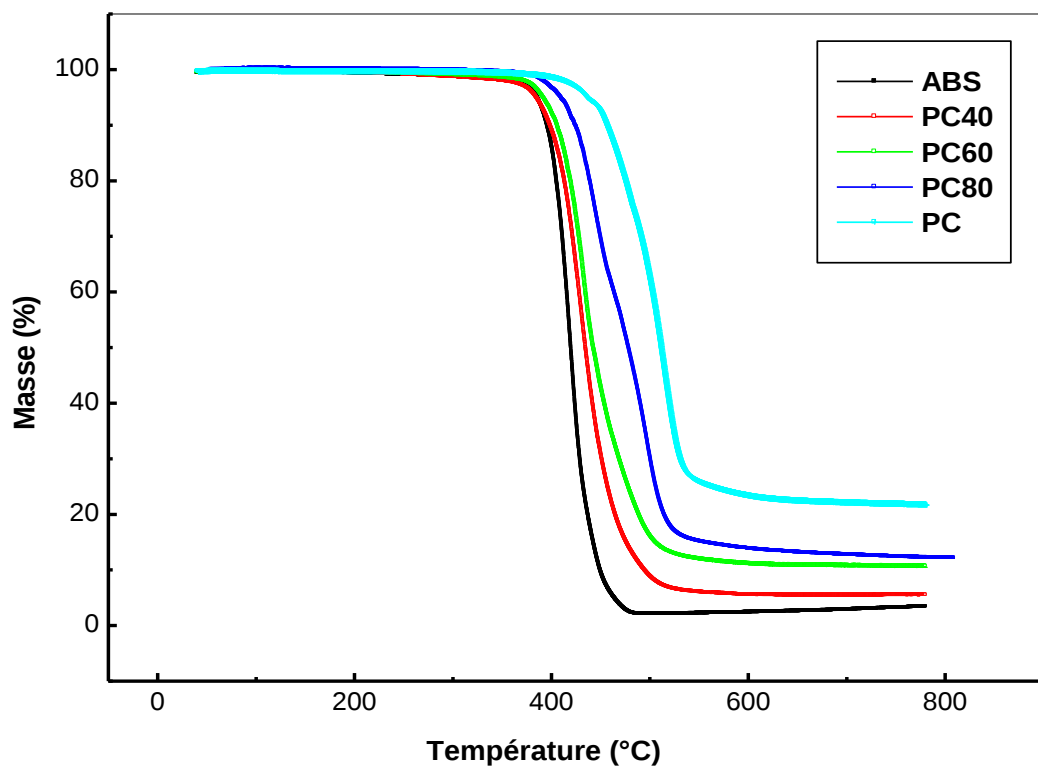


Figure III.19: Thermogrammes TG de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS

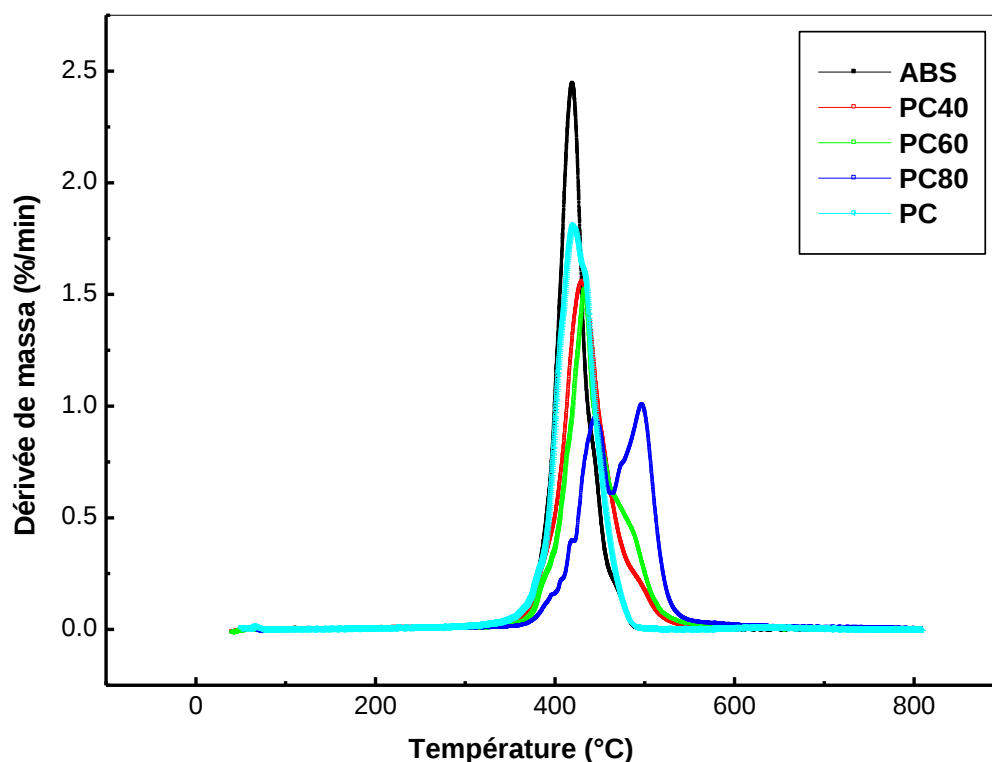


Figure III.20: Thermogrammes DTG de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS

Les figures III.21, III.22 et III.23 représentent les thermogrammes TG (a) et DTG (b) des mélanges de PC/ABS contenant 40, 60 et 80% PC respectivement sans et avec 1, 3 et 5% en SEBS-g-MAH, d'après les figures et les valeurs citées aux tableau III.4, nous remarquons que l'addition du compatibilisant affecte la stabilité des mélanges et la décomposition se déroule en un seul stade pour les compositions PC40 et PC60, par contre, elle se déroule en deux stades à 80% en PC. Il a été aussi révélé que l'addition de 1% de ce compatibilisant est suffisante pour augmenter les températures de début et fin de dégradation. En effet, l'effet du compatibilisant est remarquable à des taux élevés en PC, des valeurs des paramètres de décomposition remarquables et supérieures à celles de PC à un taux de 1 % en SEBS-g-MAH, ont été trouvées.

Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres de décomposition thermique de PC, ABS et des mélanges de PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH

Compositions	T _{db} (°C)	T _{max} (°C)	T _{fd} (°C)	m _{res} (%)
Première étape de décomposition				
PC	415	451	533	21.8
PC40	384	431	558	08.4
PC40S1	387	433	558	16.8
PC40S3	388	435	522	15.2
PC40S5	386	431	520	13.8
PC60	391	433	534	10.6
PC60S1	394	440	583	11.2
PC60S3	396	442	598	11.6
PC60S5	390	427	552	09.0
PC80	404	445	455	05.5
PC80S1	414	446	458	07.7
PC80S3	413	438	450	06.8
PC80S5	402	433	534	06.8
ABS	386	420	464	03.9
Deuxième étape de décomposition				
PC80	463	496	598	-
PC80S1	469	499	627	-
PC80S3	466	512	606	-

Par ailleurs, l'addition de 5% en SEBS-g-MAH fait diminuer les températures de dégradation même à des valeurs inférieures à celle du PC, ainsi une accélération de la dégradation des mélanges de PC/ABS a été remarquée, puisque tous les mélanges présentent des vitesses de dégradation élevées à un taux de 5% de compatibilisant. L'amélioration des paramètres de dégradation à 1% en compatibilisant par rapport aux mélanges non compatibilisés, est une forte indication de l'effet positif du compatibilisant sur la stabilité thermique des mélanges de PC/ABS.

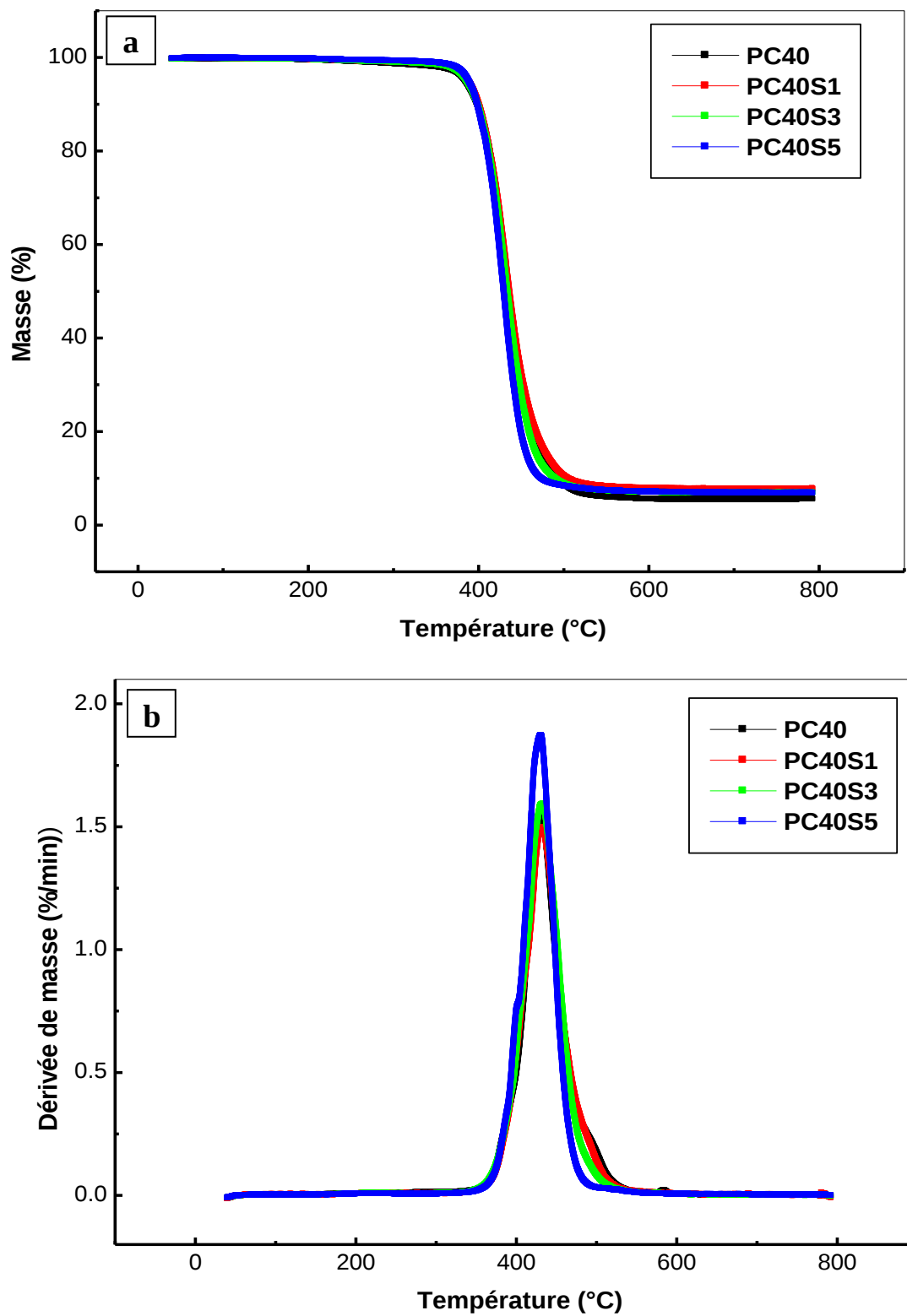


Figure III.21: Thermogrammes des mélanges PC40 sans et avec SEBS-g-MAH

(a): TG et (b): DTG

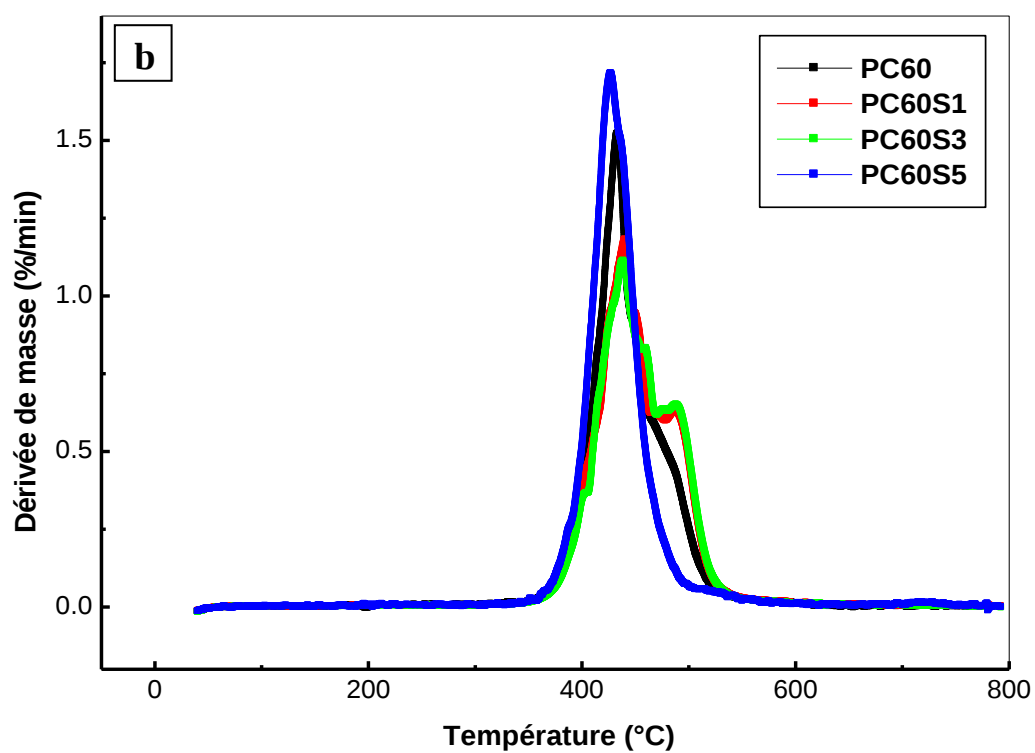
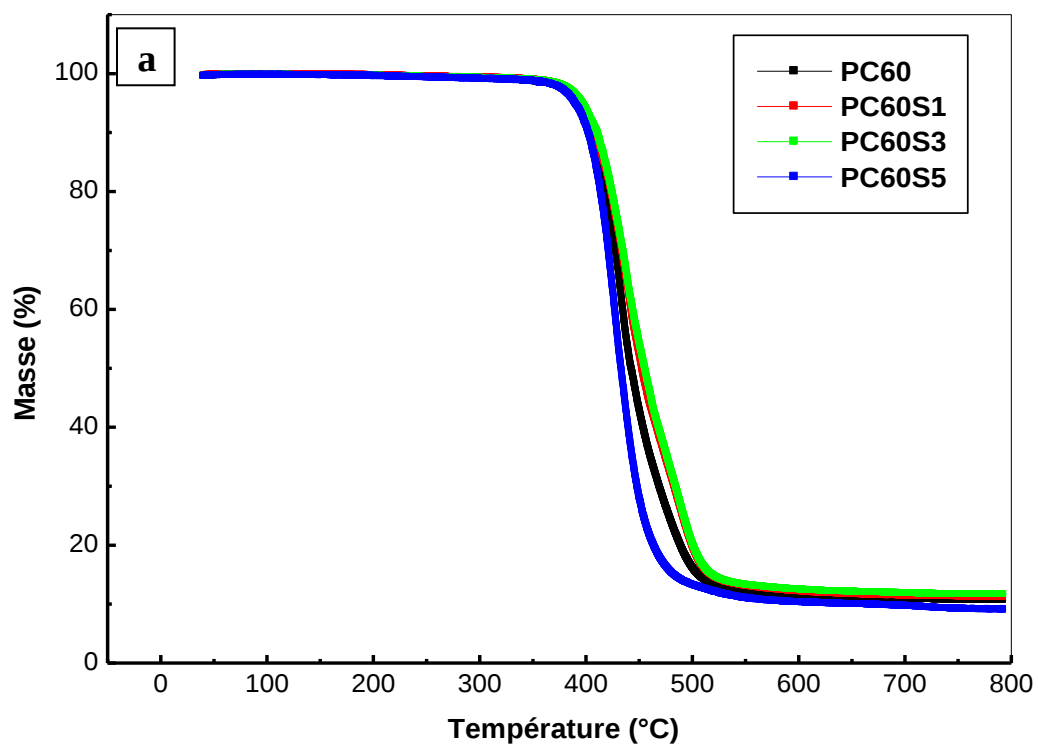


Figure III.22: Thermogrammes des mélanges PC60 sans et avec SEBS-g-MAH

(a): TG et (b): DTG

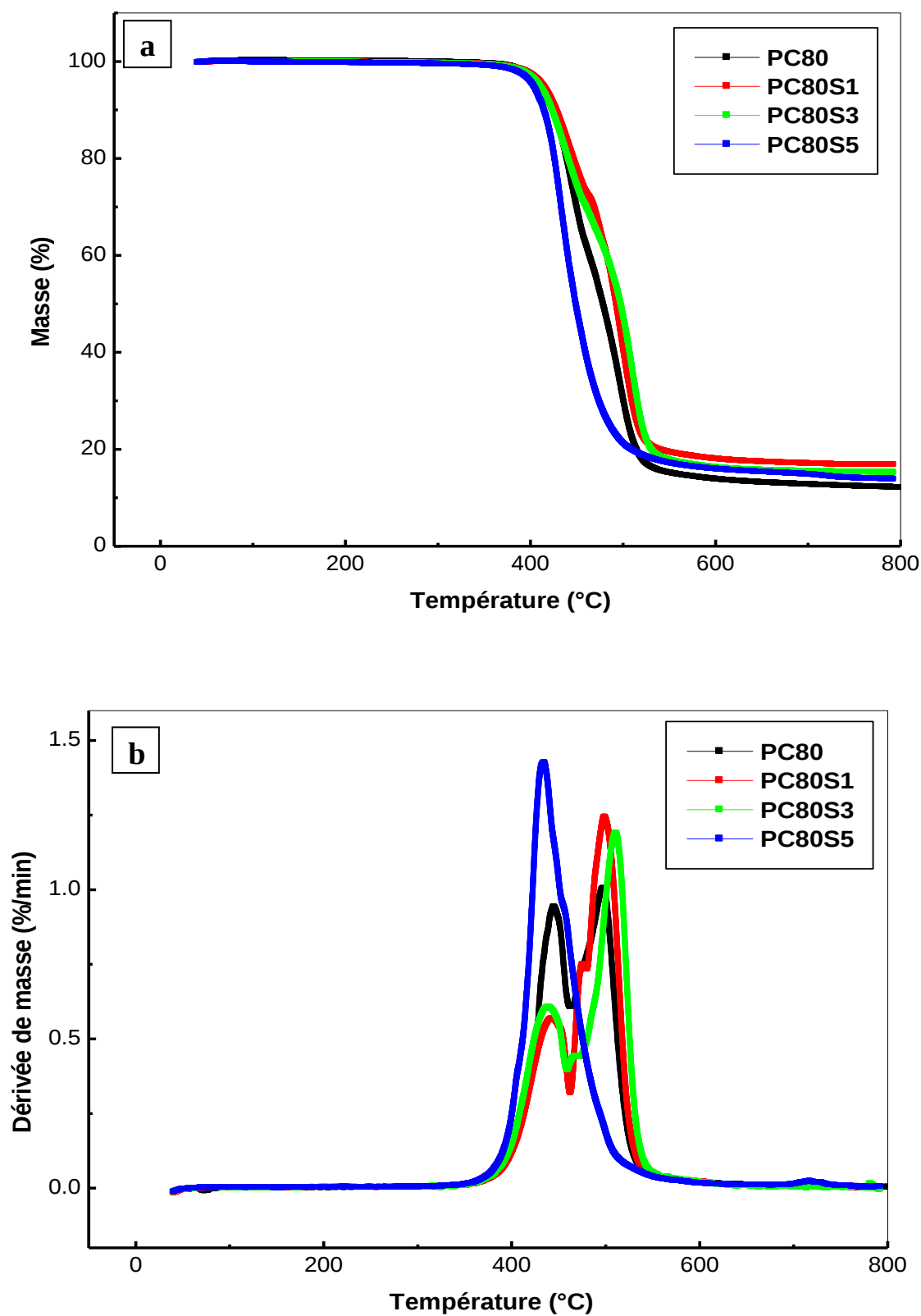


Figure III.23: Thermogrammes des mélanges PC80 sans et avec SEBS-g-MAH

(a): TG et (b): DTG

III.5. Morphologie de Mélanges de PC/ABS

La morphologie des mélanges de polymères immiscibles dépend fortement de plusieurs facteurs comme la composition, les conditions de transformation, la tension interfaciale, et les propriétés rhéologiques des constituants purs. Par conséquent, la morphologie résultante de ces mélanges est souvent grossière par rapport à celle des mélanges compatibilisés [24-26]. Souvent la morphologie est déterminée par la composition des mélanges, à faible concentration, la phase minoritaire se trouve dispersée dans la matrice et on observe une morphologie de type nodules. Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on obtient une structure co-continue composée de deux phases interpénétrées, et associée à des propriétés mécaniques améliorées, relative à un système de phase dispersée / continue [27, 28].

Les micrographies des surfaces cryofracturés des mélanges de PC/ABS: PC80, PC60 et PC40 sans compatibilisant sont représentés sur la figure III.24 (a), (b) et (c) respectivement.

Les micrographies (a), (b) et (c) montrent des domaines d'ABS dispersés d'une façon hétérogènes et une morphologie de type gouttelettes quasi-dispersées.

La figure III.24 (d), (e) et (f), représente les micrographes des mélanges de PC/ABS compatibilisés avec 1% de SEBS-g-MAH. L'addition du compatibilisant conduit à un clair changement dans la taille de la phase dispersée. La structure est devenue plus homogène et interconnectée et peut être considérée comme co-continue, cet effet est plus considérable pour le mélange PC60. Ces résultats montrent que le SEBS-g-MAH améliore l'interaction entre le PC et l'ABS et conduit à une morphologie co-continue.

La figure III.25 (g) et (h) montre les micrographes des mélanges de PC80 et PC60 compatibilisés avec 5% en SEBS-g-MAH. Il est clair que l'addition de 5% du compatibilisant conduit à une détérioration de la morphologie de ces mélanges, une décohésion à l'interface, ainsi des cavités liées à l'arrachement des particules ont été observées. Ces observations sont en fort accord avec les propriétés mécaniques qui révèlent la chute des propriétés mécaniques à un taux de 5% de SEBS-g-MAH.

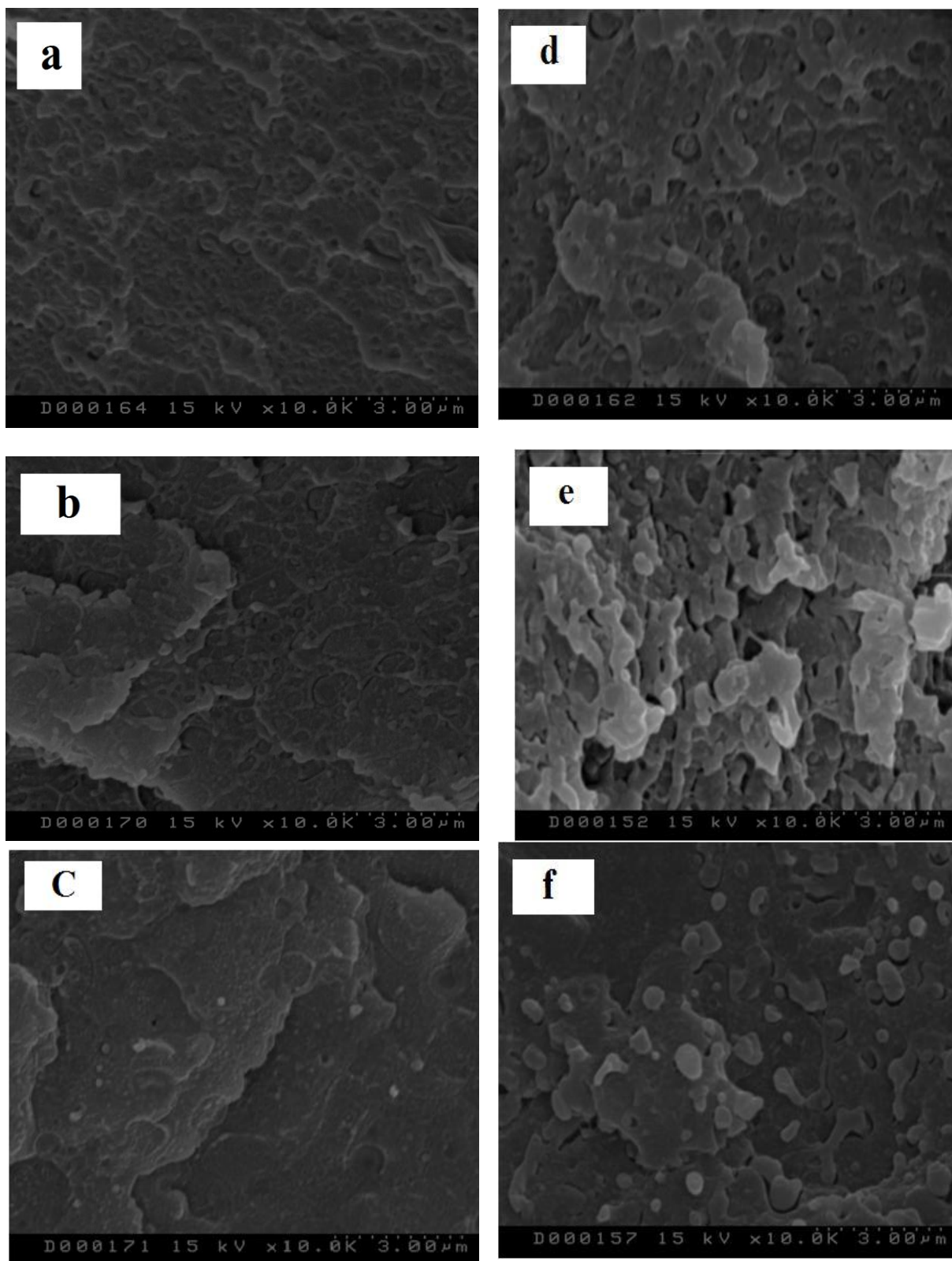


Figure III.24: Micrographies des mélanges PC/ABS sans et avec SEBS-MAH: (a) PC80, (b) PC60, (c) PC40, (d) PC80S1, (e) PC60S1, (f) PC40S1.

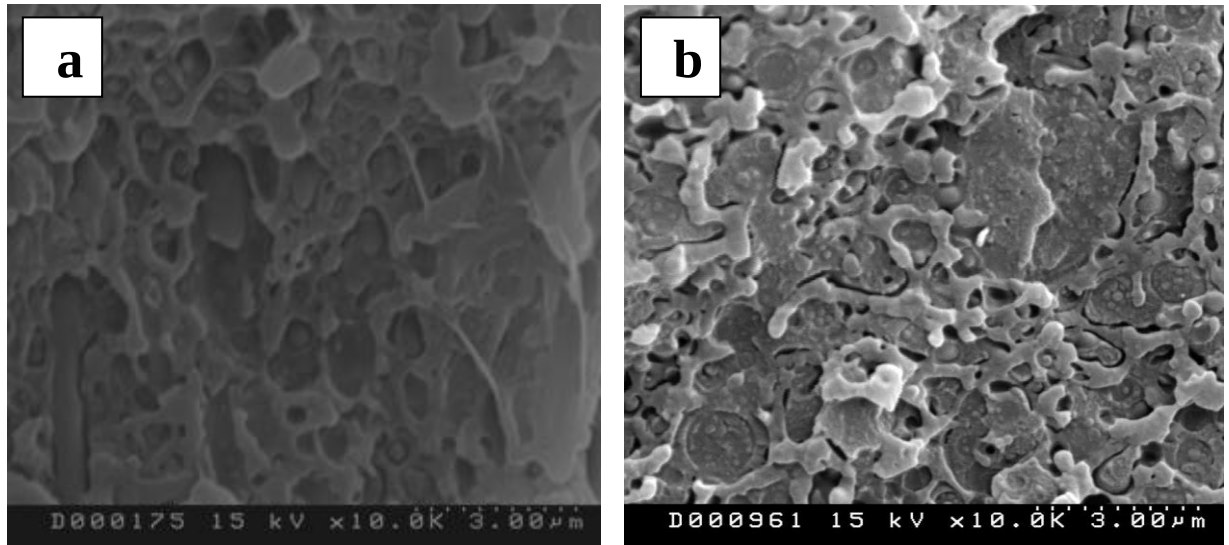


Figure III.25: Micrographies des mélanges PC/ABS sans et avec 5% de SEBS-MAH
(a) PC80S5, (b) PC60S5.

III.6. Propriétés Rhéologiques en Mode Dynamique des Mélanges de PC/ABS

Les propriétés rhéologiques des mélanges de polymères dépendent largement des changements morphologiques et de la tension interfaciale, de ce fait la mesure des propriétés rhéologiques est importante car, elle nous permet d'avoir des informations sur l'effet du compatibilisant ainsi la corrélation entre les propriétés rhéologiques, morphologique et mécaniques [29-31].

La figure III.26 présente la variation de la viscosité complexe du PC, ABS, PC40, PC60 et PC80 sans et avec 1% de compatibilisant en fonction de la fréquence, d'après la figure on constate que la viscosité de l'ABS est supérieure à celle du PC. Ainsi le PC et l'ABS présentent des comportements différents, la viscosité complexe du PC est constante en fonction de la fréquence présentant un comportement newtonien à basse fréquence. Par ailleurs, la viscosité complexe d'ABS diminue avec l'augmentation de la fréquence.

Pour les mélanges sans compatibilisant, on constate que la viscosité complexe diminue avec l'augmentation de la fréquence à des valeurs même inférieures à ceux du PC et ABS, présentant un comportement dite rhéofluidifiant. La viscosité complexe des mélanges majoritaires en ABS (PC40) à basse fréquence, est supérieure à celle de PC80 et PC60, par ailleurs à des fréquences élevées le PC80 présente des valeurs élevées de viscosité par rapport au PC40 et PC60. L'addition de 1% de compatibilisant augmente

d'une façon significative la viscosité des mélanges compatibilisés par rapports aux mélanges non compatibilisés. L'augmentation de la viscosité complexe est consistante avec les résultats des propriétés mécaniques. Donc on peut dire que SEBS-g-MAH acte come compatibilisant à un taux de 1%.

Ainsi, les résultats de la viscosité complexe indiquent que l'addition du compatibilisant SEBS-g-MAH aux mélanges de PC/ABS entraine une modification des propriétés morphologiques, mécaniques et rhéologiques. La corrélation entre les propriétés mécaniques et morphologiques des mélanges compatibilisés est largement étudiée en littérature, par ailleurs la corrélation entre les propriétés morphologiques et rhéologiques est récemment abordée [27,32-38]. Le compatibilisant est partiellement immobilisé à la surface des gouttelettes et rend le mélange plus visqueux, puisque la viscosité complexe augmente, et rend le mélange plus élastique par l'augmentation du module de conservation et des temps de relaxation élevés [38].

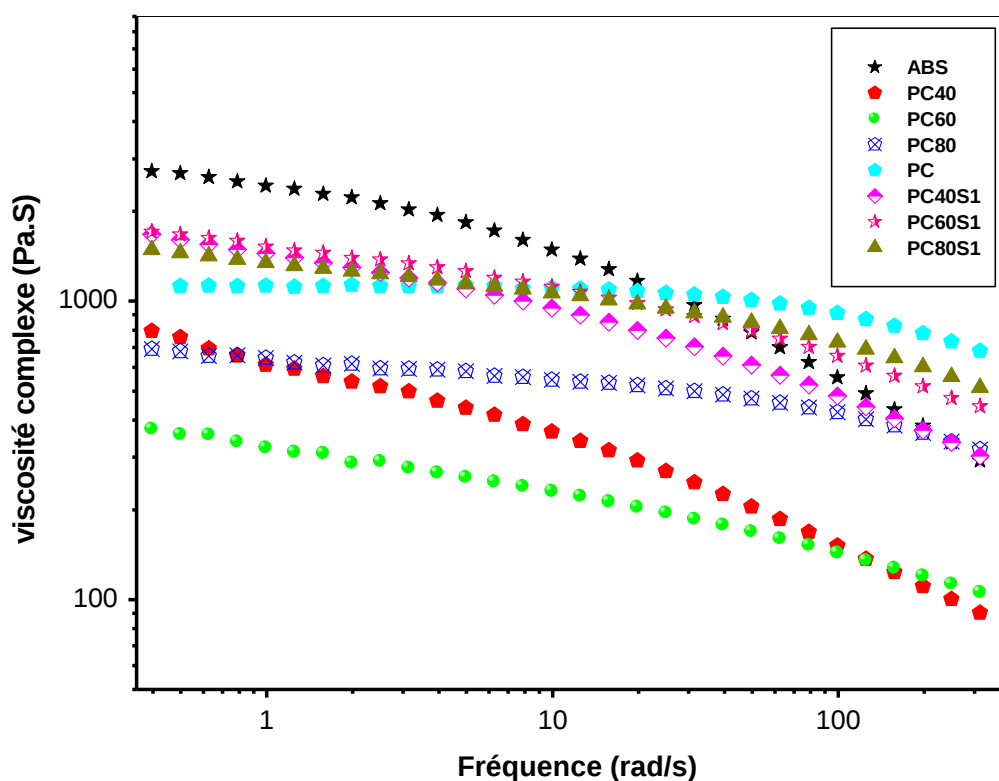


Figure III.26: Variations de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour le PC, ABS et les mélanges PC/ABS sans et avec 1% de SEBS-g-MAH.

Compte rendu des résultats précédents, notre objectif est de comprendre les résultats de la viscoélasticité dynamique dans le but d'obtenir des informations sur les changements morphologiques et les mécanismes de séparation de phase produits pendant la compatibilisation. En effet, l'écoulement des mélanges de polymères immiscibles, reflète la dépendance entre la microstructure et les propriétés viscoélastiques. Pour les mélanges de polymères binaires, le constituant mineur forme des gouttes sphériques dans une matrice, qui constitue la phase continue. L'augmentation de la fraction de la phase mineure entraîne une percolation de ce dernier et forme une morphologie co-continue [27].

La figure III.27 (a) et (b) montre l'évolution du module de conservation des mélanges non compatibilisés et compatibilisés respectivement, en fonction de la fréquence à 250°C. Le comportement viscoélastique des mélanges de PC/ABS est dévié du comportement classique (le module de conservation est proportionnel à (ω^2)) et est clairement observé pour le polycarbonate vierge. Les mélanges non compatibilisés présentent une diminution dans le module de conservation à des basses fréquences (figure III.27 (a)) présentant une morphologie de type matrice-goutte, caractère des mélanges non miscibles. Au contraire les mélanges compatibilisés présentent une structure plus continue comme il est montré dans les micrographes de SEM, et un comportement qui suit la loi de puissance. Ces résultats indiquent une morphologie associée avec un degré d'inter-connectivité élevé.

L'étude du comportement viscoélastique linéaire des mélanges de polymères est un outil important pour évaluer la tension interfaciale, ou suivre l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères [39].

La rhéologie des mélanges de polymères non miscibles avec une morphologie de type gouttelettes-matrices peut être prédite par le modèles d'émulsion (modèle de Palierne, par exemple), qui sont généralement utilisés pour prévoir le comportement rhéologique des mélanges de polymères. Palierne [40] a développé un modèle permettant de prévoir le comportement viscoélastique linéaire des émulsions de polymères. Il prend en considération la taille des gouttelettes viscoélastiques, leur distribution dans une matrice viscoélastique et la tension interfaciale entre les deux composants.

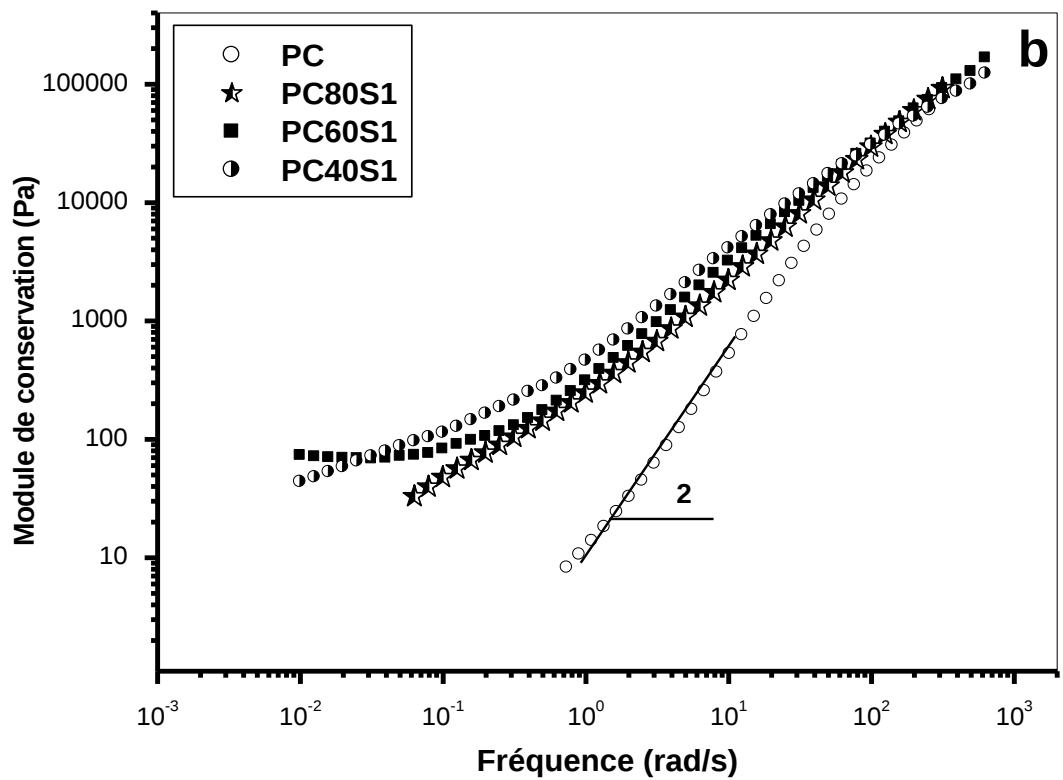
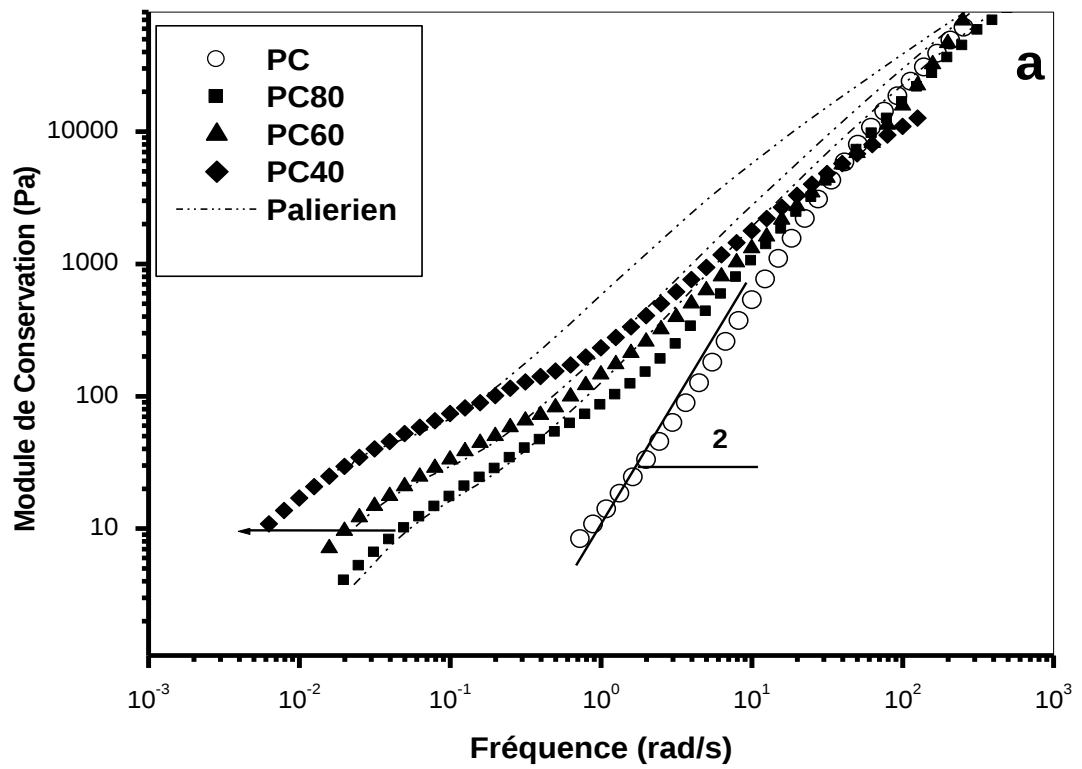


Figure III.27: Variation du module de stockage et de module de perte des mélanges de PC/ABS : (a) sans compatibilisant et (b) avec 1% de SEBS-g-MAH.

Pour les mélanges de polymères avec une structure gouttelette-matrice, l'augmentation de l'élasticité est attribuée à la déformation et à la relaxation des gouttelettes pendant l'essai oscillatoire. Les gouttelettes sont déformées avec l'application d'écoulement oscillatoire à des fréquences supérieures, mais la relaxation aux basses fréquences est gouvernée par la tension interfaciale. Dans de nombreux cas, le module dynamique peut être prévu par le modèle de Palierne [40], permettant d'évaluer la tension interfaciale à partir des résultats viscoélastiques. Le module complexe du mélange est donné par l'équation suivante, qui est le cas le plus simple du modèle de Palierne, compte tenu d'une distribution étroite des diamètres de gouttelettes et à une tension interfaciale constante (équation III.2):

$$\mathbf{G}_B^*(\omega) = \mathbf{G}_{\text{mat}}^*(\omega) \frac{1+3\phi\mathbf{H}^*(\omega)}{1-2\phi\mathbf{H}^*(\omega)} \quad (\text{Eq.III-2})$$

Où G_m , G_d et G_B sont les modules complexes de la matrice, la phase dispersée, et le mélange, respectivement, α est la tension interfaciale entre les phases, ϕ est la fraction volumique de la phase dispersée avec le rayon moyen R_V , et $H^*(\omega)$ est définie comme suit:

$$\mathbf{H}^*(\omega) = \frac{\left[4\frac{\alpha}{R_V} \{2\mathbf{G}_m^*(\omega) + 5\mathbf{G}_d^*(\omega)\} + \{\mathbf{G}_d^*(\omega) - \mathbf{G}_m^*(\omega)\} \{16\mathbf{G}_m^*(\omega) + 19\mathbf{G}_d^*(\omega)\} \right]}{\left[40\frac{\alpha}{R_V} \{\mathbf{G}_m^*(\omega) + \mathbf{G}_d^*(\omega)\} + \{2\mathbf{G}_d^*(\omega) + 3\mathbf{G}_m^*(\omega)\} \{16\mathbf{G}_m^*(\omega) + 19\mathbf{G}_d^*(\omega)\} \right]} \quad (\text{Eq.III-3})$$

Nous avons considéré α/R_V comme un seul paramètre et utilisé l'équation III.1 pour obtenir les meilleures formes des données expérimentales pour les mélanges non compatibilisés. Comme on peut le voir sur la figure III.27 (a), le fit d'équation de palierne est faible. Cette inadéquation est attribuée à la complexité de notre système, composé de deux polymères amorphes, le PC et l'ABS, qui est à son tour composé de particules de polybutadiène greffées sur le SAN. Les mélanges PC/ABS avaient une morphologie en trois phases, le SAN forme une phase dispersée dans une matrice PC continue et le SAN greffé avec le butadiène forme des domaines dans la phase SAN dispersée. En outre, la miscibilité partielle est décrite pour le mélange de PC/SAN [41,42]. Dans tous les cas, les meilleurs fit sont montrés sur la figure III.27 pour les mélanges non compatibilisés. Les valeurs de α/R_V de l'équation (3) sont 150, 130 et 100

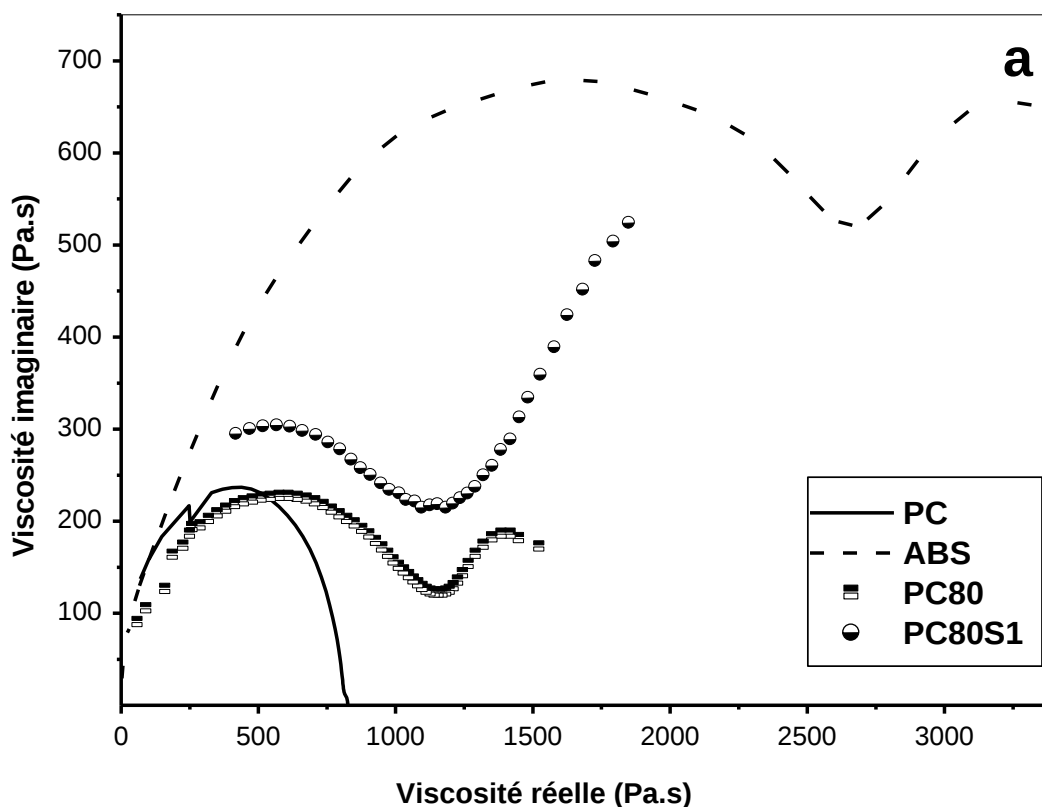
N/m^2 pour PC80, PC60 et PC40 respectivement. Le rapport α/RV reflète la tension de l'interface. Le taux d'ABS augmente, la tension de l'interface diminue et la position du pic de l'interface décale à des temps de relaxation plus longs.

D'autre part, la figure III.27 (b) montre les différentes tendances du comportement viscoélastique observé des mélanges compatibilisés. La différence est particulièrement sensible pour le mélange PC60S1, pour lequel un module de plateau (G' indépendant de la fréquence) est observé à des fréquences inférieures à $0,1 \text{ rad / s}$, indiquant un changement dans la nature de l'interface, ainsi un plateau présent dans le mélange PMMA/PS [35,43] compatibilisés a été observé, ceci peut s'expliquer d'après les auteurs par l'augmentation des interactions à l'interface, ce qui augmente l'épaisseur interfaciale et réduit la tension interfaciale. Un tel comportement a également été rapporté par Lopez-Barron et al. [36], pour les mélanges de PS (FLPS) / SAN20, la séparation des phases conduit à une structure co-continue. En outre, Yu et al. [44] suggèrent un modèle rhéologique pour corrélérer la viscoélasticité linéaire et l'information structurelle d'un mélange à la structure co-continue. Les résultats calculés à partir de ce modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, ce qui prouve le lien entre la structure co-continue et la viscoélasticité linéaire des mélanges.

En comparant les résultats G' de la figure III.27 (a) et (b), on peut dire que l'élasticité supplémentaire remarquée à l'interface des phases séparées des mélanges, est plus perceptible pour les mélanges compatibilisés. Pour une meilleure quantification de la contribution élastique des constituants purs et de l'interface, des tracés de Cole-Cole ont été utilisés.

La figure III.28 (a), (b) et (c) montre les courbes de Cole-Cole pour le PC, ABS et les mélanges PC80, PC60 et PC40. Le demi-cercle n'est obtenu que pour le PC, Par ailleurs l'ABS et les autres mélanges présentent un second pic à des valeurs élevées de η' , relatif à la contribution due à l'interface. C'est-à-dire que le pic supplémentaire représente la relaxation des gouttelettes de la phase dispersée. Le pic des mélanges non compatibilisés se produisent aux différents temps de relaxation. Les mélanges PC80 montrent un extra pic à $\lambda \approx 3 \text{ s}$ (correspondant à un maximum à $\omega = 0,3 \text{ radian / s}$). Les mélanges PC60 montrent le pic caractéristique à $\lambda \approx 40 \text{ s}$ et le temps de relaxation de PC40 correspond à $\lambda \approx 80 \text{ s}$. La relaxation est ralentie avec l'augmentation de la teneur en ABS.

Cependant, les graphes de Cole-Cole pour les mélanges compatibilisés (figure III.28) montrent une queue dans la région η' élevée, relatif à un processus de relaxation interfaciale plus lent. Un comportement similaire a également été rapporté par Li et al.[45] pour le mélange PMMA/styrène-anhydride maléique (SMA) avec une morphologie co-continue et par Lopez-Barron et Macrosko [36] pour les mélanges 50/50 PS120K / SAN20 de morphologie co-continue. Les auteurs ont affirmé que le processus de relaxation élevé correspond aux relaxations lentes de réseaux interpénétrés forme l'interface co-continue. La réduction de la tension interfaciale par l'agent compatibilisant, favorise la morphologie co-continue dans une gamme plus large de compositions [38,46]. D'après Lopez-Barron et Macosko [36], la linéarité à haute valeurs de η' et le suit de la loi de puissance à basses fréquences sont associés à la large distribution des temps de relaxation à courbure et à l'interface de la morphologie co-continue.



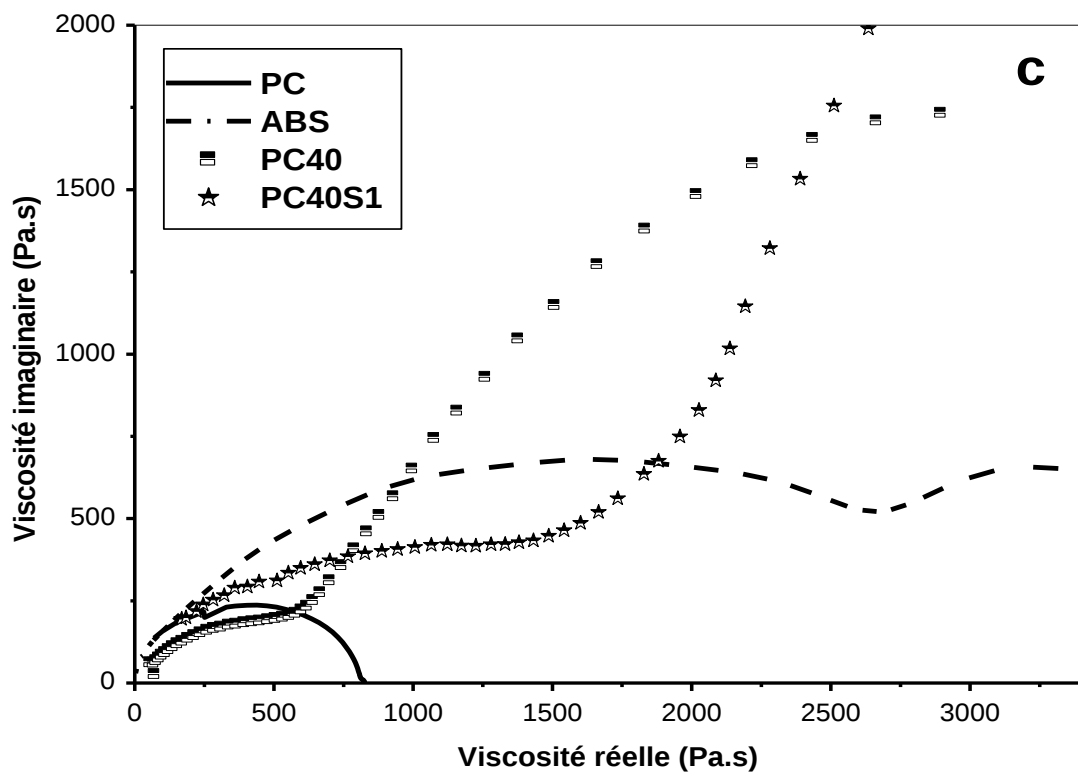
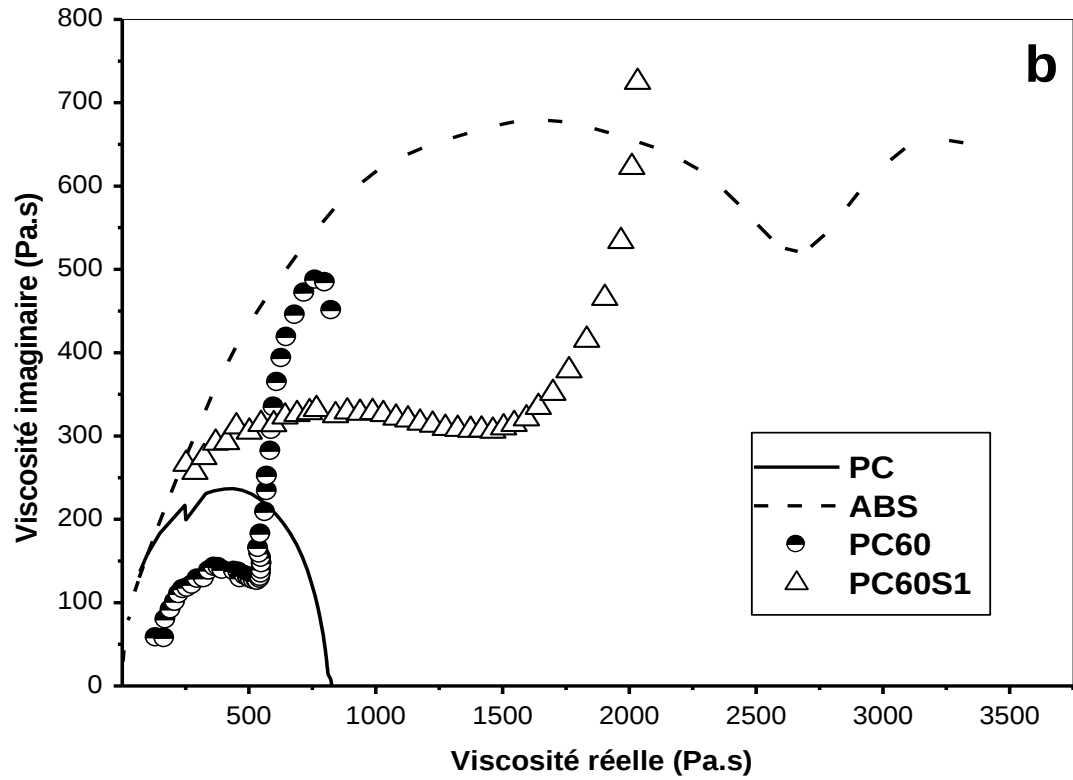


Figure III.28: Les tracés Cole-Cole des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant à 250 °C: (a) PC80, (b) PC60, (c) PC40

Une étude plus approfondie de la miscibilité des mélanges a été réalisée à partir de l'analyse des temps de relaxation en utilisant le spectre de relaxation des contraintes $H(\lambda)$. Le spectre de relaxation peut être exprimé en termes de module de conservation dynamique G' et de module de perte G'' conformément aux différences procédures numériques d'élaboration développées par Ninomiya et Ferry, où λ est le temps de relaxation:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d\ln\lambda \quad (\text{Eq. III-4})$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d\ln\lambda \quad (\text{Eq. III-5})$$

Nous avons utilisé la méthode d'analyse non linéaire inclus dans le logiciel Rheology Advantage développé par TA Instruments en collaboration avec Elster et al.[48] et Honerkamp et Weese [48] afin de calculer les spectres de relaxation $H(\lambda)$ des constituants pur et des mélanges. L'analyse a été réalisée selon la méthode proposée par Gramespacher et Meissner [49] qui consiste à tracer le weighted spectre de relaxation $\lambda H(\lambda)$ versus (λ) pour séparer les temps de relaxation de l'interface de la contribution des constituants.

Les résultats $\lambda H(\lambda)$ de nos mélanges et des composants purs sont présentés à la figure III.29. Les pics correspondants au PC pur et d'ABS pure sont clairement observés. Comme pourrait être attendu, en raison de la complexité physico-chimique de l'ABS susmentionnée, le pic de relaxation de l'ABS est plus large que celui du PC. Le mélange PC40S1 montre un seul pic de relaxation large, indiquant une morphologie co-continue du système. Ceci est en accord avec les conclusions de Lopez-Barron et Macosko qui rapporte que la tension interfaciale, qui donne lieu à un pic séparé, comme on le voit ci-dessous, a un effet nul dans les mélanges avec une morphologie co-continue [36].

Les résultats sont radicalement différents pour les mélanges PC80. Le mélange PC80 et PC80S1 montrent plusieurs pics de relaxation. Les trois pics observés dans le cas du mélange PC80 non compatibilisé peuvent être expliqués comme suit:

a- La relaxation la plus basse (autour de $\lambda = 8 \times 10^{-4}$ s) est similaire avec la relaxation des domaines riches en PC dans le mélange et représente la relaxation de ce polymère.

b- La relaxation autour de $\lambda = 6 \cdot 10^{-3}$ est probablement due aux domaines dans lesquels la miscibilité susmentionnée entre les particules PC et SAN de l'ABS est reflétée.

c- Le pic de relaxation observé à des périodes plus longues (environ 3 s) est considérée comme étant dû à la tension interfaciale des gouttelettes, d'après les résultats de la littérature des mélanges de polymères en émulsion [35, 50, 51].

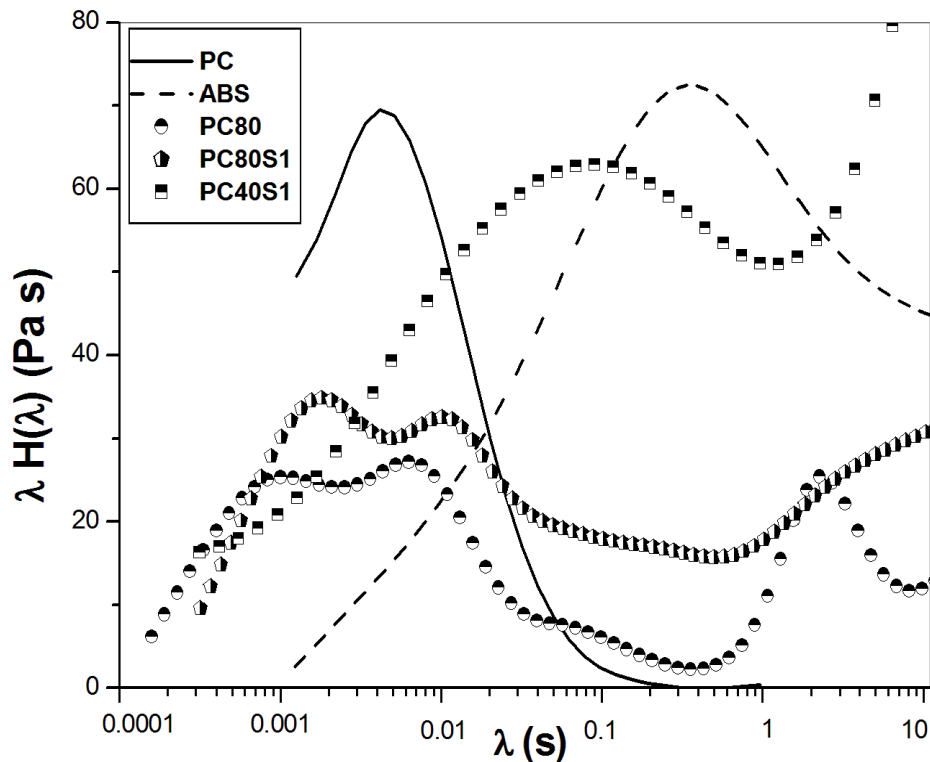


Figure III.29: Spectre de relaxation du PC, d'ABS et des mélanges de PC/ABS

Les résultats obtenus pour le mélange PC80S1 compatibilisé confirment la faisabilité de l'analyse des spectres $\lambda H(\lambda)$ pour mieux comprendre la relation morphologie-rhéologie dans les mélanges de polymères. Les pics respectifs correspondant à des domaines de PC et des domaines miscibles de PC et SAN, comme expliqué ci-dessus, et apparaissent légèrement décalés vers des temps long, indiquant l'effet de l'agent compatibilisant. En outre, le pic dans le cas du mélange PC80S1, correspond à des domaines de PC, est supérieur au pic de PC et SAN miscibles, tandis que pour le mélange compatibilisé, un effet opposé a été observé (le pic de PC étant

plus bas). Cela reflète le fait que l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH a un effet négatif sur la compatibilité des mélanges de PC/ABS.

Un autre résultat significatif de l'analyse des spectres $\lambda H (\lambda)$ est la présence d'un troisième pic, observé à des temps longs pour le mélange PC80 non compatibilisé et les mélanges PC40S1 et PC80S1 compatibilisés. Comme expliqué ci-dessus, ce remarquable pic est dû à la tension interfaciale des gouttelettes, et devrait, par conséquent disparaître lorsque la tension interfaciale est très réduite par la présence de l'agent compatibilisant.

Références Bibliographiques

- [1] M.A. Peydró, F. Parres, J.E. Crespo. "***Recovery of recycled acrylonitrile–butadiene–styrene, through mixing with styrene–ethylene/butylene–styrene*** ", J. Mater. Process. Technol., 213 (2013), pp 1268-1283.
- [2] R. Krache, I. Debbah. "***Some mechanical and thermal properties of PC/ABS blends*** ", Mater. Sci. Appl., 2 (2011), pp 404-410.
- [3] S.C. Tjong, Y.Z. Meng. "***Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blend***". Eur. Polym. J., 36 (2000), pp 123-129.
- [4] H. Suarez, J.W. Barlow, D.R. Paul. "***Mechanical properties of ABS/polycarbonate blends***". J. Appl. Polym. Sci., 29 (1984), pp 3253-3259.
- [5] X. Liu, H. Bertilsson. "***Recycling of ABS and ABS/PC blends*** ". J. Appl. Polym. Sci., 74 (1999), pp 510-515.
- [6] B.C. Jang, S.Y. Huh, J.G. Jang. "***Mechanical properties and morphology of the modified HDPE/starch reactive blend*** ". J. Appl. Polym. Sci., 82 (2001), pp 3313-3320.
- [7] I. González, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal. "***Rubber toughened polyamide 6/clay nanocomposites***". Compos. Sci. Technol. 66 (2006), 1833-1843.
- [8] O. Moinijazani, A. Arefazar, S.H. Jafari. "***A study on the effects of SEBS-g-MAH on the phase morphology and mechanical properties of polypropylene/polycarbonate/SEBS ternary polymer blends***". J. Appl. Polym. Sci., 121 (2011), pp 2680-2687.
- [9] J.J. Huang, H. Keskkula, D.R. Paul. "***Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior***". Polymer., 45 (2004), 4203-4215.
- [10] A. Farzadfar, S. NouriKhorasani. "***Effect of EVA-g-MAH on mechanical properties of PC/ABS blends***". Polym. Plast. Technol. Eng., 51 (2012), pp 1424-1426.
- [11] L.M. Robeson. "***Polymer blends: a comprehensive review***". Ed: Hanser Gardner Publication Inc, Munich, Germany, (2007).

- [12] G. Zhao, Z. Pan, J. Wang. "**Toughening and compatibilization of acrylonitrile–butadiene–styrene/poly (ethylene terephthalate) blends**", *Macromol. Sci. Phys.*,50 (2011), pp 821-830.
- [13] A. Farzadfar, S. NouriKhorasani,S. Khalili. "**Blends of recycled polycarbonate and acrylonitrile–butadiene–styrene: comparing the effect of reactive compatibilizers on mechanical and morphological properties**", *Polym. Inter.*, 63 (2014), pp 145-150.
- [14] B. Zhao, Q. Wang, G. Hu, B. Wang, Y. Li, J. Song, Z. Wang, Q. Li. "**Effect of methyl methacrylate graft acrylonitrile-butadiene-styrene on morphology and properties of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene blend** ", *J. Macromol. Sci, Part B: Phys.*,51 (2012), pp 2276-2283.
- [15] S. Balakrishnan, N.R. Neelakantan. "**Mechanical properties of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS**". *Polym. Int.* 45 (1998), pp 347-352.
- [16] A. Ramteke, S.N. Maiti. "**Mechanical properties of polycarbonate/modified acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer blend**". *J. Appl. Polym. Sci.*116 (2010), pp 486-492.
- [17] J.D. Keitz, J.W. Barlow, D.R. Paul, "**Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers**". *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984), pp 3131-3145.
- [18] T.A. Callaghan, K. Takakuwa, D.R. Paul. "**Polycarbonate-SAN copolymer interaction**", *Polymer.*, 34(1993), pp 3796-3808.
- [19] C.G. Cho, T.H. Park, Y.S. Kim, "**Interfacial enrichment of a compatibilizing graft copolymer in a partially miscible polymer blend**". *Polymer.*,38 (1997), pp 4687-4696.
- [20] W. Kim, C. Burn. "**Thermal behavior, morphology, and some melt properties of blends of polycarbonate with poly (styrene-co-acrylonitrile) and poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)**", *Polym. Eng. Sci.*, 28(1988), pp 1115-1125.
- [21] J. Más, A. Vidaurre, J.M. Meseger, F. Romero, M.M. Pradas, J. L. Gómez Ribelles, M.L.L. Maspocho, O.O. Santana, P. Pagès, J. Pèrez-Folch. "**Dynamic Mechanical Properties of Polycarbonate and Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Copolymer Blends**", *J. Appl. Polym. Sci.*, 83(2002), pp 1507-1516.

- [22] R. Greco, M.F. Astarita, L. Dong, A. Sorrentino. "**Polycarbonate/ABS blends: processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior**", Adv. Polym. Tech., 13 (1994), pp 259-274.
- [23] N. Yin, Y.X. Zhang, Y. Zhang, X.F. Zhang, W. Zhou. "**Preparation and properties of PC/SAN alloy modified with styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer**". J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007), pp637-643.
- [24] J.S.Borah, T.K.Chaki. "**Dynamic rheological, morphology and mechanical properties of compatibilized LLDPE/EMA blends**". J. Polym. Res.18 (2011), pp 907-916.
- [25] G. Wildes, H. Keskkula, D. R. Pau. "**Morphology of PC/SAN Blends: Effect of Reactive Compatibilization, SAN Concentration, Processing, and Viscosity Ratio**", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Physics., 37 (1999), pp 71-82.
- [26] S. Bärwinkel, A. Seidel, S. Hobeika, R. Hufen, M. Mörl, V. Altstädt. "**Morphology Formation in PC/ABS Blends during Thermal Processing and the Effect of the Viscosity Ratio of Blend Partners**", Materials.,9 (2016), 659-678.
- [27] P. Pötschke, D.R Paul. "**Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends**", J. Macromol. Sci, Part C: Polym. Rev., 43 (2003), pp 87-141.
- [28] J.P.F. Inberg, R.J. Gaymans. "**Co-continuous polycarbonate/ABS blends**". Polymer., 43 (2000), pp 2425-2434.
- [29] M.L. Xue, Y.L. Yu, H.H. Chuah, J.M. Rhee, N.H. Kim, J.H. Lee. "**Miscibility and compatibilization of poly(trimethylene terephthalate)/acrylonitrile-butadiene-styrene blends**". Eur. Polym. J., 43 (2007), pp3826-3837.
- [30] J.M. Huang, "**Polymer blend of poly(trimethylene terephthalate) and polystyrene compatibilized by styrene-glycidyl methacrylate copolymer**", J. app. Polym. Sci., 88 (2003), pp2247-2257.
- [31] A. Pei, A. Liu, T. Xi, G. Yang, "**Blend of Immiscible polystyrene / Polyamide 6 via Successive in-situ polymerization**", Macromol. Chem. Phys., 207 (2006), pp1980-1985.

- [32] I. Vinckier, H.M.Laun. "**Manifestation of phase separation processes in oscillatory shear: droplet matrix systems versus co-continuous morphologies**". Rheol. Acta., 38 (1999), pp 274-286.
- [33] J. Wang, S. Velankar. "**Strain recovery of model immiscible blends: effects of added compatibilizer**". Rheol. Acta., 45 (2006), pp 741-753.
- [34] J. Silva, A.V. Machado, J. Maia. "**Rheological behaviour of compatibilized and non-compatibilized PA6/EPM blends**". Rheol. Acta., 46 (2007), 1091-1097.
- [35] J.Silva, A.V.Machado, P.Moldenaers, J.Maia. "**The effect of interfacial properties on the deformation and relaxation behaviour of PMMA/PS blends**". J. Rheol., 54 (2010), pp 797-813.
- [36] C.R. López-Barrón, C.W. Macosko. "**Rheological and morphological study of cocontinuous polymer blends during coarsening**", J. Rheol., 56 (2012), pp1315-1334.
- [37] C.R. López-Barrón, C.W.Macosko. "**Rheology of compatibilized immiscible blends with droplet-matrix and cocontinuous morphologies during coarsening**", J. Rheol. 58 (2014), pp1935-1953.
- [38] J.D. Martin, S. Velankar. "**Effects of compatibilizer on immiscible polymer blends near phase inversion**", J. Rheol., (51) 2007, pp 669-692.
- [39] Y. Márcio, P.S. Calvão, N.R. Demarquette, "**Rheological behavior of poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-ran-PS**", Rheol. Acta., 46 (2007), 653-664.
- [40] J.F. Palierne. "**Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension**", Rheol. Acta., 29 (1990), pp 204-214.
- [41] H.J. Jung, Y. Son, O.O. Park. "**Influence of acrylonitrile in styrene-acrylonitrile copolymer on the phase morphology and interfacial tension in blends of polycarbonate/styrene acrylonitrile copolymer**", Macromol. Res., 22 (2014), 146-153.
- [42] J.H. Chun, K.S. Maeng, K.S. Suh. "**Miscibility and synergistic effect of impact strength in polycarbonate/ABS blends**". J. Mater. Sci. 26 (1991), pp 5347-5352.
- [43] M. Yee, P.S. Calvao, N.R. Demarquette. "**Rheological behaviour of poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-ran-PS**", Rheol. Acta. 46 (2007), pp 653-664.

- [44] W. Yu, R. Li, C. Zhou. "***Rheology and phase separation of polymer blends with weak dynamic asymmetry***", Polymer., 52 (2011), pp 2693-2700.
- [45] R. Li, W. Yu, C. Zhou. "***Rheological characterization of droplet matrix versus co-continuous morphology***", J. Macromol. Sci. Part B., 45 (2006), pp 889-898.
- [46] R.C. Willemsse, A. Posthumade Boer, J. van Dam, A.D. Gotsis. "***Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension***", Polymer., 40 (1999), pp 827-834.
- [47] C. Elster, J. Honerkamp, J. Weese. "***Using regularization methods for the determination of relaxation and retardation spectra of polymeric liquids***". Rheol. Acta., 30 (1991), pp 161-174.
- [48] J. Honerkamp, J.A. Weese. "***A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra***", Rheol. Acta., 32 (1993), pp 65-73.
- [49] H. Gramespacher, J. Meissner. "***Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends***", J. Rheol., 36 (1992), pp 1127-1141.
- [50] D. Graebling, R. Muller, J.F. Palierne. "***Linear viscoelastic behaviour of some incompatible polymer blends in the melt-Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids***", Macromolecules., 26 (1993), pp 320-329.
- [51] F. Oosterlink, M. Mpers, H.M. Laun, P. Moldenaers. "***Morphology developments of a polystyrene /polymethyl methacrylate blend during startup of uniaxial elongational flow***", J. Rheol., 49 (2005), pp 897-918.

Chapitre IV

Effet du type d'ABS et du Compatibilisant sur Les Propriétés des Mélanges de PC / ABS

Le but de cette partie est d'étudier l'effet du type d'ABS et du taux du compatibilisant sur les propriétés des mélanges PC/ABS, pour cela, deux types d'acrylonitrile butadiène styrène ayant des taux différents en styrène, acrylonitrile et butadiène ont été utilisés, le premier ABS est noté ABS1 avec un taux de 31.9% en acrylonitrile, 27% en butadiène et 41.1% en Styrène, le deuxième noté ABS2 avec un taux de 5.2% d'acrylonitrile, 16 % en butadiène et 78.8% styrène.

Des mélanges contenant 70% de PC et 30% d'ABS ont été préparés sans et avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH. En suite l'efficacité de ce compatibilisant a été examinée par des tests mécaniques, thermique et morphologique.

IV.1. Propriétés Mécaniques

IV.1.1. Effet de SEBS-g-MAH sur les Propriétés Mécaniques des Mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2

Les propriétés mécaniques des mélanges de PC/ABS sont fortement affectées par la taille de la phase dispersée, par l'adhésion interfaciale [1], par la vitesse de déformation [2], ainsi parmi les paramètres les plus importants, le taux d'acrylonitrile et du butadiène dans l'ABS [1-5].

Dans ce contexte, nous avons utilisé deux grades d'ABS qui se différencie par leurs taux d'AN et de PB, ABS1 comporte 31.9% acrylonitrile, 27% butadiène, 41.1% styrène, et l'ABS2 comporte 5.2% acrylonitrile, 16 % butadiène and 78.8% styrène.

Les courbes contrainte-déformation des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2, sans et avec 1, 3 et 5% en SEBS-g-MAH, effectué à une vitesse de 10 mm/min sont illustré sur la figure IV.1, et le tableau IV.1 récapitule les valeurs des propriétés mécaniques des deux types des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2.

D'après la figure IV.1, on remarque que Le PC présente un comportement ductile, et possède les plus grandes valeurs de contrainte au seuil et à la rupture, ainsi que de déformation à la rupture par rapport aux ABS1 et ABS2, la rupture du PC se produit au-delà de 50% de déformation. Par ailleurs l'ABS1 présente une contrainte au seuil inférieure et une déformation supérieure à celle de l'ABS2.

L'addition de 30% d'ABS1 au PC entraîne une augmentation des propriétés en traction à des valeurs même supérieures à celles de PC et par conséquent rend les mélanges plus ductiles. Cependant l'addition de 30% d'ABS2 entraîne une augmentation de la contrainte et une diminution de la déformation, se comportant, ainsi comme un matériau rigide et fragile.

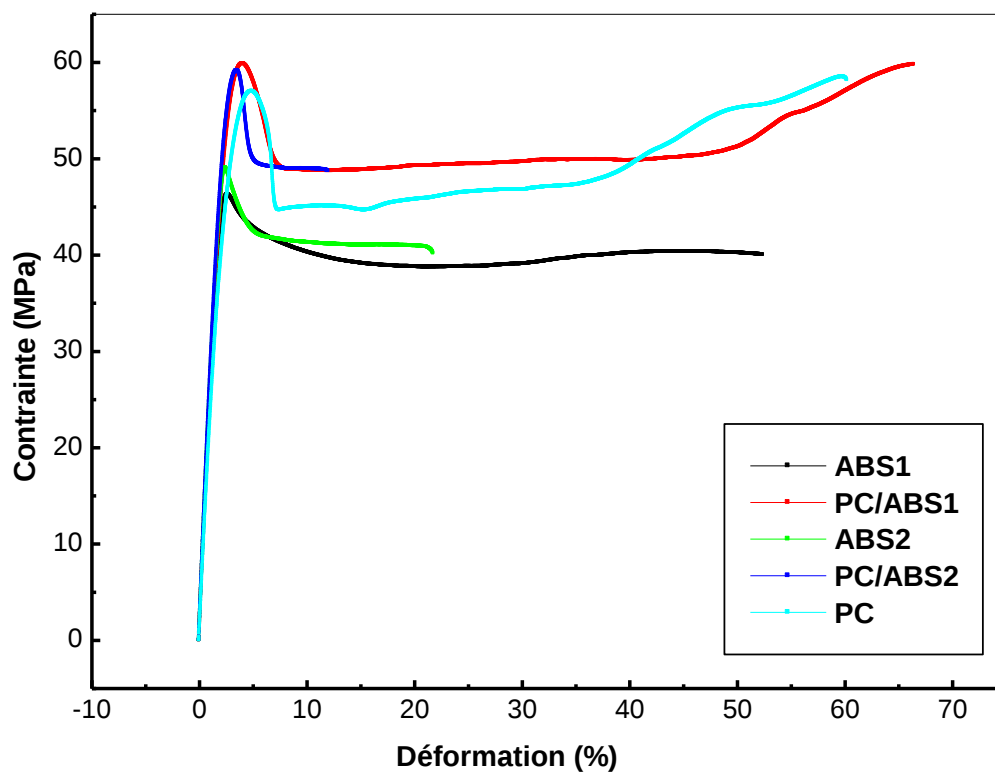


Figure IV.1: Courbes contrainte-déformation des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2

Ainsi le tableau ressort que l'ajout de l'ABS au PC entraîne une baisse des propriétés mécaniques, et en particulier l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs, principalement dans le cas du mélange PC/ABS2, puisque des valeurs inférieures à celles des polymères purs ont été observées. La diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc du mélange PC/ABS2 est attribuée au manque

d'adhésion interfaciale entre les phases des polymères, ce qui provoque un mauvais transfert de contrainte entre la matrice et la phase dispersée [6] et révèle l'incompatibilité des mélanges PC/ABS. Des tendances similaires sont trouvées en littérature, Jin et al [7] ont remarqué une augmentation de l'allongement à la rupture avec le taux de polybutadiène. Nigam et al. [8] et Tan et al. [9] ont trouvé que la résistance au choc des mélanges augmente avec la teneur en polybutadiène.

Tableau III.1: Valeurs des propriétés mécanique des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2

Composition	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à l'impact J/m
PC	2550	62	62	950
ABS1	2484	40	45	300
ABS2	2676	36	17	232
PC/ABS1	2663	58	64	406
PC/ABS2	2809	48	9	270

Les figures IV.2, IV.3 et IV.4 illustrent la variation de la contrainte à la rupture, du module de Young et d'allongement à la rupture des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2 sans et avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH.

Il est évident que l'incorporation de l'agent compatibilisant améliore, en général, les propriétés mécaniques des mélanges. L'addition de 1% de SEBS-g-MAH entraîne une augmentation de la contrainte à la rupture des mélanges de PC/ABS1, tandis que 3 et 5% font diminuer cette propriété. Concernant le mélange PC/ABS2, on remarque que la contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation du taux de compatibilisant. L'augmentation de la contrainte à la rupture est attribuée à l'augmentation de la tension interfaciale qui mène à un meilleur transfert de contrainte entre la phase dispersée et la matrice. Ainsi, l'addition du compatibilisant entraîne la diminution du module avec

l'augmentation du taux de compatibilisant pour les deux mélanges. Cet effet, est attribué à la nature d'élastomère et au faible module de SEBS-g-MAH [11-13].

La variation de l'allongement à la rupture de mélange PC/ABS2 après l'addition du compatibilisant, reflète une augmentation de ductilité, on remarque une augmentation progressive de l'allongement à la rupture en fonction de l'augmentation du taux de compatibilisant. Cependant, pour le mélange de PC/ABS1, l'allongement à la rupture augmente pour des taux de 1 et 3% de SEBS-g-MAH, puis diminue.

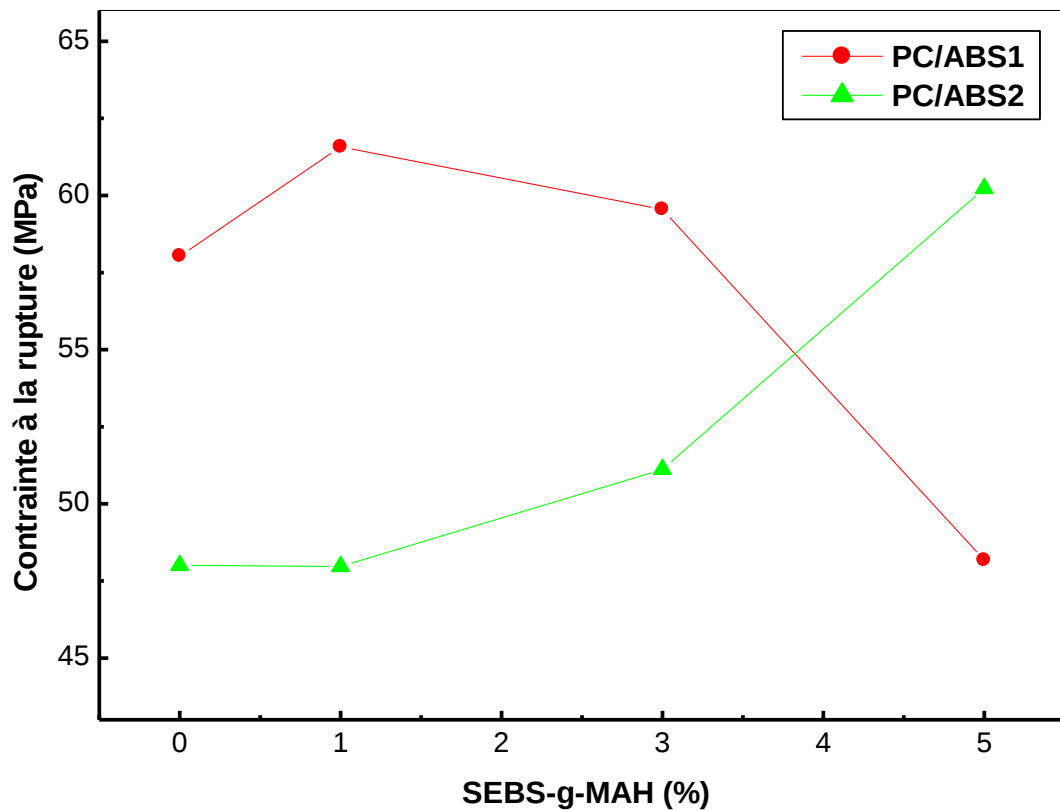


Figure IV.2: Variations de la contrainte à la rupture des mélanges de PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

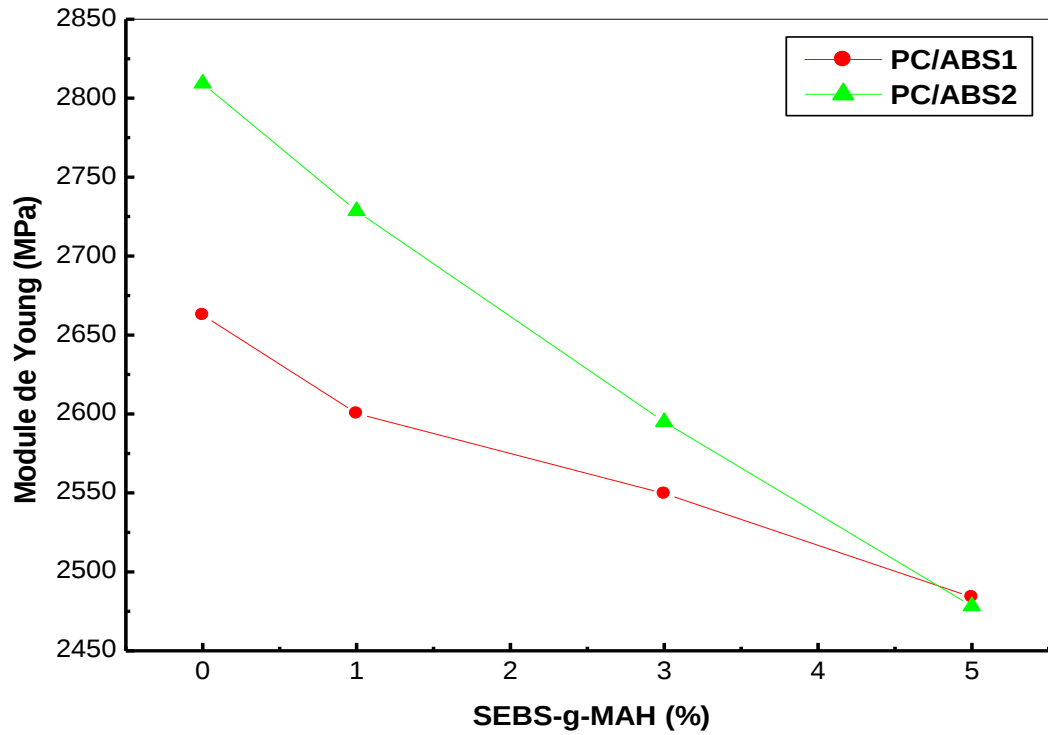


Figure IV.3: Variations du module de Young des mélanges PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

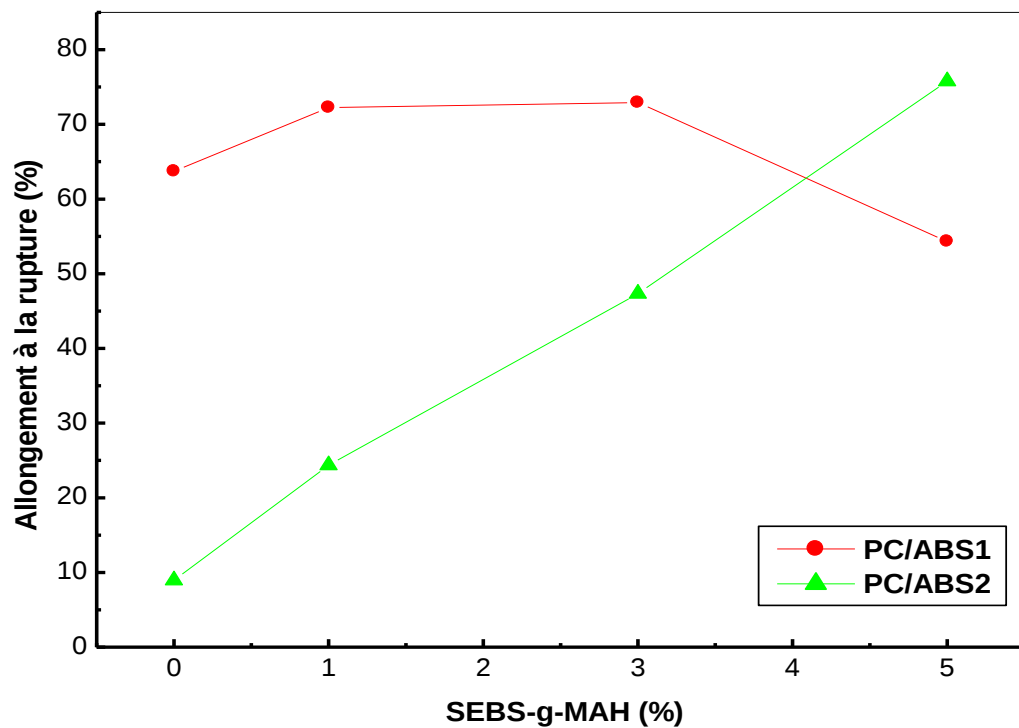


Figure IV.4: Variations de l'allongement à la rupture des mélanges PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

La figure IV.5 représente également la variation de la résistance aux chocs des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2 sans et avec l'addition de 1, 3 et 5% de SEBS-g-MAH. Le PC, l'ABS1 et l'ABS2 possèdent des résistances au choc de 950, 300 et 232 J/m respectivement, les mélanges de PC/ABS montrent des résistances au choc inférieures à celle du PC, et en particulier le mélange PC/ABS2 qui montre une valeur inférieure même à celle d'ABS2 et présente une rupture fragile.

Comparé aux mélanges non compatibilisés, les mélanges PC/ABS compatibilisés montrent une amélioration des valeurs de la résistance à l'impact, dans le cas de l'ABS2, la résistance au choc augmente avec l'augmentation de l'agent compatibilisant, et atteint une valeur de 437 J/m à 5% SEBS-g-MAH. Au contraire, pour les mélanges PC/ABS1 il y a une augmentation à un taux de 1% en poids, suivie d'une diminution à 3 et 5% SEBS-g-MAH.

L'augmentation de la résistance aux chocs et de l'allongement à la rupture pour ABS1 et ABS2, est due à la réaction entre les groupes MAH du SEBS-g-MAH et les groupements hydroxyle dans PC [5,13-15]. De plus, l'anhydride maléique peut réagir avec le butadiène de l'ABS lors du mélange à l'état fondu pour former un copolymère bloc ou greffé, ce qui pourrait augmenter la force interfaciale [16, 17]. Une explication possible de la diminution des propriétés mécaniques dans le cas de mélanges PC/ABS1, que le compatibilisant qui se trouve en quantité excessive vient de se séparer de l'interface, et devenant une phase séparée, agissant comme un concentrateur de contrainte et par conséquent diminue l'allongement à la rupture [1].

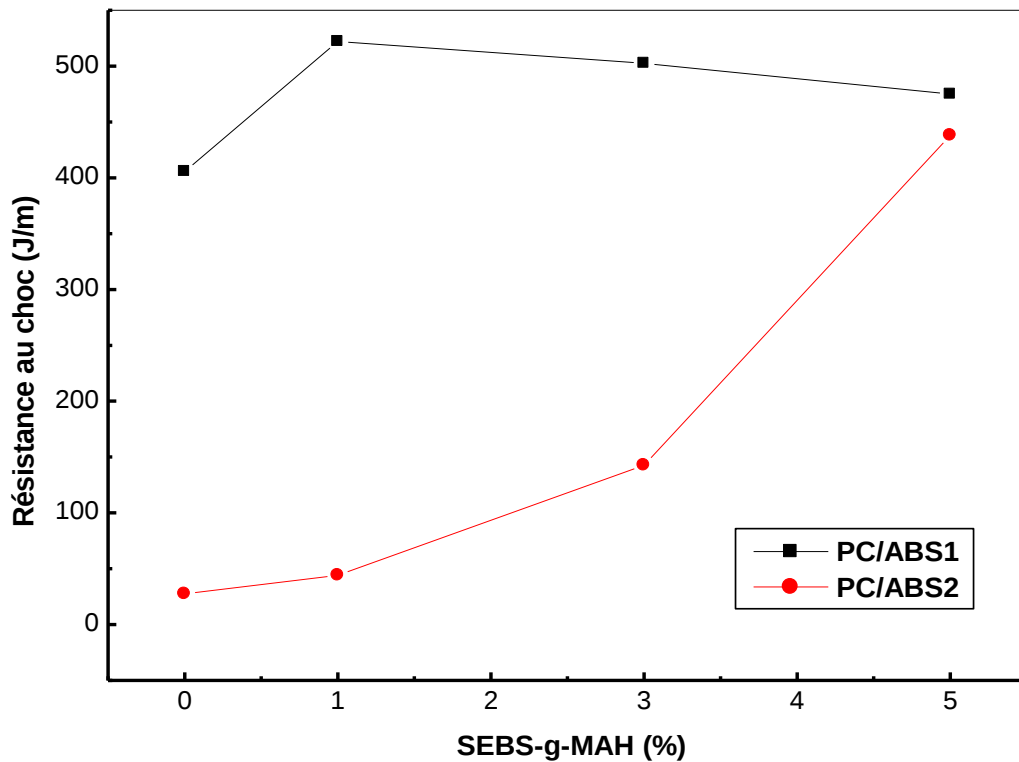


Figure IV.5: Variations de la résistance au choc des mélange de PC/ABS en fonction du taux de SEBS-g-MAH

IV.1.2. Effet de la Vitesse de Déformation et de SEBS-g-MAH sur les Propriétés Mécaniques des Mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2

Imposer une force externe, conduit à une réponse instantanée pour un élastomère idéale, et une variation linéaire avec le temps pour un matériau visqueux idéal. Les matériaux polymères sont viscoélastiques, et leur déformation dépend du temps. Plusieurs relaxations mécaniques peuvent être observées avec différentes forces externes. Les matériaux polymériques ont une forte sensibilité à la vitesse de déformation [18].

Les figure IV.6 et IV.7 montrent les courbes contrainte-déformation des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2, à une vitesse de 100 mm /min (soit $2,6 \cdot 10^{-2}$ m/s), et une vitesse de 10 mm/min (soit $2,6 \cdot 10^{-3}$ m/s).

D'après les figures, on remarque que l'ABS1, l'ABS2 ainsi que leurs mélanges présentent des comportements différents selon la vitesse de déformation. À une vitesse de 100 mm/min, l'ABS1 et l'ABS2 présente un comportement fragile, une chute de

l'allongement à la rupture, par rapport à leur mélange soumis à une vitesse de 10 mm/min a été observée.

Avec l'augmentation de la vitesse de déformation, Le mélange PC/ABS1 perd sa ductilité, une diminution de la contrainte au seuil et l'allongement à la rupture a été observée. Cependant, les mélanges de PC/ABS1 avec compatibilisant présente un comportement ductile, avec une légère diminution de la contrainte au seuil et de l'allongement à la rupture.

Concernant le mélange de PC/ABS2, l'augmentation de la vitesse de déformation entraîne une diminution significative de l'allongement à la rupture, et le mélange présente un comportement fragile. En augmentant la vitesse de déformation, les mélanges de PC/ABS2 compatibilisés avec 1et 3% en SEBS-g-MAH se comportent comme des matériaux fragiles, une diminution de la contrainte au seuil et de l'allongement à la rupture a été observée. Par ailleurs, le mélange PC/ABS2 compatibilisés avec 5% SEBS-g-MAH, présente un comportement ductile et similaire avec l'augmentation de la vitesse de déformation.

Les mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2 sont sensibles à la vitesse de déformation, cependant, le mélange de PC/ABS2 avec compatibilisant est plus sensible à la vitesse de déformation que le mélanges de PC/ABS1, plus la vitesse de déformation est élevée, plus le matériau a tendance à avoir un comportement fragile, sauf à un taux de 5% SEBS-g-MAH, des tendances similaires pour les deux vitesses de déformation ont été observées. De ce fait l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges de PC/ABS est attribuée à l'effet positif du compatibilisant, qui diminue la tension interfaciale et la sensibilité à la vitesse de déformation.

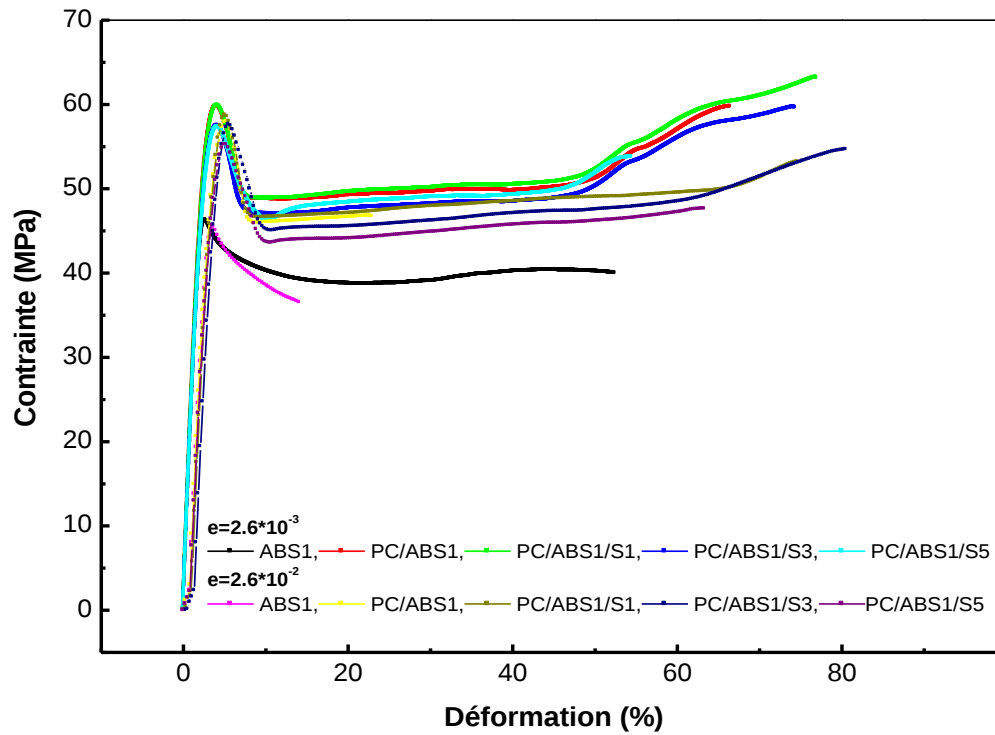


Figure IV.6: Courbe contrainte- déformation à différentes vitesse de déformation des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH

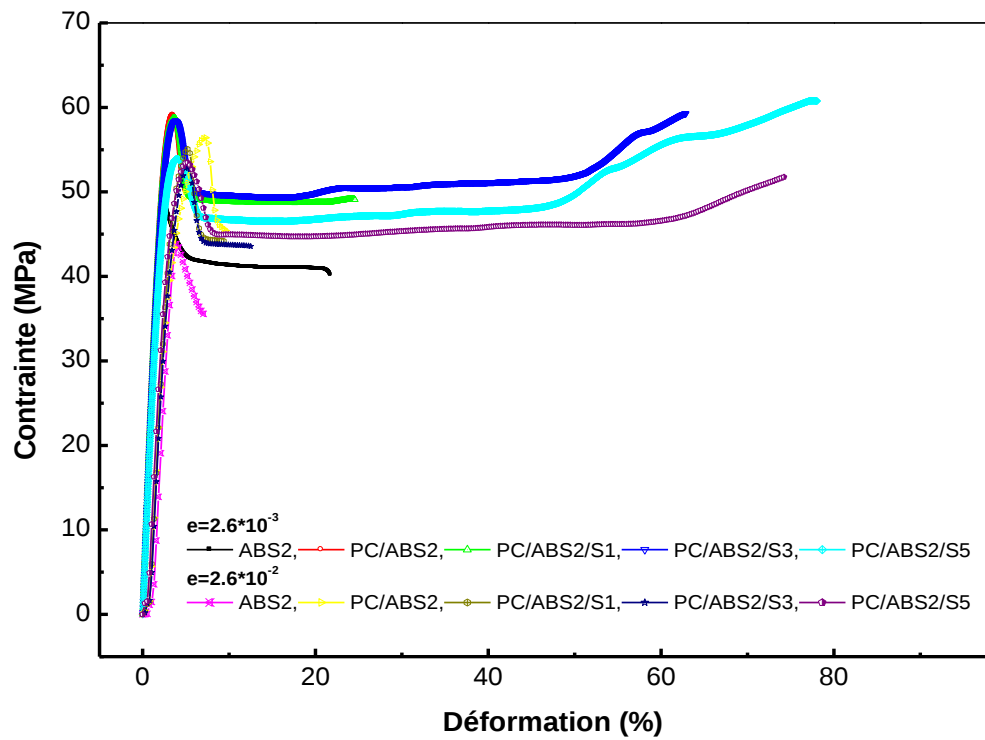


Figure IV.7: Courbe contrainte- déformation à différentes vitesse de déformation des mélanges PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH

IV.2. Propriétés Thermiques

IV.2.1. Analyse Calorimétrique Différentielle

Les thermogrammes DSC du PC pur, de l'ABS1 et ABS2 et des mélanges de PC/ABS1, PC/ABS2 sans et avec compatibilisant sont représentés sur les figures IV.8 et IV.9 respectivement. Les valeurs de Tg obtenues à partir de ces thermogrammes sont résumées dans le tableau IV.2.

On peut observer que les températures de transition vitreuse de PC, ABS1 et ABS2 sont respectivement de 146, 108 et 103 °C. Les thermogrammes DSC des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2 révèlent deux Tgs, correspondants à la phase du PC et l'autre à la phase d'ABS, suggérant l'immiscibilité du système. Il y a, cependant, des différences claires entre les deux types de mélanges, une légère diminution de Tg du PC avec l'addition de l'ABS1 a été observée. Par ailleurs, une diminution significative de Tg du PC dans le mélange PC/ABS2 a été remarquée, la Tg du PC pur varie de 146°C à 131°C dans le mélange PC/ABS2. Ceci peut s'expliquer par le fait que le PC est plus soluble dans l'ABS2 que dans l'ABS1. La teneur en PB dans l'ABS2 est inférieure à celle de l'ABS1, et le taux de styrène de l'ABS2 est supérieur à celui dans l'ABS1. La miscibilité partielle de PC en phase SAN ou vice versa a été observée [4,5, 19, 20], donc le PC est plus soluble en phase SAN que SAN en phase PC, bien que les mélanges PC/PB ne sont pas miscibles [4-6, 21, 22]. D'autres auteurs ont rapporté que les changements de Tg peuvent être attribués à la migration des espèces de SAN de faible masse moléculaire vers le PC pendant la transformation, provoquant un abaissement de Tg de PC et une augmentation de Tg de l'ABS, et pas en raison de la miscibilité partielle entre le PC et le SAN [20,23-25].

L'addition du SEBS-g-MAH provoque une augmentation des deux Tgs, un léger changement vers des températures plus élevées a été observé dans le cas de PC/ABS1, cependant le changement de Tg dans le cas de PC/ABS2 est significatif pour la phase riche en PC, la Tg passe de 131°C pour le mélange de PC/ABS2 sans compatibilisant à 140°C pour le mélange de PC/ABS2 avec 5% SEBS-g-MAH. En outre, l'addition de l'agent compatibilisant conduit à une augmentation de la différence de Tgs entre les deux phases.

Tableau IV.2: Températures de transition vitreuse T_gs de PC, ABS et des mélanges PC/ABS sans et avec compatibilisant déterminées à partir de DSC

Composition	T _g PC(°C)	T _g ABS(°C)	ΔT _g
PC	146		
ABS1		108	
PC/ABS	145	110	34
PCABS1/S1	145	111	34
PCANS1/S3	145	111	34
PC/ABS1/S5	146	111	35
ABS2		103	
PC/ABS2	131	110	21
PC/ABS2/S1	132	110	22
PC/ABS2/S3	137	110	27
PC/ABS2/S5	140	110	30

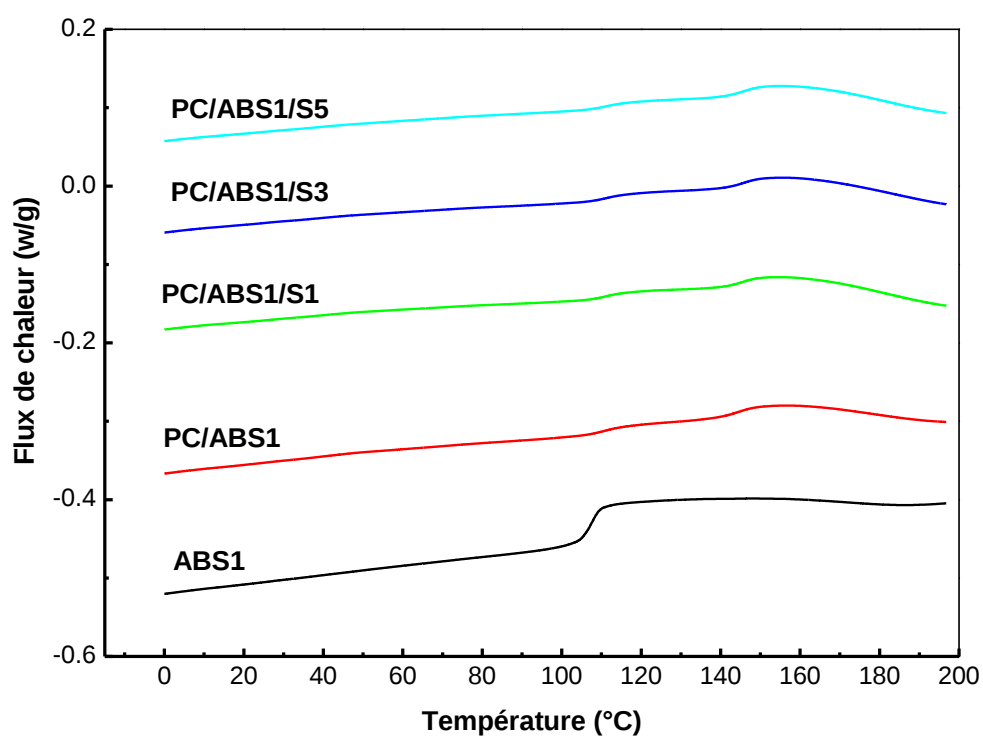


Figure IV.8: Thermogrammes DSC des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH

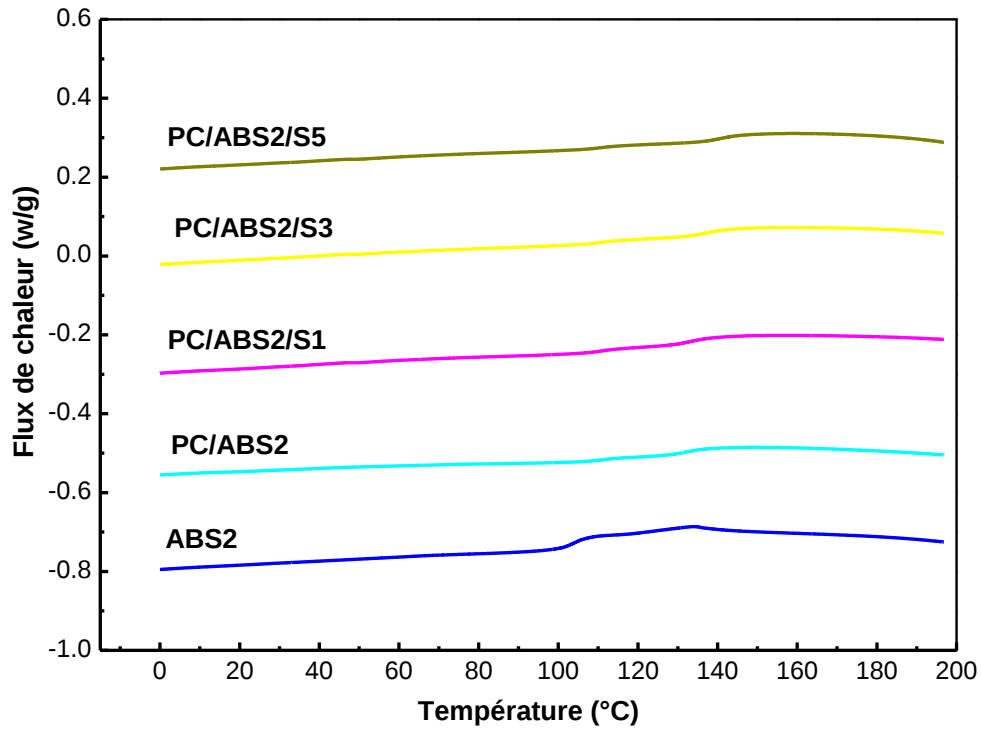


Figure IV.9: Thermogrammes DSC des mélanges PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH

Plusieurs auteurs ont utilisé l'équation de Fox pour déterminer la relation entre T_g et la composition des différentes phases. Les fractions massiques apparentes du PC et d'ABS dissoutes, dans chacune des phases des mélanges peuvent être évaluées d'après les valeurs de T_g des phases riches en PC et riches en ABS. Les fractions massiques de PC sont déterminées dans la phase riche en PC et la phase riche en ABS par réarrangement de la relation de Fox [19,22]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{SAN}}{T_{g,SAN}} + \frac{(1 - W_{SAN})}{T_{g,PC}} \quad (\text{Eq.IV} - 1)$$

La fraction massique de SAN dans la phase ABS ou dans la phase PC peut être évaluée par la relation:

$$W_{SAN} = \frac{T_{g,SAN}(T_{g,PC} - T_g)}{T_g(T_{g,PC} - T_{g,SAN})} \quad (\text{Eq.IV} - 2)$$

Avec insertion de Tg de la phase intéressante, les fractions calculées sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Fraction massique apparente de PC, ABS1, ABS2 et des mélanges de PC/ABS sans et avec SEBS-g-MAH

Composition	W _{SAN} dans PC phase				W _{PC} dans SAN phase			
	0	1	3	5	0	1	3	5
PC/ABS1	0,0196	0,0196	0,0196	0,0196	0,07	0,104	0,104	0,104
PC/ABS2	0,274	0,254	0,157	0,102	0,217	0,217	0,217	0,217

Comme il est indiqué dans le tableau la fraction de SAN dans la phase de PC pour le mélange PC/ABS2 est supérieure à celle de PC dans la phase de SAN. Par ailleurs une évolution contraire a été observée pour le mélange PC/ABS1, la fraction de PC dans la phase SAN est supérieur à celle du SAN dans la phase de PC.

Cette différence, pourrait s'expliquer par le fait que la migration du SAN vers le PC est meilleure que celle du PC vers la phase de SAN dans le cas du mélange de PC/ABS2. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par plusieurs auteurs [26-30]. Balart et al. [30] ont conclu que le PC est capable de contenir une quantité élevée de SAN dans sa phase, ceci est dû à la présence d'espaces de basse masse moléculaire résultant d'une petite dégradation prévue durant la pré-transformation [4]. Cependant, dans le cas du mélanges PC/ABS1, on remarque que la solubilité du PC dans le SAN est supérieur à celle du SAN dans le PC, même résultats ont été observé par Keitz et al. [20], Triantou et al. [22].

L'addition du compatibilisant, dans le cas des mélanges de PC/ABS1 entraine une augmentation monotone de la fraction de PC dans la phase de SAN, par ailleurs aucun changement des valeurs de la fraction de SAN dans la phase de PC n'a été observé. D'autre part, l'addition du compatibilisant aux mélanges de PC/ABS2 fait diminuer la fraction de SAN dans la phase de PC avec l'augmentation des teneurs en SEBS-g-MAH, par contre, aucun changement n'est détecté pour la fraction de PC dans la phase SAN. Donc on peut dire que la présence du compatibilisant limite la migration de l'ABS2 vers le PC et favorise la migration du PC vers l'ABS1.

IV.2.2. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour évaluer l'effet de l'agent compatibilisant, et du type d'ABS sur la stabilité thermique des mélanges PC/ABS. Les thermogrammes TG et DTG des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2 sans et avec agent compatibilisant sont représentés sur la figure IV.10, IV.11 et IV.12, IV.13 respectivement. Les paramètres de dégradation, y compris la température de dégradation à 5% de perte de masse, la température de fin de dégradation et le résidu à 800°C ont été obtenus à partir des courbes ATG, tandis que la température maximale de dégradation (T_{max}) a été obtenue à partir des courbes DTG. Toutes ces données sont énumérées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Paramètre des décompositions de PC, ABS1, ABS2 et des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH

Composition	T _{dd}	T _f (°C)	T _{max} (°C)	m _{res} (%)
Première étape de décomposition				
PC	477	562	526	21
ABS1	379	484	421	0
PC/ABS1	353	464	445	12
PC/ABS1/S1	420	546	441	11
PC/ABS1/S3	415	460	446	12
PC/ABS1/S5	419	458	450	12
ABS2	375	469	420	1
PC/ABS2	381	517	423	10
PC/ABS2/S1	383	519	427	10
PC/ABS2/S3	384	520	426	10
PC/ABS2/S5	387	523	425	10
Deuxième étape de décomposition				
PC/ABS1	467	558	497	
PC/ABS1/S3	465	482	471	
PC/ABS1/S5	469	487	479	
Troisième étape de décomposition				
PC/ABS1/S3	485	559	500	
PC/ABS1/S5	489	558	503	

Les thermogrammes de PC et des deux types d'ABS montrent que la décomposition se fait en une seule étape, ainsi que le PC est plus stable que l'ABS1 et l'ABS2. En outre, les paramètres de dégradation d'ABS1 et d'ABS2 présentent une légère différence.

Les mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2 présentent une stabilité thermique intermédiaire à celles de PC, ABS1 et ABS2 respectivement. Nous remarquons aussi que l'addition de l'ABS2 au PC a un effet remarquable sur la stabilité thermique du PC comparée à celle de l'addition de l'ABS1. Une diminution de la température de début de dégradation et de fin de dégradation à 381°C et 517°C a été observée. En outre, la dégradation de PC/ABS2 se produit en une seule étape.

Par ailleurs, la dégradation de PC/ABS1 montre une décomposition en deux étapes, le premier stade correspond à la phase d'ABS qui est de plus faible stabilité avec une température maximale de dégradation de 445°C, tandis que le deuxième stade correspond à la décomposition de la phase PC, Il débute vers 467°C, montre une Tmax de presque 497°C et se termine à environ 558°C.

Avec l'addition de l'agent compatibilisant, les températures de décomposition pour le mélange PC/ABS1 et PC/ABS2 augmentent par rapport aux mélanges non compatibilisés. La dégradation du mélange PC/ABS2 se produit en une seule étape, une augmentation de la température de début de fin et du maximum de dégradation avec l'augmentation du taux de compatibilisant a été remarquée. Par ailleurs la dégradation du mélange PC/ABS1 se produit en trois étapes, on remarque l'apparition d'un troisième stade localisé entre les deux stades de dégradation des phases PC et ABS dans le mélange sans compatibilisant.

En effet, il existe une différence notable entre les deux types de mélanges, comme il est clairement montré dans les figures, le comportement de décomposition du mélange PC/ABS1 compatibilisé est intermédiaire entre celui du PC et ABS1, tandis que dans le cas des mélanges PC/ABS2, le comportement est beaucoup plus proche de celui de l'ABS2 pur.

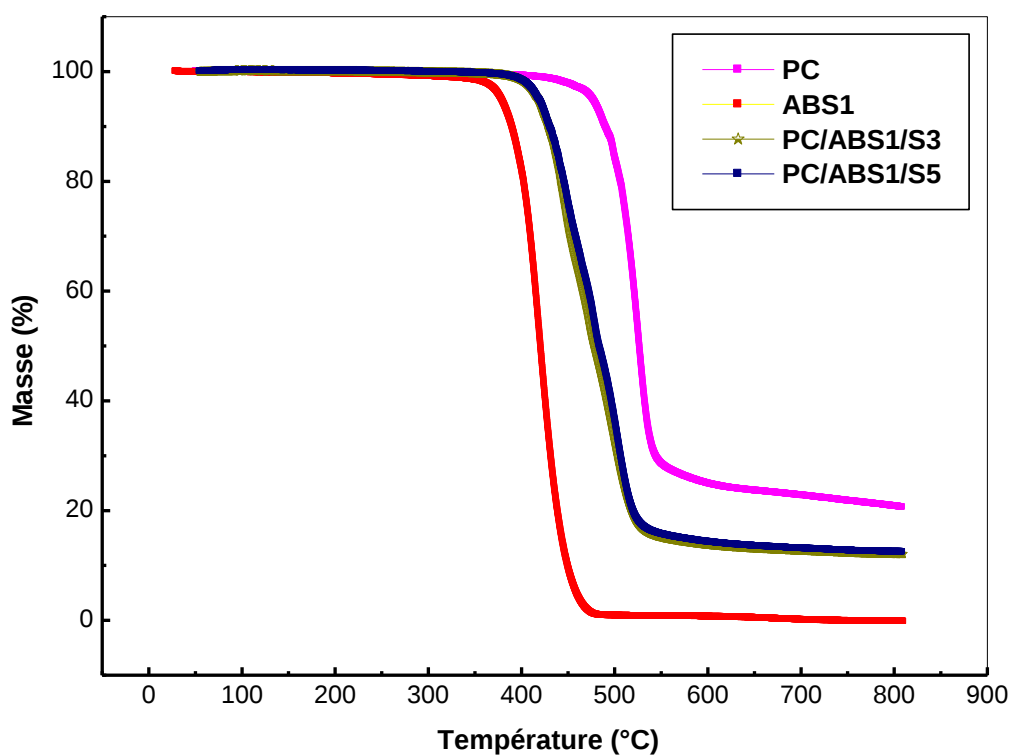


Figure IV.10: Thermogrammes TG de PC, ABS1 et des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH

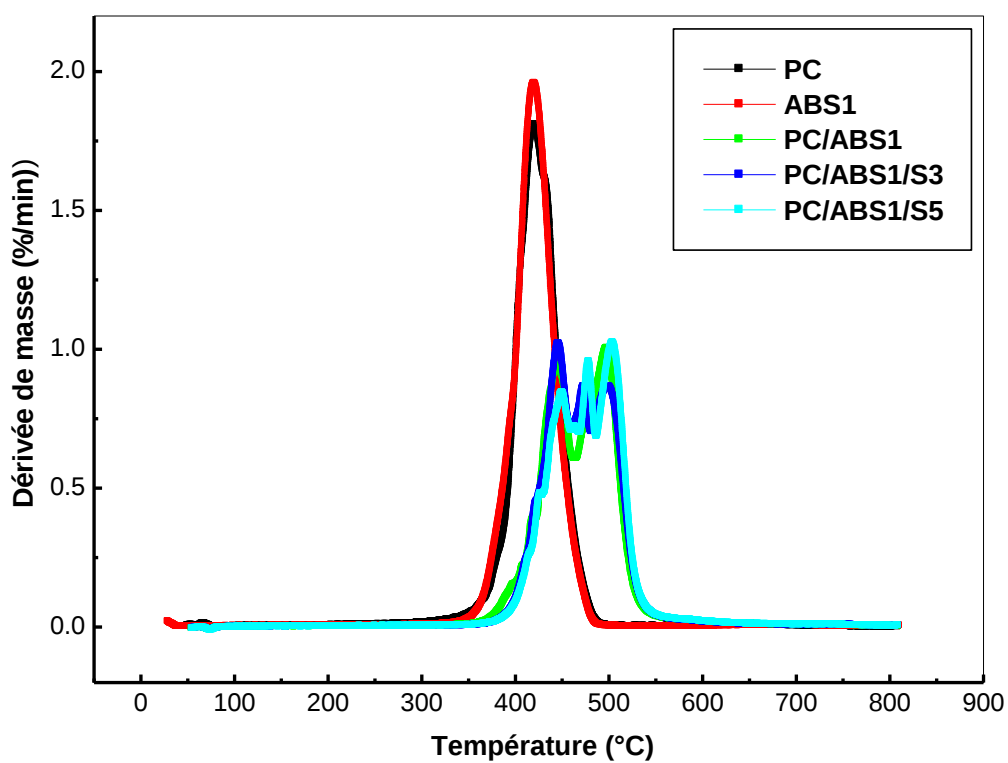


Figure IV.11: Thermogrammes DTG de PC, ABS1 et des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH

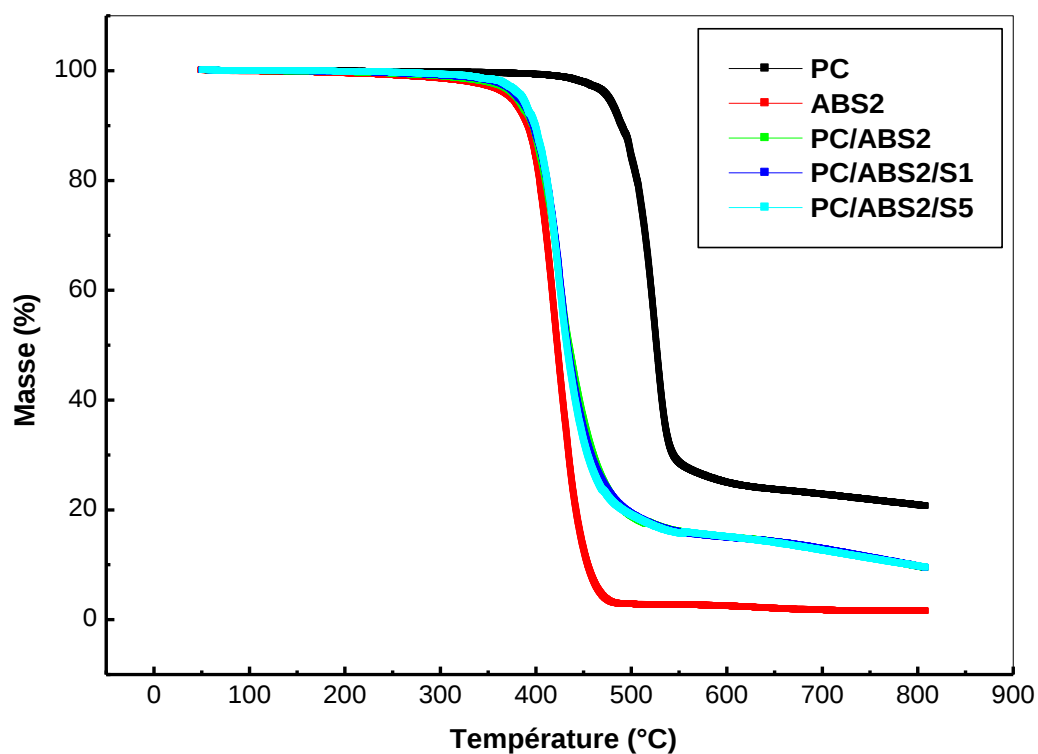


Figure IV.12: Thermogrammes TG de PC, ABS2 et des mélanges PC/ABS2 sans et avec SEBS-g-MAH

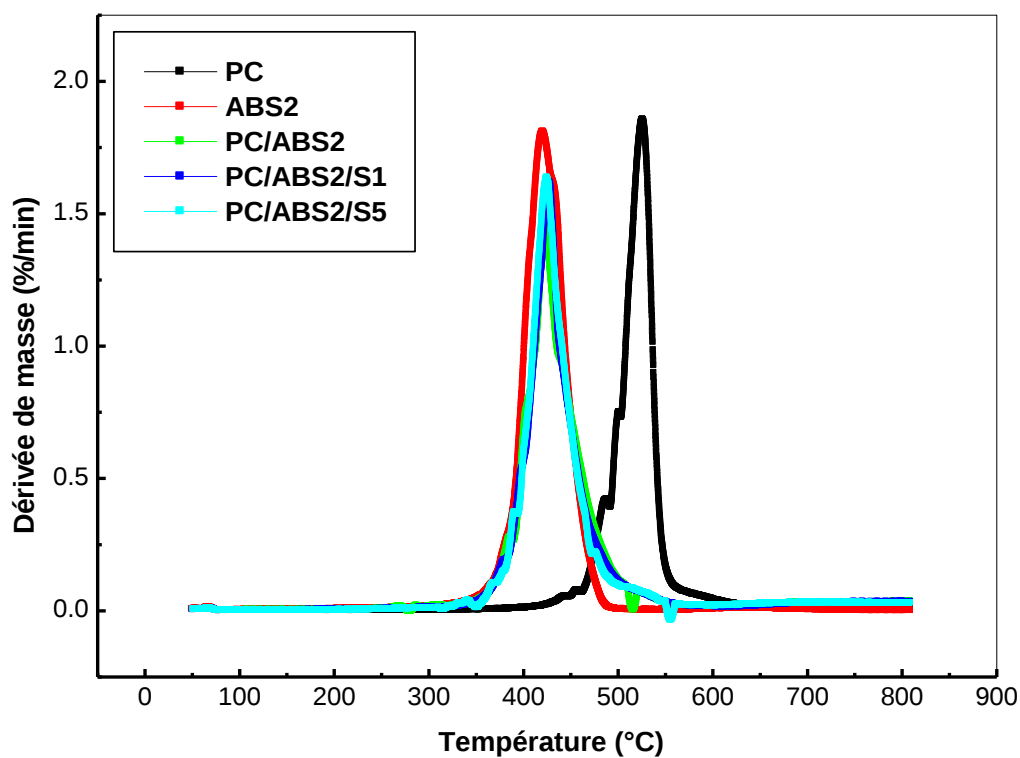


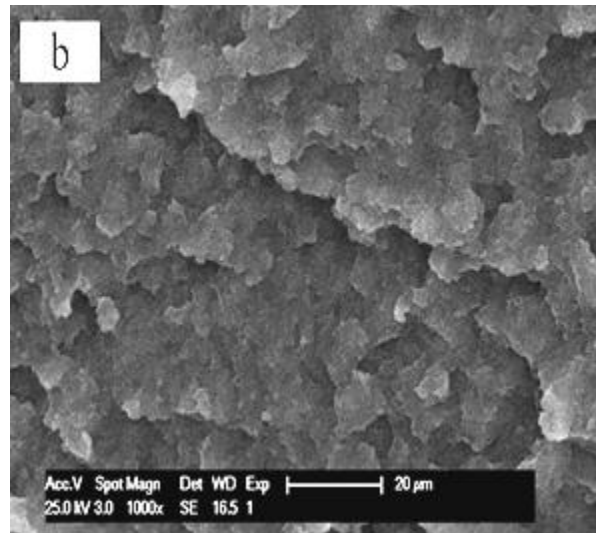
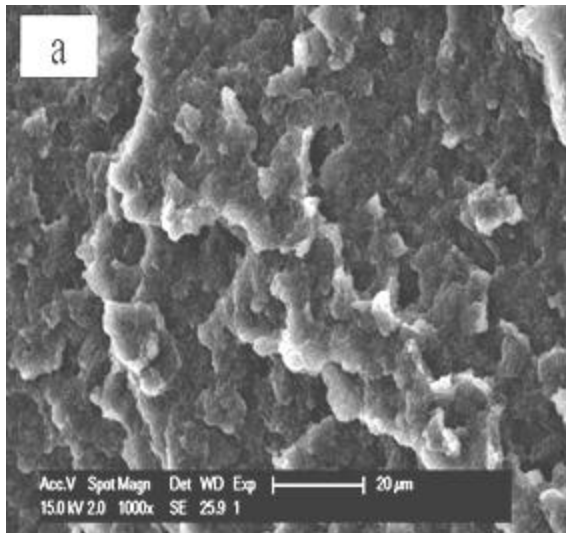
Figure IV.13: Thermogrammes DTG de PC, ABS1 et des mélanges PC/ABS1 sans et avec SEBS-g-MAH

IV.3. Caractérisation Morphologique

La morphologie des mélanges PC/ABS est complexe et dépend de la composition, et du type d'ABS, des conditions des transformations (procédé et température de transformation), le rapport de viscosité, du PC et de l'interaction interfaciale entre les deux phases [31].

La morphologie des mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2 sans et avec compatibilisant est représentée sur la figure IV.14 et IV.15. Les micrographies de (a) à (d) montrant, respectivement, la morphologie des mélanges PC/ABS1 sans et avec 1, 3 et 5% en compatibilisant, les micrographies de (e) à (h) représentent la morphologie des mélanges PC/ABS2 sans et avec 1, 3 et 5% SEBS-g-MAH.

Les micrographies (a) et (e), montrent une surface hétérogène, ainsi que la présence de cavités, confirmant l'immiscibilité des mélanges PC/ABS, notamment pour le mélanges PC/ABS2. Cependant, avec l'addition du compatibilisant la surface deviennent plus homogènes, cet effet étant plus évident à un taux de 1% de SEBS-g-MAH (figure IV.b) pour le mélange PC/ABS1 et à 5 % de SEBS-g-MAH (figure IV.h) pour le mélange de PC/ABS2.



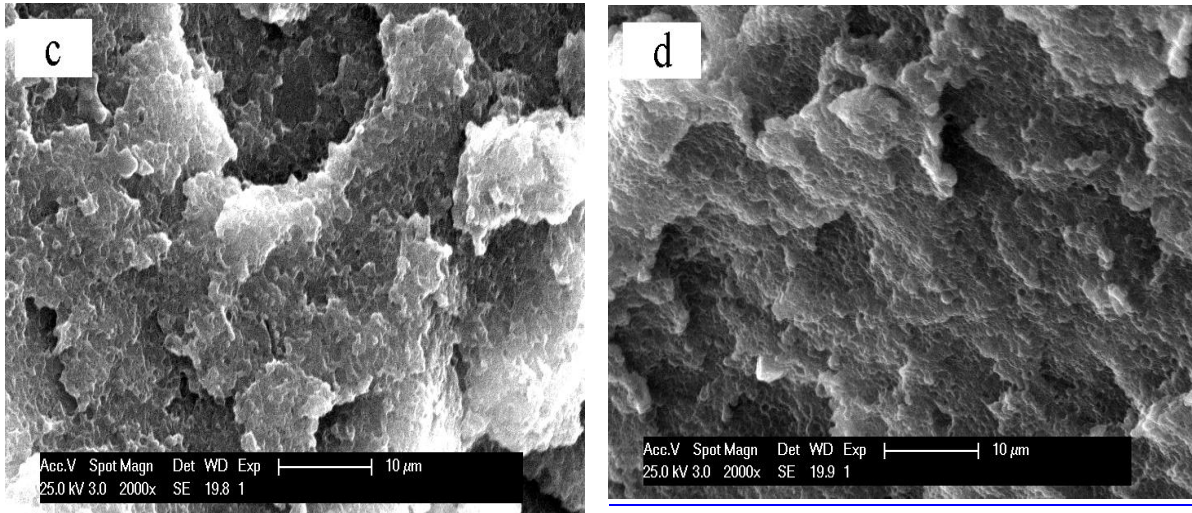


Figure IV.14: Micrographies MEB des mélanges de PC/ABS1 avec et sans SEBS-g-MAH :
(a) PC/ABS1, (b) PC/ABS1/S1, (c) PC/ABS1/S3, (d) PC/ABS1/S5

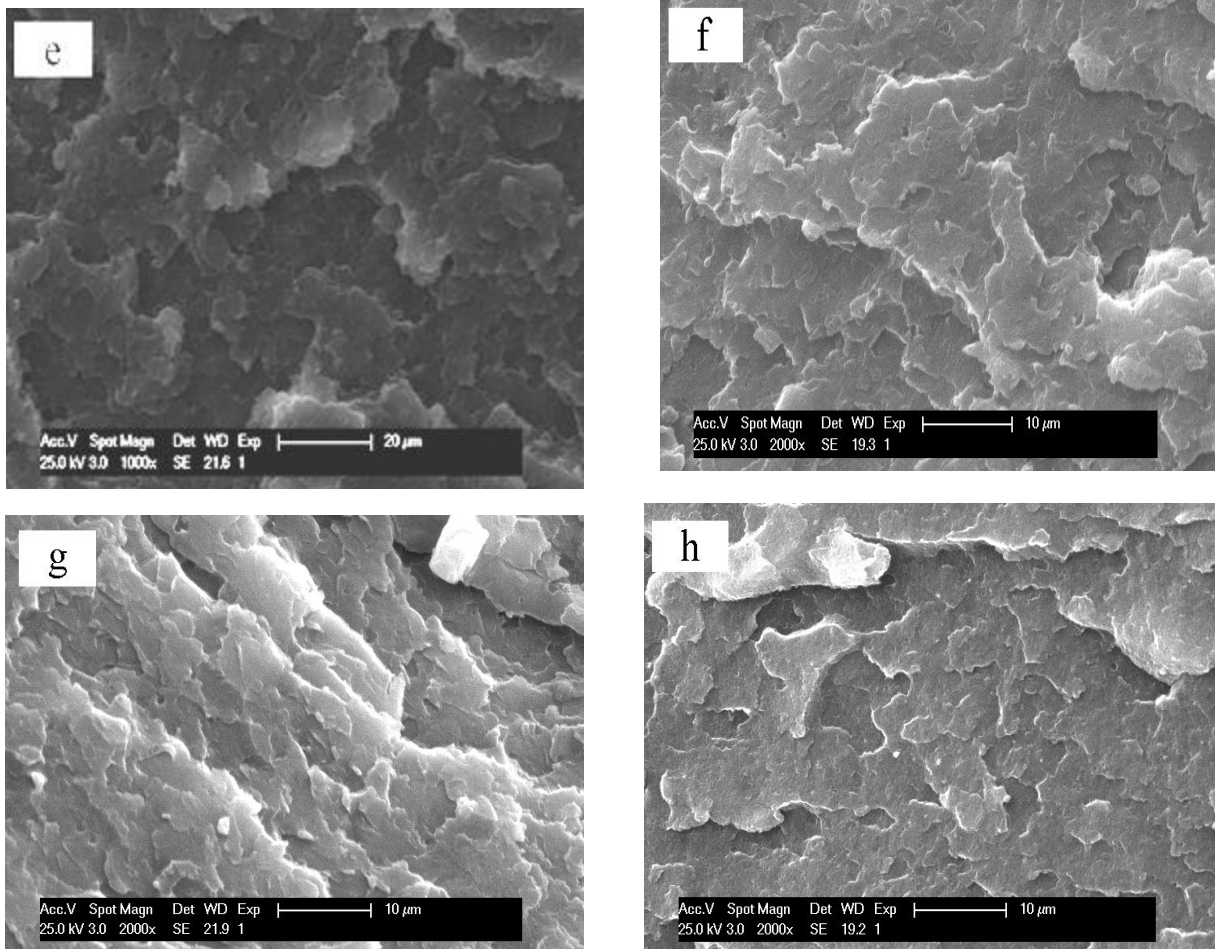


Figure IV.15: Micrographies MEB des mélanges de PC/ABS1 avec et sans SEBS-g-MAH
(a) PC/ABS2, (b) PC/ABS2/S1, (c) PC/ABS2/S3, (d) PC/ABS2/S5

Références Bibliographiques

- [1] B. Zhao, Q. Wang, G. Hu, B. Wang, Y. Li, J. Song, Z. Wang, Q. Li. "***Effect of methylmethacrylategraftacrylonitrile-butadiene-styreneon morphology and properties of polycarbonate/acrylonitrile butadiene styreneblend***", J. Macromol. Sci, Part B: Phys., 51 (2012), pp 2276-2283.
- [2] H. Wang, Y. Zhang, Z. Huang, H. Gao, Y. Zhang, X. Gao, H. Zhou. "***Experimental and modeling study of the compressive behavior of PC/ABS at low, moderate and high strain rates***", Polym. Test., 56 (2016), pp 115-123.
- [3] J. J. Herples, L. Mascia. "***Effects of styrene acrylonitrile/butadiene ratio on the toughness of polycarbonate/ABS blends***", Eur. Polym. J., 26 (1990), pp 997-1003.
- [4] R. Greco, M. Iavarone. "***Influence of low molecular weight ABS species on properties of PC/ABS systems***". Polym. Eng. Sci., 40(2000), pp 1701-1715
- [5] S.C. Tjong, Y.Z. Meng. "***Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends***", Eur. Polym. J., 36 (2000), pp 123-129.
- [6] R. Krache, I. Debbah. "***Some mechanical and thermal properties of PC/ABS***", Mater. Sci. Applic., 2 (2011), pp 404-410.
- [7] D. W. Jin, K. H. Shon, H. M. Jeong, B. K. Kim. "***Compatibility Enhancement of ABS/Polycarbonate Blends***", J. Appl. Polym. Sci., 69 (1998), pp 533-542.
- [8] I. Nigam, D. Nigam, G. N. Mathur. "***Effect of Rubber Content of ABS on Properties of PC/ABS Blends. I. Rheological, Mechanical, and Thermal Properties***", Polym-Plast. Technol. Eng., 44 (2005), pp 815-832.
- [9] Z.Y. Tan, X.F. Xu, S.L. Sun, C. Zhou, Y.H. Ao, H.X. Zhang. "***Influence of Rubber Content in ABS in Wide Range on the Mechanical Properties and Morphology of PC/ABS Blends With Different Composition***", Polym. Eng. Sci., 46 (2006), pp 1476-1484.
- [10] O. Moinijazani, A. Arefazar, S.H. Jafari, M.H. Beheshty, A. Ghemi. "***A study on the effects of SEBS-g-MAH on the phase morphology and mechanical properties of polypropylene/polycarbonate/SEBS ternary polymer blends***". J. Appl. Polym. Sci., 121 (2011), pp 2680-2687.

- [11] J.J. Huang, H. Keskkula, D.R. Paul. "**Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior**", Polymer., 45 (2004), pp 4203-4215.
- [12] I. González, J.I. Eguiazabal and J. Nazabal. " **Rubber toughened polyamide 6/clay nanocomposites** ". Compos. Sci. Technol., 66 (2006), pp1833-1843.
- [13] A. Farzadfar, S. NouriKhorasani. "**Effect of EVA-g-MAH on mechanical properties of PC/ABS blends**", Polym. Plast. Technol. Eng. 51 (2012), pp 1424-1426
- [14] S. Balakrishnan, N.R. Neelakantan. "**Mechanical properties of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS** ", Polym. Int.,45 (1998), pp 347-352.
- [15] S.J. Kim, B.S. Shin, J.L. Hong, W.J Cho, C.S. Ha. " **Reactive compatibilization of the PBT/EVA blend by maleic anhydride** ", Polymer., 42 (2001), pp 4073-4080.
- [16] G. Zhao, Z. Pan J. Wang, Q. Guo, X. Cai. " **Toughening and compatibilization of acrylonitrile–butadiene–styrene/poly (ethylene terephthalate) blends**". Macromol. Sci. Phys., 50 (2011), pp 821-830.
- [17] A.Farzadfar, S NouriKhorasani, S. Khalili. "**Blends of recycled polycarbonate and acrylonitrile–butadiene–styrene: comparing the effect of reactive compatibilizers on mechanical and morphological properties**". Polym. Inter., 63 (2014), pp 145-150.
- [18] A. Zhang, G. Zhao, J. Gao, Y. Guan. "**Effect of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene High-Rubber Powder and Strain Rate on the Morphology and Mechanical Properties ofAcrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly (Methyl Methacrylate) Blends**", Polym-Plast. Tech. Eng. 49(2010), pp 296-304.
- [19] M.I. Triantou, P.A. Tarantili. " **Studies on morphology and thermomechanical performance of ABS/PC/organoclay hybrids** ", Polym. Compos., 35 (2014), pp 1395-1407.
- [20] J.D. Keitz, J.W. Barlow, D.R. Paul. " **Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers**", J. Appl. Polym.Sci., 29 (1984), pp 3131-3145.
- [21] J.H Chun, K.S. Maeng, K.S. Suh. " **Miscibility and synergistic effect of impact strength in polycarbonate/ABS blends** ", J. Mater. Si, 26 (1991), pp 5347-5352.

- [22] M.I. Triantou, E.M. Chatzigiannakis, P.A. Tarantili, A.G. Andreopoulos. **"Compatibilization Mechanism and Property Improvement of Immiscible Engineering Plastic Blends"**, Macromol. Symp. 81-88 (2013), pp 331-332,
- [23] T.A. Callaghan, K. Takakuwa, D.R. Paul. **"Polycarbonate-SAN copolymer interaction"**, Polymer, 34 (1993), pp 3796-3808.
- [24] C.G. Cho, T.H. Park, Y.S. Kim. **" Interfacial enrichment of a compatibilizing graft copolymer in a partially miscible polymer blend"**. Polymer, 38 (1997), pp 4687-4696.
- [25] W. Kim, C. Burn. **"Thermal behavior, morphology, and some melt properties of blends of polycarbonate with poly (styrene-co-acrylonitrile) and poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)"**, Polym. Eng. Sci., 28 (1988), pp 1115-1125.
- [26] M. Carrega, J.F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J.M. Haudin, C. Houdert, J.P. Machon, J.P. Queslel, B. Seguela, G. Villoutreix, R. Wirth, **"Matériaux industriels: Matériaux polymères"**, Ed: Dunod, (2000).
- [27] R. Greco, M.F. Astarita, L. Dong, A. Sorrentino. **" Polycarbonate/ABS blends: processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior"**, Adv. Polym. Tech, 13 (1994), pp 259-74.
- [28] W.N. Kim, C.M. Burns. **" Phase behavior of blends of Polycarbonate with partially miscible polymers"**, J. Appl. Polym. Sci., 41 (1990), pp 1575-1593.
- [29] O. Santana, M.L. MasPOCH, A. Martinez. **" Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: miscibility and interfacial adhesion"**. Polym. Bull., 41 (1998), pp 721-728.
- [30] R. Balart, J. López, D. García, M. Dolores Salvador. **"Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends"**, Eur. Polym. J., 41(2005), pp 2150-2160
- [31] S. Balakrishnana, N.R. Neelakantana,, D. NabiSahebb and J.P. Jog. **"Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS "**, Polymer., 39 (1998), pp 5765-5771.

Conclusion Générale

L'étude réalisée dans ce travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation d'un mélange à base de polycarbonate/Acrylonitrile butadiène styrène (PC/ABS). Vue l'immiscibilité de ces deux polymères, des mélanges de PC/ABS ont été préparés sans et avec l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH afin d'améliorer la compatibilité entre les ces deux polymères. Ensuite l'effet du taux d'acrylonitrile contenu dans l'ABS sur les propriétés des mélanges à base de polycarbonate a été étudié.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées dans notre travail pour la caractérisation de ces mélanges et afin de mettre en évidence l'effet du compatibilisant sur les propriétés des mélanges PC/ABS. Les résultats ainsi obtenus, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les mélanges de PC/ABS sans compatibilisant exhibent des propriétés en traction et de la résistance au choc inférieures à celles des constituants purs, à cause de l'immiscibilité et du manque de l'adhésion interfaciale entre les deux polymères. L'incompatibilité entre ces deux polymères a été confirmée par DSC et par DMA, où deux T_{gs} correspondants à la phase de PC et la phase d'ABS ont été observées. Ainsi les observations microscopiques au MEB montrent une dispersion hétérogène de la phase dispersée dans la matrice.
- En présence du compatibilisant, les résultats des propriétés mécaniques ont montré que l'addition de 1% de l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH est suffisante pour augmenter la contrainte à la rupture, le module et l'allongement à la rupture ainsi que la résistance au choc, par ailleurs l'addition de 5 % de SEBS-g-MAH a un effet négatif sur l'ensemble des propriétés mécaniques des mélanges PC/ABS.
- L'amélioration des propriétés mécaniques à un taux de 1% de SEBS-g-MAH a été ainsi confirmée par microscope électronique à balayage, une diminution de la taille de la phase dispersée a été observée. L'analyse thermogravimétrique a montré aussi que SEBS-g-MAH contribue à la stabilisation des mélanges PC/ABS.
- Les résultats de l'étude viscoélastique dynamique à l'état fondu révèlent la faisabilité des graphes Cole-Cole et l'analyse des spectres de relaxation confirme l'effet du

compatibilisant sur la morphologie et la séparation des phases des mélanges de PC/ABS.

Nous avons ensuite étudié l'influence du type d'ABS et de l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH sur les propriétés des mélanges PC/ABS.

- Le mélange de PC avec l'ABS2, à faible teneur en butadiène, sans agent compatibilisant présente des propriétés mécaniques inférieures à celles des polymères purs. Cependant, le mélange de PC avec ABS1, à haute teneur en butadiène, présente des propriétés intermédiaires entre les constituants purs.
- Les mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2 sont sensibles à la vitesse de déformation, une chute des propriétés en traction a été observée.
- l'analyse par DSC révèle l'apparition de deux Tgs dans le cas des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2, l'une correspondant à la phase de PC et l'autre à la phase d'ABS, confirmant l'immiscibilité des mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2.
- L'addition du compatibilisants SEBS-g-MAH aux mélanges PC/ABS1 et PC/ABS2 améliore significativement l'allongement à la rupture et la résistance au choc de ces mélanges, l'effet étant maximal à un taux de 1% en SEBS-g-MAH pour le mélange PC/ABS1 et à un taux de 5% en SEBS-g-MAH pour le mélange PC/ABS2, ainsi le compatibilisant contribue à la diminution de la sensibilité à la vitesse de déformation.
- L'addition du compatibilisant aux mélanges de PC/ABS1 et PC/ABS2 contribue à l'augmentation de la stabilité thermique de ces mélanges.
- L'étude des propriétés morphologiques en MEB des mélanges PC/ABS compatibilisés a montré que les tailles des domaines ont été réduites et les phases deviennent plus homogènes.

Enfin, il apparaît que le SEBS-g-MAH est efficace pour la compatibilisation des mélanges de PC/ABS, pour cela nous envisageons d'utiliser le SEBS-g-MAH pour les mélanges de PC/ABS recyclé dont le but de valoriser les matériaux issus des déchets, et pour l'adaptation d'une bonne balance de propriétés, même comparables à celles des matériaux vierges.

Résumé

Le présent travail a pour but d'étudier l'effet du compatibilisant styrène-éthylène/butylène-styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MAH) sur les propriétés des mélanges de PC/ABS. Pour cela, des échantillons des mélanges à base de PC et d'ABS à différentes proportions sans et avec des concentrations en SEBS-g-MAH de 1, 3 et 5% ont été préparé par extrusion bivis et injection. L'efficacité du compatibilisant a été examinée par l'étude des propriétés mécaniques, morphologiques, thermiques et rhéologiques. Il a été trouvé que l'addition de 1% en compatibilisant améliore l'interaction entre le PC et l'ABS, augmente les propriétés mécaniques, la viscosité complexe et la stabilité thermique. En outre, l'effet du type d'ABS et du compatibilisant sur les propriétés des mélanges de PC/ABS a été étudié, des mélanges de PC/ABS (70/30) avec deux types d'ABS différencié par le taux de butadiène, sans et avec 1, 3 et 5% de SEBS-g-MAH ont été préparés. Ainsi, L'efficacité de ces formulations a été examinée par l'étude des propriétés morphologiques (MEB), thermiques (DSC, ATG) et mécaniques. Les résultats ont montré que le compatibilisant a un effet positif sur les propriétés des mélanges de PC/ABS, et que le taux optimal du compatibilisant dépend du type d'ABS.

Mots clés: PC/ABS, compatibilisation, propriétés mécaniques, rhéologie

Abstract

The present work aimed to study the effect of maleic anhydride-grafted styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS-g-MAH) compatibilizer on different properties of polycarbonate and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (PC/ABS) blends. For this purpose, blends of PC and ABS at different ratios, without and with concentrations of 1, 3 and 5% of compatibilizer, were prepared by melt compounding in a corotating twin-screw extruder followed by injection molding. The effectiveness of the compatibilizer was investigated by studying the morphological and the mechanical, thermal, and rheological properties of the blends. It was found that the addition of the compatibilizer increases the mechanical properties, complex viscosity, and thermal stability. This effect was noted at a loading of 1 wt% of compatibilizer, where enhanced interactions between the PC and ABS can be seen. In addition, the influence of ABS type and compatibilizer on the thermal and mechanical properties of PC/ABS blends was investigated. For this purpose, blends of PC with two types of ABS, with different rubber content, were prepared at 70 %wt of PC and 30 %wt of ABS, without and with compatibilizer at loadings of 1, 3 and 5 %wt. The effectiveness of those formulations were examined by means of morphological (SEM), thermal (DSC, TGA) and mechanical properties. It was shown that the compatibilizer had in general beneficial effects on the whole properties of PC/ABS blends, and that the optimal amount of compatibilizer depends on the ABS type.

Keywords: PC/ABS blending, compatibilization, mechanical properties, rheology

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير الستيرين - إيثيلين / بوتيلين - ستيرين المتغير بالاندرين مالبيك (SEBS-g-MAH) على خصائص الخلائط المتكونة من البولي كربونات و اكريلونتريل بتديان ستيران (PC / ABS) لهذا الغرض ، تم تحضير مخاليط PC و ABS بنسب مختلفة مع وبدون تراكيز من عون التجانس SEBS-g-MAH من 1 و 3 و 5٪ . تم فحص فعالية عون التجانس عن طريق دراسة الخواص الميكانيكية والمورفولوجية والحرارية والريولوجية. لقد وجد أن إضافة عون التجانس بنسبة 1٪ يحسن التفاعل بين PC و ABS ، ويزيد من الخواص الميكانيكية ، اللزوجة المعقدة والاستقرار الحراري. بالإضافة إلى ذلك ، تمت دراسة تأثير نوع ABS وعون التجانس على خصائص مزيج PC / ABS ، حيث تم مزج مع نوعين من ABS متباينين بمحتوى البوتاديين ، بدون و مع 1 ، 3 و 5٪ من SEBS-g-MAH. تم فحص فعالية هذه التركيبات من خلال دراسة الخصائص المورفولوجية () والحرارية (DSC) ، والخصائص الميكانيكية. أظهرت النتائج أن التوافق يكون له تأثير مفيد على خصائص مزيج PC / ABS ، والنسبة الأمثل لعون التجانس تعتمد على نوع ABS

كلمات مفتاحية

خليط PC/ABS ، التجانس التفاعلي ، الخصائص الميكانيكية ، الريولوجي