

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Sciences de l'Ingénieur

Mémoire de Magister

Présenté par :

Melle HAMADACHE Hassiba

En vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER** en :

Filière : Génie Des Procédés

Option : Polymères et Composites

TITRE DU MEMOIRE

**Etude du comportement d'un composite
verre/polyester en milieux acide et base**

Devant le jury composé de :

Mme. SERIER Aicha	Professeur	UMBB	Présidente
Mr. OUALI Nouredine	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. AZOUAOUI Krimo	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. AHAMED BENYAHIA Ali	Professeur	USTHB	Rapporteur

Année Universitaire 2011/2012

DEDICACES

*À mon **PERE** et ma **MERE**, les mots ne suffisent pas pour vous remercier assez, je souhaite seulement que j'aie pu réaliser l'un de vos rêves en poursuivant mes études.*

*À mes **FRERES** et **SŒURS**, chacun a contribué à sa manière à la réalisation de ce travail.*

*À mon mari **Sofiane** qui était toujours présent à mes côtés tout au long de mes études.*

Toute ma famille et mes amies

HAMADACHE Hassiba.

REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier, en premier lieu, Mme le Professeur **SERIER Aicha**, pour m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire (LRME) et pour la confiance qu'elle m'a témoignée durant ces trois années. Je la remercie, aussi pour avoir acceptée d'examiner ce travail et de présider le jury de la soutenance.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à mon directeur de recherche, Mr **A. Ahmed BENYAHIA**, professeur à l'USTHB, pour l'aide qu'il m'a apportée et pour sa disponibilité tout au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier également Mr **N. OUALI** et Mr **K. AZOUAOUI**, professeurs à l'USTHB, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de soutenance.*

Je voudrai témoigner ma reconnaissance à Mme N. Belloul et Melle K. Laoubi pour leur aide, leur conseil et je leur souhaite une excellente continuité de thèse.

Merci à Melle L. Timhadjelt et Mme S. Bichari pour leur conseil et leur contribution à la réalisation de la partie expérimentale.

*J'aimerais également remercier mon enseignant Mr **BENLEFKI**, maître assistant à l'UMBB, pour tous les conseils et remarques qu'il m'a faits.*

Je tiens ensuite à remercier tout le personnel du Laboratoire des Revêtements, Matériaux et Environnement (LRME) pour leur disponibilité.

Je remercie également l'équipe des Laboratoires (LMMC) de l'UMBB et (MOP) de Sétif de m'avoir accueillie au sein de leur Laboratoires.

Toute l'équipe des chercheurs de l'EMP sont remerciés pour leurs aides et disponibilités.

Je n'oublierai pas de remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidée à la réalisation de ce travail et qui se reconnaîtront.

Sommaire

Sommaire

Listes des tableaux et figures.....	IV
Résumé.....	VIII
Introduction générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction.....	3
I.2. Cinétique de diffusion des fluides.....	3
I.2.1 Le modèle de diffusion de Fick.....	3
I.2.2 Diffusions non fikiennes.....	6
I.2.3 Effet de la géométrie.....	7
I.3 Mécanismes de dégradation.....	8
I.3.1 Dégradation chimique.....	8
I.3.2 Dégradation physique.....	12
I.3.3 Dégradation osmotique.....	13
I.4 Etat de l'art sur la dégradation des polymères et des composites par les liquides (acide, base et solvant).....	14
I.5 Conclusion.....	18

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

II.1 Introduction.....	20
II.2 Matériaux.....	20
II.2.1 Produits de base.....	20
II.2.2 Elaboration des matériaux.....	22
II.2.2.1 Résine seule.....	22
II.2.2.2 Composite.....	22
II.3 Conditions de vieillissement.....	23
II.4 Techniques d'analyses.....	23
II.4.1 Analyse rhéologique.....	23
II.4.1.1 Mesure de la viscosité.....	23

II.4.1.2 Mesure de la réactivité.....	24
II.4.2 Mesure de la variation de masse.....	25
II.4.3 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).....	25
II.4.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	26
II.4.5 Analyse thermogravimétrique (TGA)	28
II.4.6 Caractérisation physique du matériau composite.....	29
II.4.7 Caractérisation mécanique.....	29
II.4.7.1 Essai de traction.....	29
II.4.7.2 Essai de flexion trois points.....	30
II.4.8 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	31
 Chapitre III : Résultats et discussions	
III.2 Caractérisation préliminaire de la résine.....	32
III.2.1 Analyse chimique de la résine liquide par Spectroscopie Infrarouge (FT-IR).....	32
III.2.2 Analyses rhéologiques.....	33
III.2.2.1 Détermination de la viscosité.....	33
III.2.2.2 Mesure de la réactivité.....	33
III.2.3 Caractéristiques thermiques.....	35
III.2.3.1 Analyse par thermogravimétrie (TGA).....	35
III.2.3.2 Analyse par calorimétrie (DSC).....	35
III.3 Caractérisation préliminaire du matériau composite.....	36
III.3.1 Détermination du pourcentage des fibres.....	36
III.3.2 Analyse du matériau composite par microscope à balayage électronique (MEB).....	36
III.4 Caractérisation mécanique des matériaux résine et composite non vieillis	37
III.4.1 Propriétés en traction	37
III.4.2 Propriétés en flexion	39
III.5 Résultat des essais de gravimétrie.....	41
III.5.1 Résine seule.....	41
III.5.2 Composite.....	43
III.5.3 Discussion des résultats de la gravimétrie	45
III.6 Effets de la dégradation sur la morphologie des matériaux.....	46

III.6.1 Observations visuelles.....	46
III.6.2 Observations par microscopie électronique à balayage du matériau composite vieilli.....	47
III.7 Caractérisations résiduelles de la résine.....	49
III.7.1 Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)...	49
III.7.2 Etude par calorimétrie différentielle (DSC).....	51
III.7.3 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	52
III.8 Caractérisations mécaniques.....	54
III.8.1 Traction simple.....	54
III.8.2 Flexion trois points.....	68
III.8.3 Discussion.....	79
III.9 Conclusion.....	80
Conclusion générale et perspectives.....	81
Références bibliographiques.....	83
Annexe A : généralités sur les résines polyesters.....	88
A.1 Introduction.....	88
A.2 L'obtention des résines polyesters.....	88
A.2.1 A partir des diols.....	88
A.2.2 A partir d'un époxyde.....	89
A.3 La préparation des résines polyesters.....	89
A.4 Principaux types de résines polyesters insaturés.....	90
A.5 Différents monomères utilisés comme solvants pour le polyester insaturé.....	90
A.6 Copolymérisation des résines de polyesters insaturées.....	91
A.7 Mécanismes de réticulation.....	91
Annexe B : Fiches techniques des produits de base	93
Annexe C.....	99
C.1 Détermination de la transition vitreuse de la résine vieillie et non vieillie.....	99
C.2 Thermogrammes de la vitesse de la dégradation thermique de la résine vieillie et non vieillie.....	101
Annexe D : Mode de rupture des éprouvettes après les essais mécaniques.....	102
D.1 Mode de rupture des éprouvettes après les essais traction	102
D.2 Mode de rupture des éprouvettes après les essais flexion trois points.....	103

Listes des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Courbe d'absorption Fickienne.....	5
Figure I.2 : Courbes de la diffusion non Fickienne comparées à une courbe fickienne.....	7
Figure I.3 : Dégradation hydrolytique.....	8
Figure I.4 : Evolution de la l'état de surface d'un film polyester immergé dans 3 mol/l de NaOH en fonction du temps d'immersion.....	10
Figure I.5 : Perte de masse d'un film polyester en fonction du temps d'immersion dans 3 mol/l de la solution NaOH.....	11
Figure I.6 : Image de la surface d'un film polyester après exposition à 28 jours dans 3mol/l de NaOH : (a) à l'intérieur d'une cavité, (b) à l'extérieur de la cavité.....	11
Figure I.7 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère.....	12
Figure I.8 : Schéma des étapes successives de la formation d'une cloque.....	13
Figure I.9 : Réaction chimique en présence de l'agent de couplage	14
Figure I.10 : Perte de résistance à la traction des fibres de verre E et des fibres basalte après traitement dans HCl.....	15
Figure I.11 : Perte de résistance à la traction des fibres de verre E et des fibres basalte après traitement dans NaOH.....	16
Fig. 1.12 : Chute de la température de transition vitreuse et du module de Young d'une résine époxy industrielle.....	17

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

Figure II.1 : Viscosimètre Brookfield, avec les différentes broches LV.....	24
Figure II.2 : Spectromètre FT-IR SHIMADZU 8400 S.....	26
Figure II.3 : Schéma de principe de l'appareil de DSC.....	27
Figure II.4 : DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch).....	27
Figure II.5 : TGA Q50.....	28
Figure II.6 : Four à calcination CARBOLITE.....	29
Figure II.7 : Machine d'essais universelle électromécanique de marque Zwick/Roell Z050....	30

Figure II.8: Machine de flexion électromécanique de marque Zwick/Roell Z010.....	30
Figure II.9: Le microscope électronique à balayage Quanta 600.....	31
 <i>Chapitre III : Résultats et discussion</i>	
Figure III.1: Spectre FT-IR d'un polyester insaturé (POLYLITE 442-100) à l'état liquide.....	32
Figure III.2: Réactivité d'un polyester insaturé élaboré à température ambiante avec 0.06% de cobalt et 2% de catalyseur.....	34
Figure III.3: Dégradation de la résine réticulée (TGA, 10°C/min, sous argon).....	35
Figure III.4: Thermogramme DSC de la résine UP.....	36
Figure III.5: Structure de composite vierge fibre de verre/polyester par électronique à balayage (MEB) : (a) grossissement x50, (b) grossissement x400.....	37
Figure.III.6: Courbes contrainte-déformation des matériaux non vieillis : (a) résine, (b) composite.....	38
Figure III.7: Courbes charge-déplacement de la résine non vieillie.....	39
Figure III.8: Séquence de stratification.....	39
Figure III.9: Courbes charge-déplacement du matériau composite non vieilli.....	40
Figure III.10: Cinétique de diffusion de la résine en immersion dans : (a) acide sulfurique, (b) NaOH et (c) acétone.....	42
Figure III.11: Cinétique de diffusion du composite en immersion dans : (a) acide sulfurique, (b) NaOH et (c) acétone.....	44
Figure III.12: Changement d'aspect de la résine au cours de la dégradation en immersion : (a) non dégradé, (b) H ₂ SO ₄ , (c) NaOH, (d) l'acétone.....	47
Figure III.13: Changement d'aspect du matériau composite au cours de la dégradation en immersion : (a) non dégradé, (b) H ₂ SO ₄ , (c) NaOH et (d) l'acétone.....	47
Figure.III.14: Observations au MEB au cours de la dégradation dans l'acide sulfurique: (a) après 21 jours d'immersion, (b) après 50 jours d'immersion.....	48
Figure.III.15: Observations au MEB au cours de la dégradation dans l'hydroxyde de sodium: (a) après 40 heures d'immersion, (b) après 120 heures d'immersion.....	48
Figure.III.16: Observations au MEB au cours de la dégradation dans l'acétone : (a) après 6 heures d'immersion, (b) après 24 heures d'immersion.....	49
Figure III.17: Spectres Infrarouges des films polyester non dégradé et dégradé dans H ₂ SO ₄	50
Figure III.18: Spectres Infrarouges des films polyester non dégradé et dégradé dans NaOH.....	50
Figure III.19: Spectres Infrarouges des films polyester non dégradé et dégradé dans l'acétone.....	51

Figure.III.20 : Thermogramme de la résine non vieillie comparé à ceux de la résine vieillie.....	53
Figure III.21 : Thermogramme de la phase active de décomposition thermique de la résine.....	54
Figure.III.22 : Courbes contrainte-déformation de la résine seule : (a) vieillie dans H ₂ SO ₄ , (b) Vieillie dans NaOH, (c) vieillie dans l'acétone	55
Figure.III.23 : Courbes contrainte-déformation du matériau composite : (a) vieilli dans H ₂ SO ₄ , (b) Vieilli dans NaOH, (c) vieilli dans l'acétone	56
Figure.III.24 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine: (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans H ₂ SO ₄	62
Figure.III.25 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine: (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans NaOH.....	63
Figure.III.26 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine: (a) la contrainte à la rupture, (b) déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans l'acétone.....	64
Figure.III.27 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du matériau composite: (a) la contrainte à la rupture, (b) déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans H ₂ SO ₄	65
Figure.III 28 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du matériau composite: (a) la contrainte à la rupture, (b) déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans .NaOH.....	66
Figure.III 29 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du matériau composite: (a) la contrainte à la rupture, (b) déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans l'acétone.....	67
Figure.III.30 : Courbes contrainte-déformation de la résine seule : (a) vieillie dans H ₂ SO ₄ , (b) Vieillie dans NaOH, (c) vieillie dans l'acétone	69
Figure.III.31 : Courbes contrainte-déformation de la résine seule : (a) vieillie dans H ₂ SO ₄ , (b) Vieillie dans NaOH, (c) vieillie dans l'acétone.....	70
Figure.III.32 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion de la résine : (a) la charge à la rupture, (b) le déplacement à la rupture en fonction du temps d'immersion dans H ₂ SO ₄	74
Figure.III.33 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion de la résine : (a) la charge à la rupture, (b) le déplacement à la rupture en fonction du temps d'immersion dans NaOH.....	75
Figure.III.34 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion de la résine : (a) la charge à la	

rupture, (b) le déplacement à la rupture en fonction du temps d’immersion dans l’acétone.....	76
Figure.III.35 : Evolution des propriétés mécaniques du composite: (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture en fonction du temps d’immersion dans H ₂ SO ₄	77
Figure.III.36 : Evolution des propriétés mécaniques du composite : (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture en fonction du temps d’immersion dans NaOH.....	78
Figure.III.37 : Evolution des propriétés mécaniques du composite : (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture en fonction du temps d’immersion dans l’acétone.....	79

Liste des tableaux

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine.....	21
Tableau II.2 : Caractéristiques du catalyseur PMEC 50.....	21
Tableau II.3 : Caractéristiques du gel-coat EUROGEL GCP.....	21
Tableau II.4 : Propriétés des fibres de verre de renforcement.....	22

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Attributions des principales bandes caractéristiques.....	32
Tableau III.2 : Paramètres de diffusion de la résine et composite.....	45
Tableau.III.3 : Evaluation de la température de transition vitreuse du polyester insaturé après immersion dans : acide sulfurique (H ₂ SO ₄), base (NaOH) et l’acétone.....	52
Tableau III.4 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis dans H ₂ SO ₄	58
Tableau III.5 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis dans NaOH.....	59
Tableau III.6 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis dans l’acétone.....	60
Tableau III.7 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine seule et du composite vieillis dans H ₂ SO ₄	71
Tableau III.8 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine seule et du composite vieillis dans NaOH	72
Tableau III.9 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine seule et du composite vieillis dans l’acétone	73

Résumé

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement d'un composite en verre/polyester, immergé dans l'acide sulfurique (H_2SO_4 (28%)), hydroxyde de sodium (NaOH (3 mol/l)) et l'acétone à température ambiante.

A travers de simples observations visuelles de l'aspect extérieur du matériau, il a été constaté que pour le composite, le gel-coat se dégrade dans l'acétone et connaît un changement de couleur dans NaOH, mais, rien n'a été constaté pour l'immersion dans H_2SO_4 . En revanche, la résine ne connaît aucun changement dans H_2SO_4 et NaOH, mais elle se détériore dans l'acétone.

L'analyse gravimétrique a montré une perte de masse pour la résine dans les trois milieux d'immersion.

La cinétique de diffusion de H_2SO_4 et de l'acétone dans le composite suit la loi Fickienne, alors que pour l'immersion dans NaOH, le composite connaît une perte de masse.

Quant à la spectroscopie infrarouge, elle a confirmé une activation des phénomènes de dégradation chimique (hydrolyse de la résine). De même, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré une diminution de la température de transition vitreuse pour la résine vieillie dans l'acétone et NaOH (phénomène de plastification ou perte de matière dans le polymère) et une augmentation de la T_g de la résine vieillie dans H_2SO_4 (phénomène de post-réticulation ou l'effet de séchage). L'analyse thermogravimétrique a également confirmé la dégradation du polymère dans ces trois milieux (l'augmentation de la vitesse de dégradation thermique de la résine vieillie). Par ailleurs, la dégradation de l'interface fibre/matrice et des fibres de verre a été mise en évidence par les observations au microscope électronique à balayage (MEB).

De même, des pertes de résistance et de ductilité ont été enregistrées par des essais mécaniques sur les échantillons immergés dans les trois milieux d'immersions.

Mots clés : résine polyester, composite verre/polyester, dégradation chimique, FT-IR, DSC, TGA, MEB, propriétés mécaniques.

Abstract:

The aim of this work is the study the behaviour of glass fibre reinforced polyester composite used in boats manufacture, aged at ambient temperature in H₂SO₄, NaOH and the acetone solutions during 1200, 120 and 24 hours respectively.

By, case the visual simple observations of material surface, it has been observed that in the composite case, the gel-coat deteriorate in the acetone and change its color of the NaOH solution. However, no significant changes or degradation are occurring in the case of H₂SO₄ solutions. On the other hand, resin alone doesn't have any change in H₂SO₄ and NaOH solutions, but it swells and deteriorates in the acetone.

The gravimetric analysis of the aged matrix showed a loss of mass with time, in the three experimented mediums of immersion.

The kinetics of diffusion of H₂SO₄ and acetone in the composite follows Fick's law, whereas for the immersion in NaOH, the composite knows linear loss of mass.

The infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed the chemical degradation, (hydrolysis and dissociation of the resin). In addition, the differential scanning calorimetry (DSC) showed a reduction of the glass transition temperature (T_g) for the resin aged in the acetone and NaOH (plastification effect or loss of matter in the polymer). An increase of T_g of the resin aged in H₂SO₄ was also observed (post-crosslink phenomena or drying phenomena).

The TGA analysis confirmed the thermal degradation of the polymer in the three experimented mediums of immersion (increase of speed of thermal degradation of the resin aged). However, the degradation of the interface fiber/matrix and glass fiber had been confirmed by the MEB observations.

Mechanical analysis recorded a loss of strength and ductility of the samples immersed in the three mediums of immersions.

Keywords: Resin polyester, composite glass fibre/polyester, chemical degradation, FT-IR, DSC, TGA, MEB, mechanical properties

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك مركب الزجاج / البوليستر مغمور في محلول H_2SO_4 (28 ٪) ، هيدروكسيد الصوديوم (3 مول / لتر) والأسيتون لمدة 120،1200 و 24 ساعة على التوالي.

أظهرت النتائج أن الغمر في H_2SO_4 ، NaOH ، والأسيتون تسببت في فقدان خصائص المركب الزجاج / البوليستر.

بناء على ملاحظات بصرية بسيطة على المساحة السطحية للمواد ، لوحظ أن طبقة الجال كاوت تدهورت في الأسيتون و تغيير لونها في محلول هيدروكسيد الصوديوم. ومع ذلك ، لم يطرأ عليها أي تغيير عند غمرها في محلول H_2SO_4 . من ناحية أخرى، لم يطرأ أي تغيير على مصفوفة البوليإستير المغمورة في محلول H_2SO_4 وهيدروكسيد الصوديوم ، بينما تنفك جزئياً في الأسيتون.

أظهرت تجربة التحليل الوزني للمصفوفة البوليإستير المغمورة في المحاليل الثلاثة فقدان كتلة مع مرور الوقت. حركية نشر لمركب الزجاج / البوليستر في محلولي H_2SO_4 والأسيتون تتبع قانون فيك، ونسجل فقدان الكتلة في هيدروكسيد الصوديوم.

التحليل FT –IR تؤكد فقدان الخصائص الكيميائية بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت (DSC) نقص في درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) أثناء غمر مصفوفة البوليإستير في الأسيتون وهيدروكسيد الصوديوم بسبب خاصية التلدين أو فقدان تركيبة البوليإستر.

وأكد التحليل TGA تدهور البوليإستر المغمور في المحاليل الثلاث (زيادة سرعة التدهور الحراري) ، إلا أن تدهور ألياف الواجهة / للمصفوفة والألياف الزجاجية التي لوحظت ب: MEB. التحليل ميكانيكية تؤكد فقدان خاصيتنا التحمل والليونة اللتان أظهرتها الاختبارات الميكانيكية.

مفتاح : البوليستر، الزجاج المركب / البوليستر ، وتدهور الكيميائية ، FT - IR ، DSC ، TGA ، MEB ، الخواص الميكانيكية.

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation des matériaux composites connaît un grand essor, dans notre pays, et ce dans tous les domaines de construction. Cet essor est dû, surtout, à une bonne familiarisation et un début de bonne maîtrise de la part de nombreux fabricants du domaine.

Par ailleurs, la littérature traitant du comportement des polymères et des composites à matrice polymérique exposés dans des différents milieux, agressifs ou non agressifs, rapporte que ces derniers connaissent des phénomènes de dégradation physiques et/ou chimiques sous forme de solubilité, de diffusion, de plastification, d'hydrolyse et de corrosion. Ces mécanismes dépendent essentiellement du type du polymère, de la réticulation, des défauts structuraux, de la nature des renforts et des charges, des techniques d'élaboration, de la nature du liquide d'immersion...etc.

La diversité des constituants de ces matériaux rend difficile le choix des process d'élaboration et complique d'avantage la compréhension du comportement du produit, surtout pour les diverses sollicitations auxquelles il est fréquemment soumis. Il faut savoir que si ce type de matériau a été suffisamment caractérisé sous de simples sollicitations mécaniques, il n'en est pas de même pour le cas de sollicitations accidentelles et environnementales agressives.

C'est pourquoi, nous avons choisi, pour le présent travail, d'étudier l'effet de l'agressivité du milieu sur la structure chimique et sur le comportement mécanique des composites verre/polyester immergés dans l'acide sulfurique, hydroxyle de sodium et l'acétone à température ambiante. Le matériau choisi est celui utilisé par nos entreprises nationales, à savoir le composite verre/polyester.

Le travail comprendra trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur l'aspect théorique de la dégradation des matériaux composites à matrice polymérique dans un environnement agressif. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux généralités concernant le phénomène de diffusion. La deuxième partie décrira les différents mécanismes de dégradation. Un état de l'art sur l'effet de certains liquides agressifs sur le comportement de ces matériaux sera exposé dans la troisième partie.

Dans le deuxième chapitre, seront présentées les propriétés du matériau, son mode d'élaboration, ainsi que les différentes techniques de caractérisation et les moyens utilisés.

Quant au troisième chapitre, il sera consacré aux résultats d'essais expérimentaux. Il contiendra les résultats des essais préliminaires sur la résine et le composite, de même que tous les autres résultats obtenus sur la résine et le matériau composite vierge et vieilli. Une discussion de ces résultats sera donnée à la fin de ce chapitre.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Bien que les matériaux polymères et composites connaissent un essor considérable ces derniers temps et arrivent même à supplanter les matériaux classiques dans certains domaines structurels, leur comportement et leur durabilité restent tributaires du milieu de leur utilisation et des sollicitations qui leur sont appliquées. Autrement dit, ils connaissent des phénomènes d'endommagement qui leur sont propres et qui dépendent de leur emploi. En général, il s'agit de mécanismes physico-chimiques de dégradation.

Par ailleurs, et pour limiter la dispersion de nos efforts, nous allons nous restreindre à la dégradation des polymères et des composites à matrice thermodurcissable par action chimique et plus précisément celle générée par l'absorption des liquides.

Sur ce, le présent chapitre sera consacré en premier lieu à une étude théorique traitant de la cinétique de diffusion dans les polymères et les composites. Cette partie traitera aussi les phénomènes de dégradation de ces matériaux polymères et composites par l'effet des milieux agressifs.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à un état de l'art sur la dégradation des matériaux polymères et composites.

I.2. Cinétique de diffusion des fluides

La diffusion est un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère ou le composite. L'origine des développements mathématiques de la diffusion repose sur les travaux de Fick (1855) qui a établi ses équations par analogie entre les phénomènes de transport de chaleur par conduction et de transfert de masse.

Mais le modèle Fickien, dont les hypothèses simplifiées ne sont pas toujours vérifiées ne parvient pas à modéliser la plupart des systèmes polymère-solvant. Les théories ultérieures attribuent généralement le comportement non Fickien à une différence entre la mobilité du soluté et la vitesse de réarrangement des chaînes polymères [1].

I.2.1 Le modèle de diffusion de Fick

Le phénomène de transfert de masse est, à l'image de la diffusion, un processus de déplacement moléculaire. Fick s'inspira en 1855 de la loi de conduction de chaleur découverte par Fourier en 1822, et établit les fondements de la diffusion. Le gradient de concentration d'espèce diffusante induit un flux J qui lui est proportionnel. La vitesse de

diffusion (première loi de Fick) est caractérisée par le coefficient de diffusion D selon l'équation (1.1) :

$$\vec{J} = -D \vec{\text{grad}} C \quad (1.1)$$

Avec C (mol/m^3) : la concentration en molécule diffusante, D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : le coefficient de diffusion et J ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : le flux de matière suivant l'axe z . Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.

La conservation de la quantité de matière au sein d'un élément volumique représentatif d'un système est exprimée par:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\vec{J}) \quad (1.2)$$

La combinaison des deux équations (1.1) et (1.2) permet d'obtenir la seconde loi de Fick (1.3) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(-D \vec{\text{grad}} C) \quad (1.3)$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle (suivant z), et que D est indépendant de la concentration, on a :

$$\vec{J} = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.5)$$

La courbe classique caractéristique d'un mode d'absorption fickien est représentée par l'évolution, en pourcentage, de la masse d'un échantillon M_t par rapport à sa masse à saturation en fonction de la \sqrt{t} (figure I.1).

C'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement.

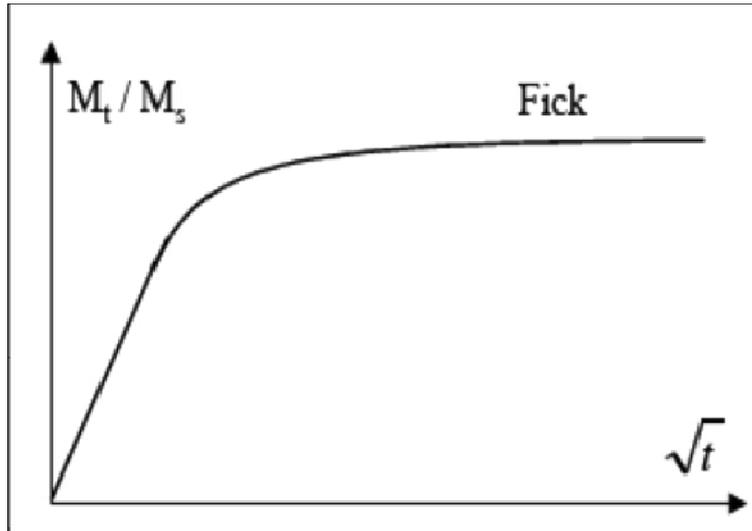


Figure I.1 : Courbe d'absorption Fickienne [2].

Dans le cas de la diffusion dans une plaque mince d'épaisseur $2h$, Crack [3] a proposé une solution analytique donnée par l'équation (1.6), où C_0 est la concentration initiale et C_1 la concentration (gardée uniforme) des surfaces:

$$\left(\frac{C-C_0}{C_1-C_0}\right) = 1 - \frac{4}{\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h^2}\right\} \cos(2n+1) \frac{\pi x}{2h} \right] \quad (1.6)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion.

x : distance à partir du plan central de la plaque, suivant l'épaisseur.

t : durée de vieillissement.

$2h$: épaisseur de la plaque.

C_0 : concentration initiale du solvant (homogène) à l'intérieur de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon sec au départ, C_0 est nulle.

C_1 : concentration du solvant à la surface de la plaque.

C : concentration du solvant à l'intérieur de la plaque.

Le rapport de la masse de diffusant entré au temps t (m_t) à la masse à saturation (m_s) est donnée par:

$$\frac{m_t}{m_s} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h^2}\right\} \right] \quad (1.7)$$

Aux temps courts ou longs, une solution approchée des équations (1.7) est donnée par:

$$\frac{m_t}{m_s} = \frac{4}{2h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Pour} \quad \frac{m_t}{m_s} \leq 0.5 \quad (1.8)$$

$$\frac{m_t}{m_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{h^2}\right) \quad \text{Pour} \quad \frac{m_t}{m_s} \leq 0.6 \quad (1.9)$$

Il existe aussi des résolutions approchées telle que celle proposée par Shen [4], il s'agit d'une expression simplifiée de l'équation (1.7)

$$\frac{m_t}{m_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-7.3 \frac{Dt}{h^2}\right)^{0.75} \quad (1.10)$$

Cette expression a été, également, utilisée par Dewimille [5] pour la modélisation des phénomènes de vieillissement de composite carbone/époxyde.

I.2.2 Diffusions non Fickiennes

Suivant les vitesses relatives de pénétration du soluté dans le matériau on peut classer les phénomènes diffusionnels en trois grandes catégories :

- Cas I ou diffusion fickienne, abordée dans le paragraphe précédent, où la vitesse de diffusion est très inférieure à la mobilité des chaînes, l'équilibre à saturation est rapidement atteint et les conditions aux limites sont indépendantes du temps.
- Cas II, autre cas extrême pour lequel la vitesse de pénétration du soluté est beaucoup plus rapide. Le cas II est caractérisé par une frontière nette entre la partie, gonflée, élastique et le cœur vitreux du matériau. La frontière avance à une constante jusqu'à ce que tout le matériau soit imprégné [6].

Les courbes en début d'absorption pour les cas I et II vérifient une équation du type $\frac{m_t}{m_s} = kt^n$ où l'exposant n prend la valeur 0.5 pour le cas I et 1 pour le cas II.

- Cas III ou diffusion non fickienne (lorsque $0.5 < n < 1$), la mobilité de l'espèce diffusante et la relaxation du matériau sont du même ordre de grandeur.

La figure I.2 représente les principaux types de diffusions non Fickiennes relevés dans la littérature.

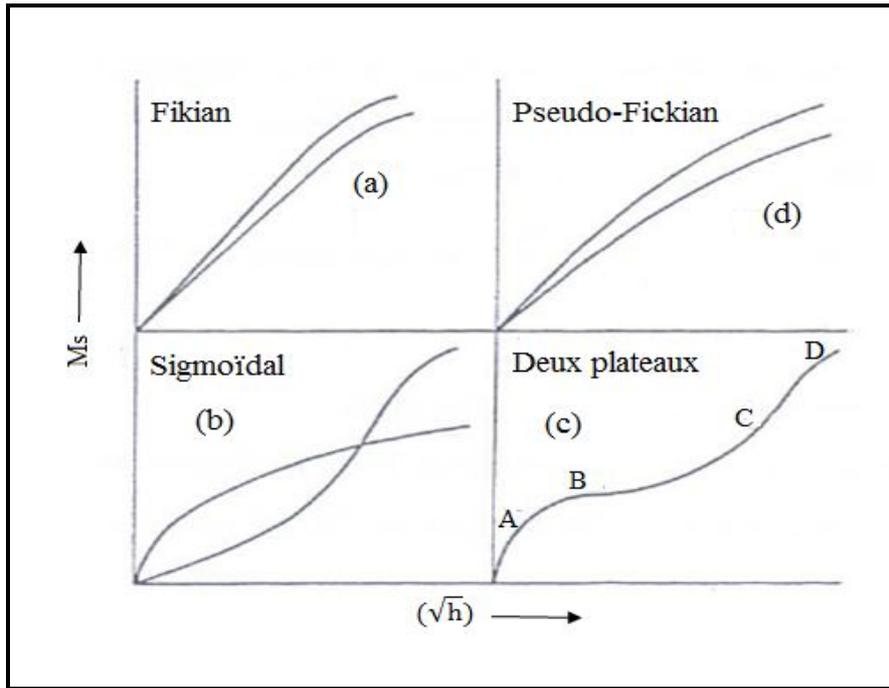


Figure I.2: Courbes de diffusion non fickienne comparées à une courbe de diffusion fickienne [6].

Ces courbes traduisent trois types de comportement:

- comportement sigmoïdal: absence de partie linéaire aux temps courts, mais la courbe présente un point d'inflexion aux environs de 50% d'absorption à saturation (figure I.2(b)).
- comportement à deux plateaux: la première étape, fickienne, conduit à un pseudo plateau qui est suivi d'une reprise de l'absorption pour atteindre l'équilibre final (figure I.2(c)).
- comportement pseudo-fickien: la partie linéaire est plus courte que pour une absorption fickienne, le palier de saturation plus long à atteindre et les courbes réduites pour différentes épaisseurs ne se superposent pas (figure I.2 (d)).

I.2.3 Effet de la géométrie

Les échantillons habituellement utilisés en laboratoire n'ont pas une longueur et une largeur infiniment grandes devant leur épaisseur si bien qu'un facteur correctif doit être introduit. La correction prend en compte le liquide qui pénètre par les faces latérales de l'échantillon à l'aide d'un coefficient β dépendant de la géométrie de l'échantillon [5, 7, 8].

$$D_{\text{réel}} = D_{\text{abs}} \beta^2 \quad \beta = \left(1 + \frac{h}{l} + \frac{h}{L} \right) \quad (1.11)$$

Avec L la longueur et l la largeur de l'éprouvette.

1.3 Mécanismes de dégradation

Il faut rappeler que les phénomènes de dégradation peuvent être d'origines chimique, physique ou osmotique. Ces phénomènes peuvent se produire chacun tout seul ou combinés. Ainsi, différents modes d'endommagement sont le résultat d'un ou de la combinaison de plusieurs phénomènes de dégradation.

I.3.1 Dégradation chimique

La dégradation chimique est tout phénomène qui peut engendrer des modifications chimiques du matériau sous l'influence d'un environnement donné. En général, une dégradation chimique liée à l'absorption des liquides est assimilée à une dégradation hydrolytique : une dégradation qui touche principalement les polymères dont la chaîne comporte des hétéroatomes (O ou N). Ces polymères adsorbent une certaine quantité de liquide en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leurs motifs monomères. Ils peuvent, également, réagir avec les molécules des liquides, c'est le phénomène d'hydrolyse (figure I.3). Il faut rappeler que la dégradation hydrolytique est irréversible:

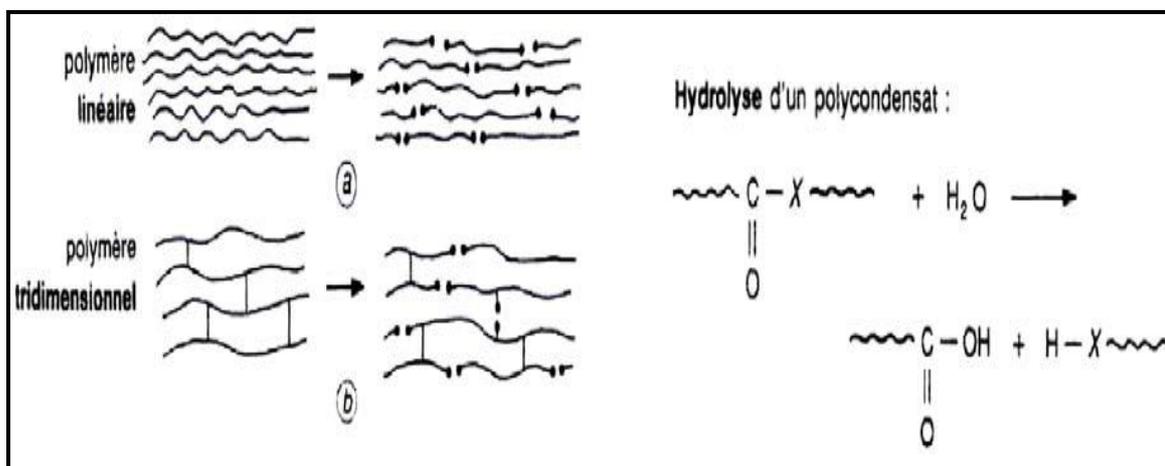


Figure I.3: Dégradation hydrolytique [9].

Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont les groupements esters présents dans les polyesters, vinylesters et les polyépoxydes réticulés par des anhydrides, les groupements amides dans les polyamides et les liaisons Si-O dans les silicones...etc [10].

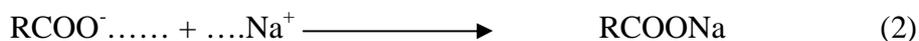
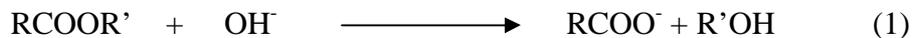
L'hydrolyse est activée thermiquement et est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques: ions OH^- , H^+ , métaux de transition, c'est pourquoi la composition du milieu exposé est importante.

Selon Antoon et Koenig [11], l'hydrolyse peut être aussi activée par l'existence de contraintes mécaniques. Il s'agit de dégradation extrêmement critique au niveau de l'interface fibre/matrice engendrée par l'effet de la dilatation différentielle entre les différents matériaux, ce qui crée de fortes contraintes internes à l'interface.

En milieu acide, les réactions d'hydrolyse sont catalysées par des ions H^+ . Cette hydrolyse acide engendre une dégradation en bout de chaîne [12, 13]. Cela entraîne la protonation de l'atome d'oxygène du carbonyle de la fonction ester et se suit d'une réaction avec l'eau afin de produire une quantité équivalente de fonction hydroxyle et acide carboxylique [14]. Cet effet catalytique des acides a souvent été suggéré, mais jamais clairement démontré. Cependant, la vitesse de réaction est d'autant plus rapide que la concentration en ions H^+ est importante.

La concentration en fonctions hydrophiles dans le matériau influe directement sur la concentration du milieu exposé dont dépend la tendance à l'hydrolyse. En effet, selon Surendra Kumar M et al [15], à 0% de concentration de HCl, l'absorption de l'eau est maximale, puis elle diminue avec l'augmentation de la concentration de HCl. Cela est dû à la nature de la molécule HCl encombrante ce qui ralentit le taux de pénétration de l'eau et réduit ainsi la diffusion.

L'hydrolyse basique engendre une rupture statistique de la chaîne [12, 13]. Lors de cette réaction, les fonctions esters sont transformées de manière irréversible en fonctions alcool et en ions carboxylates, équation (1), puis en sels d'acide carboxylique (sodium, potassium...), équation (2). En effet, Maria Partini et al [16] ont observé par Infrarouge un pic caractéristique des sels d'acide carboxylique (1570 cm^{-1}) du film polyester aliphatique immergé dans NaOH.



Gu et al. [17] ont rapporté que l'attaque des polyesters par les ions hydroxydes est localisée à la surface (figure I.2). Ces images montrent une érosion surfacique par l'effet d'hydrolyse basique, ce qui engendre une réduction progressive de la masse du polyester insaturé. La perte de masse est proportionnelle au temps d'immersion (figure I.3).

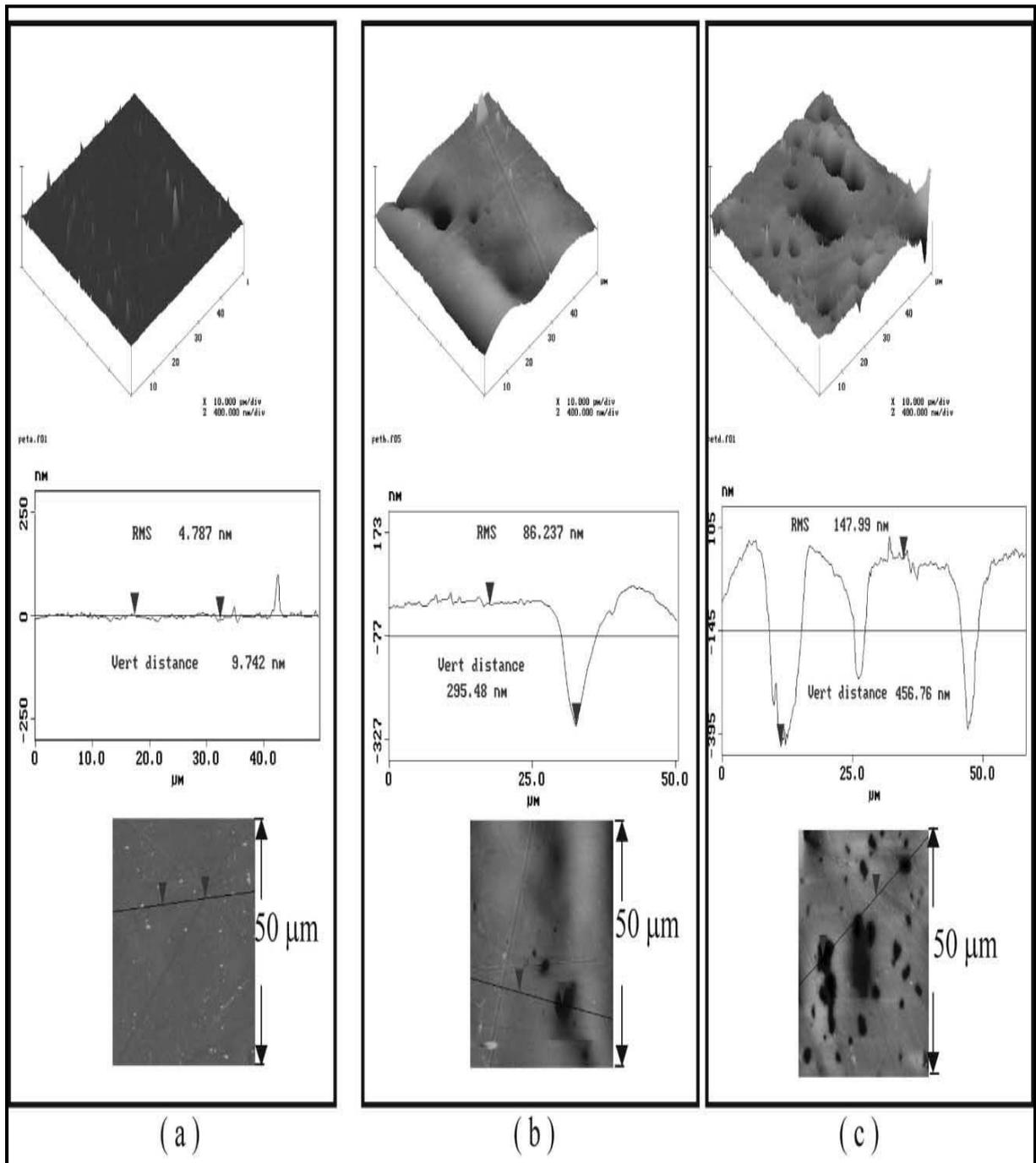


Figure I.4 : Evolution de la l'état de surface d'un film polyester immergé dans 3 mol/l dans NaOH en fonction du temps d'immersion [17].

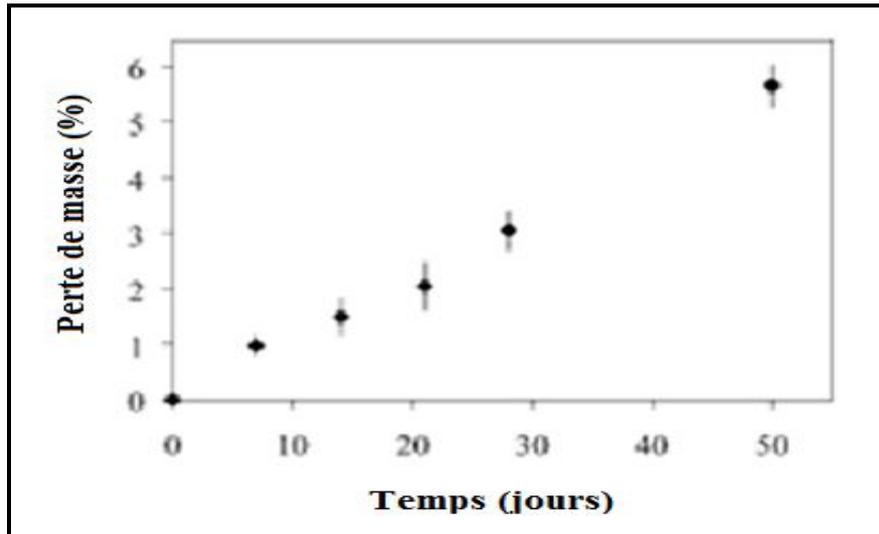


Figure I.5: Perte de masse d'un film polyester en fonction du temps d'immersion dans 3 mol/l de la solution NaOH [17].

Les mêmes auteurs, Gu et al. [17], ont constaté également que l'hydrolyse modifie la morphologie de la surface du film de polyester insaturé en créant des microcavités qui se forment initialement dans les zones les plus hydrophiles.

Par ailleurs, après un vieillissement de 28 jours à 3 mol/l de NaOH (figure I.6), la distribution de ces microcavités n'est pas homogène dans le film de polyester insaturé. Ces microcavités deviennent elles-mêmes très hydrophiles, c'est-à-dire qu'elles deviennent un catalyseur dans la poursuite de la dégradation, voire une source de dégradation. Ainsi, cette dégradation de surface assez hétérogène est attribuée à un processus auto-catalytique de croissance des cavités.

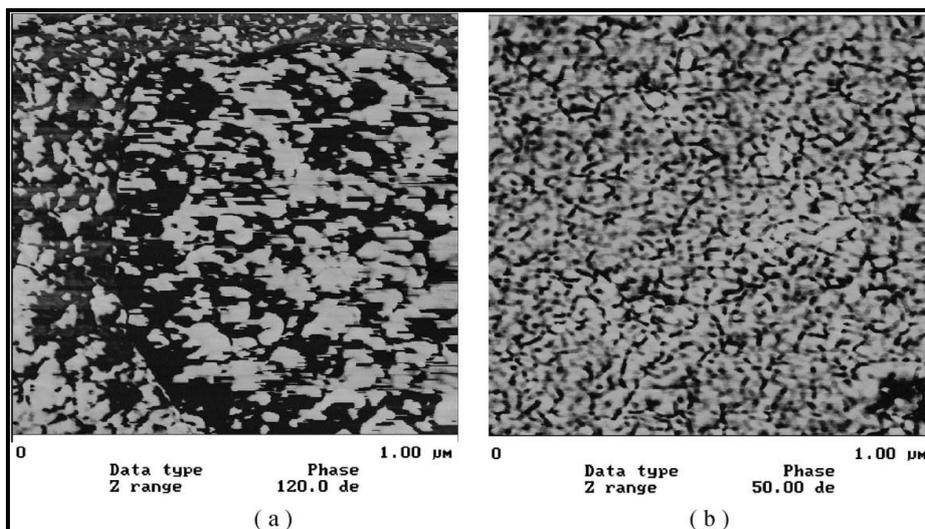


Figure I.6: image de la surface d'un film polyester après exposition à 28 jours dans 3mol/l de NaOH : (a) à l'intérieur d'une cavité, (b) à l'extérieur de la cavité [17].

I.3.2 Dégradation physique

La dégradation physique englobe tous les phénomènes pour lesquels la structure chimique du matériau n'est pas modifiée aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle macromoléculaire. On peut distinguer deux types d'absorption des liquides dans le cas de réseau macromoléculaire de la matrice et des hétérogénéités du matériau composite.

Dans le cas d'un réseau macromoléculaire, un phénomène de plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'insèrent dans le réseau. Ce phénomène produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent, les liaisons secondaires entre les chaînes du matériau vierge (Figure I.7).

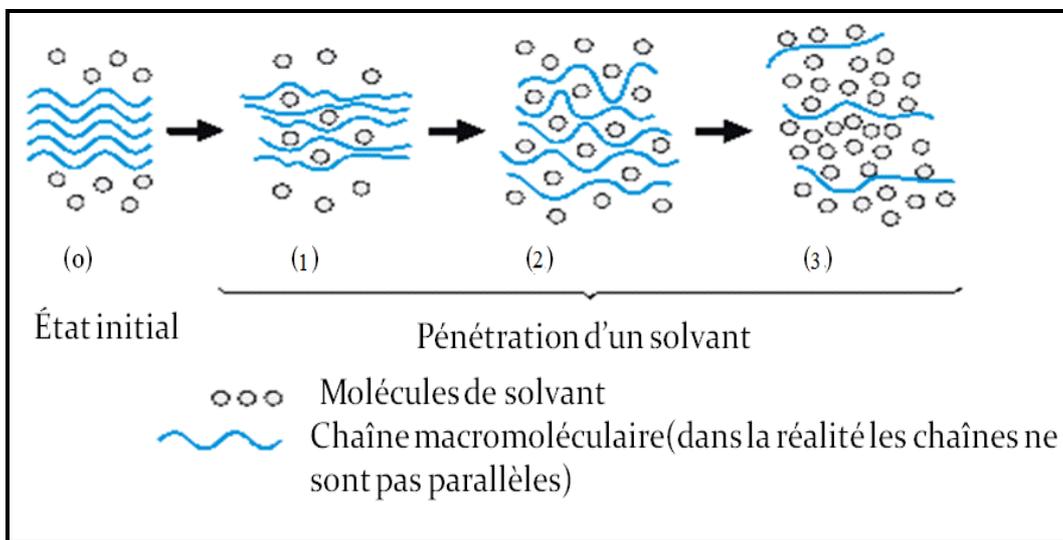


Figure I.7 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère [18].

La plastification pure est réversible en théorie, mais dans la réalité elle induit des réarrangements morphologiques et facilite la relaxation des contraintes internes. Ce phénomène sera donc accentué par la présence dans la structure du polymère de groupements susceptibles d'agir avec le solvant [6].

Une autre conséquence de l'absorption des liquides, visible sur le schéma de la figure I.7, est le gonflement du polymère. Selon Mercier [2], il s'agit d'un phénomène réversible tant qu'il n'entraîne pas d'endommagement permanent du réseau polymérique, comme des ruptures de chaînes, des fissurations ou des craquelures. Dans le cas des composites, ce phénomène conduit à l'apparition de contraintes interfaciales qui peuvent produire des déchaussements de fibres et des délaminages.

La littérature [19] rapporte que l'exposition d'un composite à une sollicitation mécanique favorise la croissance des défauts ou des microfissures en son sein. Comme, elle

tend à accroître la diffusion des espèces agressives et par conséquent à accélérer le processus de dégradation des propriétés mécaniques.

Les microfissures peuvent être préexistants du fait d'une maîtrise imparfaite de la mise en œuvre comme un dégazage insuffisant (des bulles d'air se retrouvant prisonnières dans la résine visqueuse) [20], ou encore un cycle de cuisson non adapté avec des fissurations dues à des contraintes thermiques. Elles sont formées dans des conditions de vieillissement spécifiques (cycles de température et humidité, température élevée...), sans scission chimique des chaînes [21]. Elles conduisent à la perte des propriétés aux hautes températures. Elles proviennent de contraintes mécaniques créées durant l'absorption.

Les liquides peuvent atteindre ainsi plus facilement l'interface fibre-matrice et par la suite engendrer la décohésion de façon plus ou moins importante selon la qualité de la liaison interfaciale, la concentration du milieu agressive, la nature du milieu (acide ou basique) et la température d'immersion [15, 17, 22]. Le mécanisme par lequel la décohésion fibre-matrice est initiée est celui de la pression osmotique.

I.3.3 Dégradation osmotique

L'osmose est la dégradation physique des stratifiés. Selon R. Marmo et al [23], dès qu'il existe une membrane semi perméable (le gel-coat pour un stratifié polyester) séparant un liquide peu concentré (l'eau de mer, acide, base .etc) d'un liquide plus concentré (la résine), les pressions tendent à s'égaliser. En rencontrant la résine, l'eau l'attaque et la décompose en créant une hydrolyse. Il se crée un liquide concentré qui ressemble à du vinaigre (l'acide acétique), et qui, par pression, crée une cloque visible à la surface du gel-coat (figure I.8). L'hydrolyse détruit progressivement la résine, ne laissant que les tissus en place.

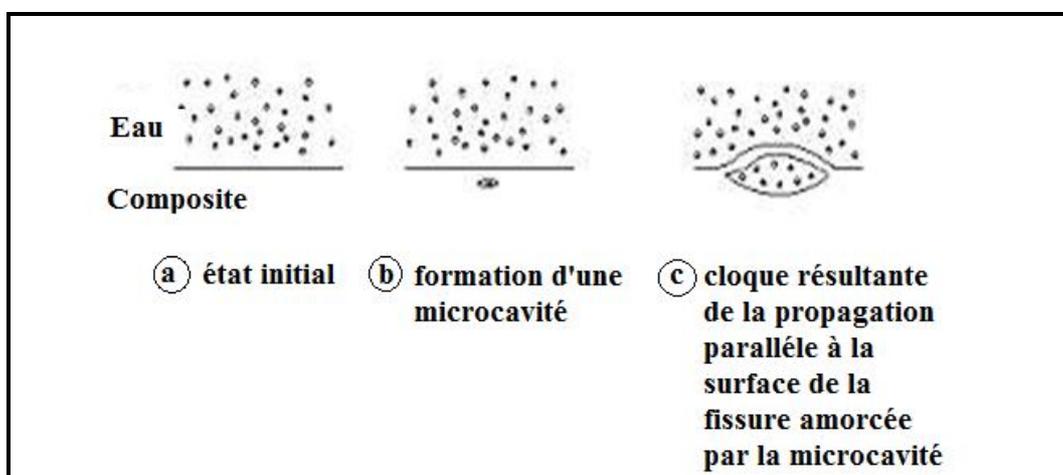


Figure I.8 : Schéma des étapes successives de la formation d'une cloque [10].

Crump [24] a défini une cloque comme un délaminage localisé à l'interface entre l'enduit gélifié et le stratifié. Elle est provoquée par l'osmose qui permet à l'eau relativement pure de l'environnement de pénétrer dans le stratifié et de dissoudre les métaux qui se trouvent dans les charges, dans les fibres, dans l'eau et dans les produits de l'hydrolyse de la matrice. Il en résulte une solution aqueuse légèrement acide qui possède une pression osmotique plus élevée que l'eau relativement pure de l'extérieur.

I.4 Etat de l'art sur la dégradation des polymères et composites par les liquides (acide, base et solvant)

Le vieillissement des polymères et composites par ces liquides (acide, base et solvant) se traduit par divers types de transformation et de dégradation engendrant une variation aux niveaux des propriétés de ces matériaux.

La littérature traitant de ce type de problème est très riche. A ce titre, Lebel [25] a étudié la résistance au cisaillement de l'interface fibre-matrice. Cette résistance est réduite à une valeur presque nulle en 400 heures après immersion dans l'eau à une température de 75°C, alors que pour l'immersion à 60°C, elle diminue que de 40 à 50% après 13000 heures d'immersion et à 22°C, elle perd que 20% pour le même temps d'immersion. Le phénomène est réversible, car ces pertes de résistance peuvent être récupérées à la suite d'un séchage à 80°C pendant 72 heures, sauf pour le cas d'un vieillissement à 75°C où la récupération est moindre. Ces pertes et récupérations peuvent être expliquées par le schéma de la figure 1.9 qui montre le mode de comportement de l'agent de couplage servant à améliorer la qualité de l'interface fibre-matrice en présence d'eau et à sec.

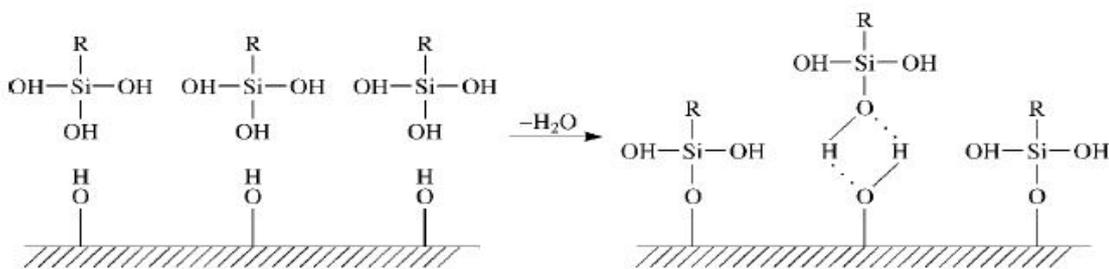


Figure I.9 : Réaction chimique en présence de l'agent de couplage [26].

Suite à l'éventuel endommagement de l'interface, les fibres de verre sont exposées à la corrosion et sont ainsi fragilisées entraînant des fissurations susceptibles de se propager et d'entraîner la rupture. Selon les références [22] et [15], l'absorption de l'acide chlorhydrique

(HCl) à la surface du verre, se caractérise par une dégradation chimique qui est liée à un processus d'échange d'ions ou d'un procédé de lixiviation. Il s'agit de l'extraction des ions alcalins superficiels (Na, Al, B, Ca, etc. ...) et leur remplacement par des protons. La présence de ces ions dans l'eau a été démontrée par Camino [27] après immersion de fibres de verre pendant 14 jours à 80°C. La lixiviation des ions dans les fibres de verre conduit à la formation de microfissures, ce qui diminue la résistance mécanique de la fibre. Pour des verres très alcalins, l'altération du verre est généralement rapide. Dans le cas inverse, la dégradation est plus lente et localisée aux endroits où les ions ont été lixiviés.

La dégradation hydrolytique de la fibre se produit selon les réactions ((3), (4) et (5)) établies par Ishai [28]:



Ces réactions montrent que l'eau absorbée par la fibre dégrade la structure de la silice par les groupes hydroxyles libres formés lors de la première réaction.

Quant à Bin Wei b et al [29], ils ont étudié la résistance à la traction des fibres de verre E après traitement dans l'acide chloridrique (HCl) et hydroxyde de sodium (NaOH). Ils ont rapportés que les pertes de résistance sont très sévères après 0.5 heure pour les deux cas. Les figures I.10 et I.11 montrent que les fibres de verre traitées dans l'HCl et dans l'NaOH affichent des pertes de l'ordre de 75% et 80% respectivement.

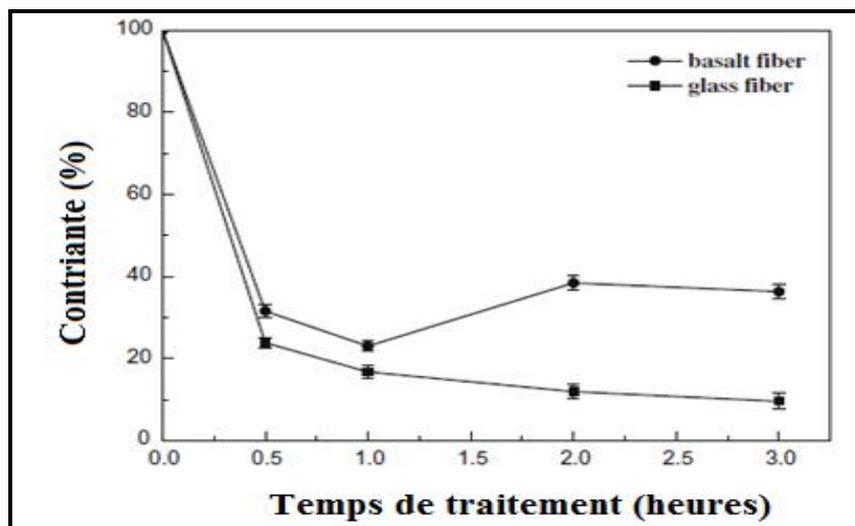


Figure I.10 : Perte de résistance à la traction des fibres de verre E et des fibres basalte après traitement dans HCl [29].

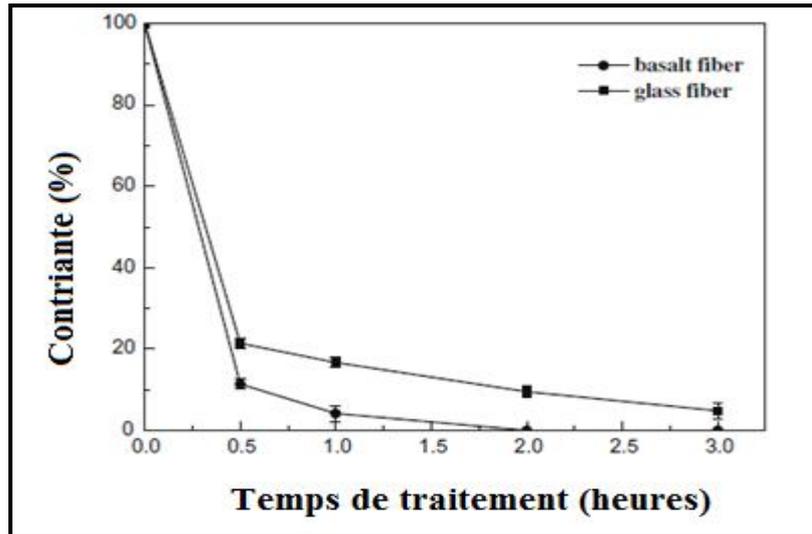


Figure I.11 : Perte de résistance à la traction des fibres de verre E et des fibres basalte après traitement dans NaOH [29].

L'environnement liquide a généralement pour effet une diminution de la température de transition vitreuse du matériau, mais un effet inverse de post-réticulation peut se produire.

Cette transition du second ordre s'étale sur un intervalle de température de 10 à 20°C. De nombreux auteurs [30, 31, 32] ont mis en évidence une chute de la T_g lors du vieillissement hygrothermique, allant d'une dizaine de degrés jusqu'à 80°C environ.

La chute de T_g est expliquée par l'effet plastifiant de l'eau dans la matrice qui augmente la mobilité moléculaire et permet donc un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des températures inférieures à celles du matériau sec [2]. L'analyse calorimétrique Différentielle (DSC) est la méthode la plus appropriée pour déterminer la T_g . Cependant, l'analyse mécanique dynamique ainsi que la spectroscopie diélectrique peuvent être utilisées.

La température de transition vitreuse diminue sous l'effet de la plastification [33]. De Neve et al. [34] ont rapporté que pour une résine époxyde, 1% d'eau absorbée entraîne approximativement une diminution de 8°C de T_g . Pour des époxydes réticulés par des amines, la chute de T_g peut théoriquement atteindre 30 à 40°C pour des systèmes adsorbant 2 à 3% d'eau, et dépasser 80°C pour des systèmes adsorbant plus de 6% [35, 36]. Cet effet est réversible après séchage, la valeur initiale de T_g est retrouvée [2].

Quant à Popineau [32], en mesurant les propriétés d'une résine époxyde industrielle vieillie à 60°C dans l'eau, il a observé une chute d'une décade pour le module d'Young et de 15°C sur la température de transition vitreuse comme le montre la figure I.12.

Connaissant la fraction massique d'eau absorbée dans le polymère, il est possible de prévoir la T_g du polymère à partir de deux types de lois. Une première approche est basée sur une relation dérivée de la théorie de volume libre [37]. La seconde loi permet une meilleure prévision de la diminution de la T_g à partir de la théorie de l'entropie configurationnelle [38].

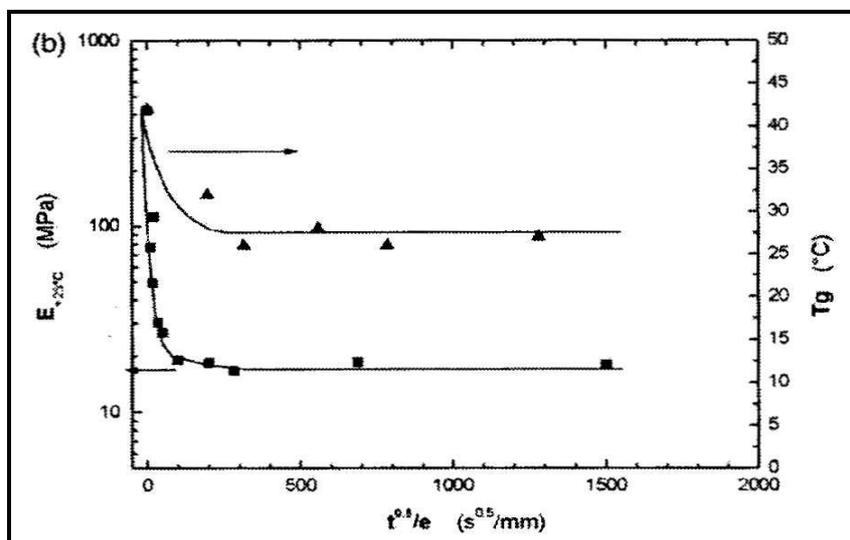


Figure. 1.12: Chute du module de Young et de la température de transition vitreuse d'une résine époxy industrielle [32].

Les propriétés mécaniques peuvent être affectées par des évolutions physico-chimiques de la structure. En effet, De Neve et al [34], à travers une analyse FT-IR, ont observé une diminution du module d'Young aux états vitreux et caoutchouteux. Ils ont rapporté que le module de Young peut être relié à la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation, et que sa diminution entraîne un important degré de scission des chaînes.

Il apparaît souvent une baisse de rigidité et de contrainte à rupture des composites sollicités en traction et en flexion lors de la dégradation dans des milieux réactifs. Pour des systèmes époxyde, une baisse de la rigidité dans le sens transversal et en cisaillement (sollicitation hors axes) des composites unidirectionnels est souvent observée [30, 31]. Dans certains cas, les modules de Young et la contrainte à rupture diminuent [22, 31], alors que dans d'autres cas, les modules restent constants et la contrainte à rupture diminue [39].

La variation de ces paramètres peut encore dépendre des conditions de dégradation tel que, la concentration du milieu d'immersion, la température et le temps d'immersion. Salar Bagherpour et al [22] ont étudié l'influence de la durée et de la température d'immersion de l'acide chloridrique sur les propriétés mécaniques des composites verre-E/polyester à travers des essais de traction et de flexion. Ces auteurs ont constaté une pénétration de l'acide et de

l'eau dans les fissures et les volumes libres de la matrice pour les différentes températures de stockage. Selon ces mêmes auteurs, avec l'augmentation de la durée et de la température d'immersion, les liaisons au niveau des interfaces cèdent par fragilisation et engendrent une réduction des propriétés mécaniques du composite. Ils ont conclu qu'après 15 années de vieillissement naturel dans cet acide, le verre/polyesters connaît une réduction de 69 MPa de résistance à la traction, une réduction de 17 MPa de la résistance à la flexion, une réduction de 1.47 GPa du module d'élasticité et une réduction de 0.38% de la déformation.

Kumar et al [15] ont étudié le comportement d'un composite stratifié en verre /époxyde vieilli pendant 7 jours dans de l'acide chloridrique de concentration : 0%, 5%, 40%. La caractérisation est faite en flexion trois points à déplacement contrôlé, 200mm/mn et 500mm/mn. Ils ont trouvé que la résistance au cisaillement interlaminaire diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide. Cela peut être attribué à la dégradation des fibres de verre par le lessivage et la génération des microfissures dues à la diffusion des ions Cl^- qui affaiblissent les liaisons interfaciales.

Dewimille [40] a étudié l'évolution des propriétés en flexion sens longitudinal en fonction de la température et de la quantité d'eau absorbée dans des composites fibres de verre à matrice époxyde. Dans tous les cas, le module d'élasticité est insensible aux immersions. Par contre, il a constaté une diminution de la résistance à peu près proportionnelle à la quantité d'eau et qui peut aller jusqu'à 25% pour des quantités d'eau de l'ordre de 2%. De plus, pour 0,5% d'eau absorbée, la baisse de la résistance est faible de l'ordre de 7% pour toutes températures inférieures à 80°C.

Plusieurs auteurs [41, 42], ont étudié la corrosion sous contrainte des matériaux composites à matrice organique dans des milieux corrosifs, ils ont conclu que l'évolution des propriétés mécaniques dépend de la charge appliquée, de la concentration du milieu corrosif et de la température du milieu d'immersion.

I.5 Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis tout d'abord de comprendre l'aspect chimique dans les phénomènes de diffusion des liquides (acide, base et solvant) dans les polymères et les composites à matrice polymérique ainsi que les différents mécanismes de dégradation résultants. Ces mécanismes de dégradation touchent aussi bien les propriétés physico-chimiques que mécaniques de ces matériaux. Les travaux rapportés dans la littérature sont nombreux et se sont intéressés à différents types de matériaux dans différents types de solutions.

Parmi les résultats de cette étude, nous avons :

- l'immersion de la résine époxyde à 60°C dans l'eau connaît une diminution de son module de Young et de sa Tg ;
- L'environnement liquide à généralement pour effet de diminuer de la Tg des polymères, mais un effet inverse de post-réticulation peut se produire;
- l'augmentation de la concentration de HCl fait augmenter la perte de résistance au composite à matrice époxyde ;
- l'augmentation de la température d'immersion dans HCl fait augmenter la perte de résistance au composite à matrice polyester.

Par ailleurs, le matériau composite qui connaît le plus grand essor à l'échelle national est le composite à matrice polyester insaturé. Malheureusement, peu de travaux de la littérature ont été consacrés au comportement de ce matériau vieilli dans des solutions de type acide, basique ou solvant organique. C'est pour quoi nous avons choisi, dans le présent travail, d'étudier le comportement d'un composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre vieilli dans H₂SO₄, NaOH et dans l'acétone.

Chapitre II

Matériaux et techniques

I.1 Introduction

Il faut rappeler que le présent travail consiste en l'étude du comportement d'une résine polyester insaturé et d'un composite stratifié verre/polyester vieillis dans de différents milieux agressifs (acide, base et solvant organique). La séquence de stratification choisie est de la forme [mat300/mat450/2[mat600]/roving500/mat300]. Quant aux milieux agressifs envisagés, ils sont: NaOH, H₂SO₄ et l'acétone.

Une telle étude nécessite d'abord la connaissance des propriétés des matériaux utilisés, leur mode d'élaboration, les techniques de caractérisation ainsi que le matériel utilisé. Ainsi, ce chapitre sera consacré à une présentation des matériaux et du matériel utilisé pour les différentes techniques de caractérisation. Comme techniques de caractérisation, il sera fait appel à: la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), la Gravimétrie, la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), l'Analyse Thermogravimétrie (TGA) et des essais mécaniques de traction et flexion. On utilisera aussi le Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour les propriétés aux interfaces du composite.

II.2 Matériaux

II.2.1 Produits de base

Le composite utilisé est un stratifié de plis en verre/polyester couvert sur une surface par une couche de gel-coat. La résine polyester insaturée utilisée est une POLYLITE 442-100 à base d'acide orthophtalique fabriquée et commercialisée par RECHOLD. C'est une résine à faible réactivité non thixotrope et non pré-accélérée destinée à toute application en moulage au contact, en stratification en continu et en enroulement filamentaire. Quant au gel-coat, un (EUROGEL GCP) chargé en pigments blancs, il est fait d'une résine polyester à base d'acide isophtalique. Les deux résines sont catalysées à l'aide d'une solution de peroxyde, nommée PMEC 50 (solution à 50 % par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif). Les caractéristiques des produits utilisés sont résumées dans les tableaux II.1, II.2 et II.3 (voir les fiches techniques présentées en annexe B).

Les renforts en fibres de verre E sont utilisés sous forme de mats et de roving fabriqués par la société AHLSTROM et dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.4. Les mats sont à fibres courte réparties aléatoirement et de masse surfacique 300 g/m², 450g/m² et 600 g/m². Quant au roving, c'est un taffetas de masse surfacique 500g/m². En général, le taux massique des fibres est de 30% dans un pli mat et de 45% dans un roving. Les fiches techniques de ces différents renforts sont présentées en annexe B.

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine

Caractéristiques avant ajout de catalyseur		Caractéristiques après ajout de catalyseur	
Densité	1.10g/cm ³	Dureté Barcol	40
Teneur en styrène	39 %	Résistance à la flexion	105 MPa
Viscosité à 28°C	380-480 cps	Module d'élasticité en flexion	4200 MPa
Indice d'acide	22.5 mg KOH/g	Température de en dureté (HDT)	62 °C
Couleur (max)	80 Hazan		
Point d'éclaire	32°C		
Temps de gel (0.1% de Co et 1% de P MEC)	18.5 à 21.5 min		

Tableau II.2 : Caractéristiques du catalyseur P MEC 50

Caractéristiques du catalyseur	
Densité à 20°C	≈ 1,14 g/cm ³
Oxygène actif	9,0 - 9,2 (% massique)
Température de stockage	25 °C max
Couleur	Claire
Stockage	6 mois

Tableau III.3 : Caractéristiques de gel coat EUROGEL GCP

Caractéristiques avant ajout de catalyseur		Caractéristiques avant ajout de catalyseur	
Densité	1,25	Reprise en eau selon ISO 62	0,36 %
Viscosité		Résistance de rupture de flexion	83,3 MPa
Brookfield à 20°C	100-110 Poises	Module d'élasticité en flexion	3,44 GPa
Indice thixotropie	Environ 5,5	Résistance de rupture en traction	38,6 MPa
Couleur	Blanc	Module d'élasticité en traction	1,19 GPa

Tableau II.4 : Propriétés des fibres de verre de renforcement.

Nom du produit	Masse g/m ² ISO 3374	Teneur habituelle en verre (% en masse) ISO 1268-2	Epaisseur théorique (mm)
M501-300	300	30	0,7
M501-450	450	30	1,0
M501-600	600	30	1,4
9631 R12-500	500	30	0,6

II.2.2 Elaboration des matériaux

II.2.2.1 Résine seule

L'élaboration des éprouvettes de résine a été faite à température ambiante en introduisant dans la résine non accélérée 0.06% de cobalt et 2% de P MEC 50. Ce mode d'élaboration a été rapporté par Belloul [43] qui a constaté que l'utilisation d'une résine pré-accelérée (0.06 de cobalt) avec 2% de P MEC 50 à température ambiante permet d'atteindre des propriétés mécaniques optimales. L'élaboration des éprouvettes est effectuée par coulée dans des moules en aluminium conçus selon les dimensions requises par les normes ISO 527 pour la traction, NF T 51-001 pour la flexion et entre deux plaques en verre pour l'élaboration des films. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et subissent par la suite une post-cuisson à 40°C pendant 16 heures. Perrot [44] a confirmé que l'utilisation d'un tel conditionnement permet d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré à l'échelle industriel.

II.2.2.2 Composite

Des plaques en composite verre /polyester gel-coatées de dimensions (500 × 500 × (4,89±0,36)) mm³ sont élaborées par le procédé moulage au contact qui consiste à appliquer une couche de gel-coat avec 2% de P MEC et d'épaisseur (0,28 ± 0,05) mm sur une plaque lisse et rigide à l'aide d'un pinceau, puis d'empiler les différentes couches imbibées de résine et les compacter manuellement à l'aide d'un rouleau débulleur jusqu'à obtention de la séquence désirée. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les plaques sont démoulées et subissent par la suite une post cuisson à température 40°C pendant 16 h.

Les éprouvettes sont préparées selon les normes ISO 527 pour la traction et NF T 51-001 pour la flexion. Elles sont découpées à partir des plaques à l'aide d'un disque diamanté sous un jet d'eau. Après la découpe, les éprouvettes sont ébavurées par un léger ponçage, puis nettoyées rapidement à l'acétone.

II.3 Conditions de vieillissement

La durée de l'immersion dans l'acide sulfurique (50 jours) a été choisie sur la base des travaux rapportés par les références [45] et [46]. L'acide sulfurique utilisé est l'acide commercial (28 %) utilisée dans les batteries.

Quant à la durée d'immersion dans l'hydroxyde de sodium (NaOH), elle est de 120 heures selon les travaux rapportés par la référence [47]. La concentration du NaOH utilisé est de 3 mol/l selon les travaux de Gu et al [17].

Pour l'immersion dans l'acétone, la durée de vieillissement a été choisie suite à des tests réalisés sur la résine seule d'une durée de 48 heures. Pour cette durée nous avons observé une destruction presque totale du matériau. A cet effet nous nous sommes limités à 24 heures d'immersion pour garder la forme de l'éprouvette car la surface extérieure est déjà détériorée.

Il faut savoir que l'immersion des éprouvettes s'est faite dans ces milieux à température ambiante.

II.4 Techniques d'analyses

II.4.1 Analyse rhéologique

II.4.1.1 Mesure de la viscosité

Le viscosimètre permet de mesurer la viscosité d'un fluide à diverses vitesses de cisaillement, tout en affichant la température et le couple appliqué. Dans la présente étude le viscosimètre utilisé est de marque Brookfield modèle DV-III (figure II.1). Il est constitué d'une tête pouvant se mouvoir le long du bâti qui la porte, et elle est équipée d'un cadran à affichage numérique et des touches pour la commande manuelle de l'appareil. Quatre broches avec écrin de type LV, munies d'un bâti de protection, se fixent au dessous de la tête en parallèle avec un thermomètre.

Le principe de fonctionnement du DV-III est de faire tourner une broche immergée dans le fluide à tester, par l'intermédiaire d'un ressort calibré. La résistance exercée (viscosité) par le fluide sur la broche se traduit par la déflexion du ressort et cette dernière se mesure par l'intermédiaire d'un capteur de rotation. La plage de mesure d'un DV-III est déterminée par la vitesse de rotation de la broche, par les cotes et la forme de cette dernière ainsi que par le

couple maximal du ressort. Un réglage de l'appareil s'effectue obligatoirement avant la mise en marche de l'essai. Les résultats sont affichés directement sur le cadran de l'appareil ou sur ordinateur. Pour des raisons de manque d'accessoires, nous avons réalisé nos essais en mode autonome (manuellement). La broche LV₃ sélectionnée selon les instructions du guide de l'appareil, est immergée dans un bécher de 500ml contenant la résine. L'immersion se fait avec la précaution d'éviter d'emprisonner des bulles d'air sous le disque de la broche, ensuite, on la fixe à la tête. Avant de lancer le test, on fait entrer le code de la broche ainsi que la vitesse de rotation fixée à 50 tours/minute et de manière à avoir un torque suffisant ($\geq 10\%$) pour l'obtention d'une viscosité avec une erreur acceptable. La valeur de la viscosité est donnée en centipoises (cPo) et la température en °C.

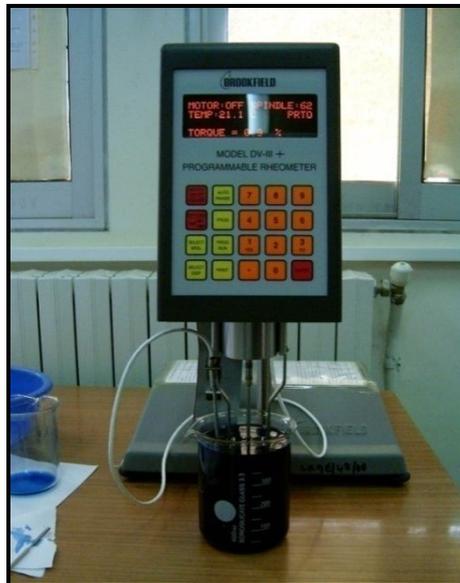


Figure II.1: Viscosimètre Brookfield, avec les différentes broches LV.

II.4.1.2 Mesure de la réactivité

La mesure de la réactivité de la résine sert à la détermination du temps approximatif de gélification qui est nécessaire pour l'optimisation du temps de l'élaboration des matériaux. Les essais de la réactivité sont réalisés d'après les travaux de J.Adami [48] qui a trouvé que le temps de gélification est atteint lorsque la température du mélange atteint 36°C lors d'une élaboration à la température ambiante.

La procédure consiste à immerger un thermomètre dans un bêcheur contenant de la résine catalysée à température ambiante. Le chronomètre est lancé immédiatement après ajout du catalyseur. Cette méthode permet de tracer les courbes de réactivité : température en fonction

du temps. Il est à noter que le thermomètre est recouvert d'une cire de démoulage afin de le retirer facilement après durcissement de la résine.

Cette méthode permet de tracer les courbes de réactivité : température en fonction du temps.

II.4.2 Mesure de la variation de masse

Les mesures de la variation de la masse des échantillons de résine et de composites sont réalisées à l'aide d'une balance analytique électronique de type Precisa (XT 220A) qui permet une précision de mesure de 0,1 mg. La masse initiale m_0 des échantillons est déterminée avant l'immersion dans les différents milieux. Pour chaque temps d'immersion prédéfini, trois échantillons de résine et de composite sont prélevés et séchés en surface avec du papier doux. La stabilité de ces échantillons est déterminée par des pesées régulières.

L'évolution de masse est alors calculée pour tous les échantillons à partir de la formule (1) suivante :

$$M_t = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1).$$

Où :

m_0 : Masse initiale de l'échantillon;

m : Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement;

M_t : Prise en masse au temps t (en %.).

II.4.3 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

L'analyse du matériau dans la présente étude a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) de marque SHIMADZU 8400 S (figure II.2). Parcourant une gamme 400-4000 cm^{-1} à température ambiante. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existant au sein du matériau. En effet, lorsque la fréquence de radiation est identique à la fréquence propre de la molécule, cette dernière change d'état et produit sur le spectre une bande d'absorption.

Pour vérifier la nature chimique de la résine, une analyse de cette dernière par FT-IR est réalisée avec une résolution de 8 cm^{-1} en absorbance. La méthode consiste à mettre une goutte de résine entre deux pastilles de KBr préparées à l'aide d'une presse manuelle et d'envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge.

Afin de vérifier les effets du vieillissement sous acide, base et solvant organique sur la structure chimique de la résine, des films en résine sont élaborés par compression entre deux plaques en verre. Après conditionnement, les films ont été immergés dans l'acide sulfurique,

l'hydroxyde de sodium et l'acétone. Les films sont analysés en absorbance avec la même résolution que précédemment. Les spectres obtenus représentent la densité optique (ou absorbance) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Ces spectres sont lissés pour s'affranchir des perturbations liées aux irrégularités d'étalement du produit sur les lamelles et aux vibrations des pastilles ou des lamelles dans le portoir de l'appareil. Les spectres sont ensuite directement affichés en absorbance par le logiciel de traitement.



Figure II.2: Spectromètre FT-IR SHIMADZU 8400 S.

II.4.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet d'effectuer des mesures d'enthalpie de fusion, par des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à un témoin. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les températures de transition (transition vitreuse T_g , cristallisation T_c , ou fusion T_f), ou pour le calcul du taux de cristallinité X_c .

La DSC est constituée de deux récipients (Figure II.3). Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon de polymère. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

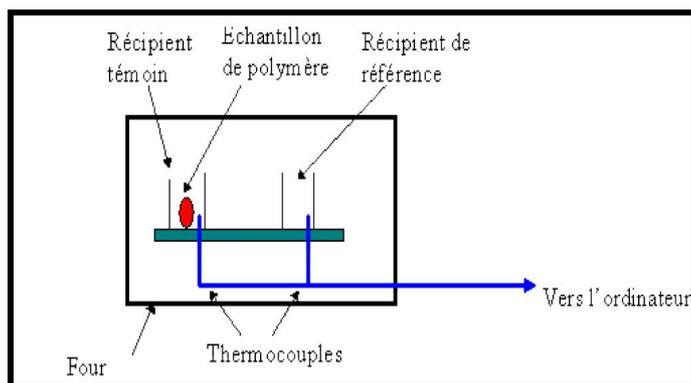


Figure II.3: Schéma de principe de l'appareil de DSC.

Dans la présente étude, les essais de DSC ont été réalisés avec un analyseur enthalpique différentiel de type NETZSCH phoenix 204 F1 (figure II.4). Les plages d'expérimentation en températures vont de 20 à 200°C, avec une vitesse de montée de 10°C/min.

Notons que les essais sont réalisés sur des films de polyester vierge et après vieillissement sous acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium et l'acétone. La masse des échantillons analysés est inférieure à 10 mg. Les échantillons sont placés dans une capsule d'aluminium et soumis à une circulation d'azote pour prévenir toute dégradation éventuelle du matériau par oxydation.



Figure III.4: DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch)

II.4.5 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps.

Elle est utilisée pour étudier la dégradation thermique des films des polyesters insaturés vierge et après vieillissement dans l'acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium et l'acétone.

Les analyses thermogravimétriques de la présente étude sont réalisées par une ATG 2050 (Figure II.5).

L'appareil utilisé est composé d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur pour piloter l'ensemble et enregistrer.

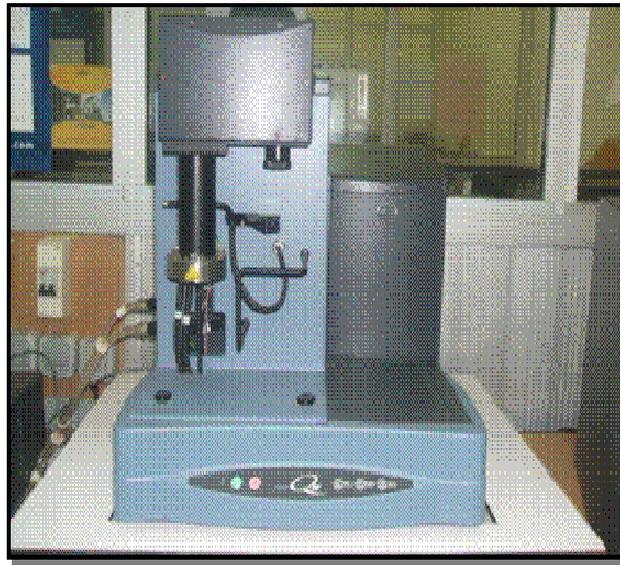


Figure II.5: TGA Q50.

La microbalance est sous atmosphère inerte pour empêcher tous les gaz réactifs de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée. L'appareil dispose d'un circuit de refroidissement à circulation d'eau afin de limiter les parties chaudes.

L'échantillon d'une masse de 5 à 10 mg est placé dans une nacelle de fil de platine tressée accrochée à la suspension. La mesure est réalisée entre 20°C et 580°C avec une vitesse de chauffe de 15°C/min.

La perte de poids de l'échantillon durant l'essai est calculée de la façon suivante :

$$\frac{M_t - M_i}{M_i} \times 100 \quad (2).$$

Avec m_t la masse à une température donnée durant l'essai et m_i la masse initiale avant le test TGA.

II.4.6 Caractérisation physique du matériau composite

La caractérisation physique du composite consiste à la détermination du taux de fibres. En général, ce taux de fibre est déterminé par calcination dans un four à calcination. Le four à calcination utilisé dans la présente étude est de type RWF 11/5 CARBOLITE (figure II.6). Le test de calcination est effectué suivant la norme NF T 57-102. Il s'agit de mettre les échantillons dans un four à la température de 625°C, température à laquelle la résine brûle complètement. Les fibres de verre résultant de la calcination sont pesées, et leur taux est déterminé.

Le creuset est pesé vide (M_1) puis avec l'échantillon (M_2) et après calcination (M_3). Le taux de fibre massique est donné par la relation (7.1) :

$$M_f = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100 \quad (3).$$



Figure II.6: Four à calcination CARBOLITE.

II.4.7. Caractérisations mécaniques

II.4.7.1 Essais de traction

Les essais de traction sont effectués sur une machine Zwick/Roell Z050 (figure II.7), la cellule de charge (dynamomètre) est reliée à une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement simultané du temps, du déplacement, de la charge et la déformation. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide du logiciel **TestXpert V9.01**.

Les éprouvettes de traction sont testées avec une vitesse de 2 mm/min.



Figure II.7: Machine d'essais universelle électromécanique de marque Zwick/Roell Z050.

II.4.7.2 Essai de flexion trois points

Les essais de flexion sont menés sur la machine Zwick/Roell Z010 (figure II.8). La distance entre appuis choisie assure un élanement égal à 15 (longueur entre appuis/épaisseur de l'éprouvette) dans le cas de la résine seule et égal à 17 dans le cas du composite. Ils sont réalisés dans les mêmes conditions (nombre d'éprouvettes, milieux d'immersions et vitesse de charge) que les essais de traction.



Figure II.8 : Machine de flexion électromécanique de marque Zwick/Roell Z010.

II.4.8 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour caractériser la microstructure de notre matériau et étudier les éventuels effets de la dégradation chimique sur l'interface fibre/matrice des composite, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. L'étude des propriétés à l'interface des échantillons de composite a été faite par l'instrument « Quanta 600», à 15 et 20 kV (figure III.9).



Figure II. 9: Le microscope électronique à balayage Quanta 600.

Chapitre III

Résultats et discussions

Pour identifier les différentes bandes caractéristiques de ce spectre, nous avons utilisé les tables de spectres infrarouges en s'inspirant, aussi, des résultats rapportés par la littérature [17, 49] utilisant le même matériau (tableau III.1).

Tableau III.1: Attributions des principales bandes caractéristiques [17, 49].

Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
3527-3449	ν (O-H) hydroxyles de la fonction alcools
3089	ν (C-H) aromatiques
2989	ν (O-H) hydroxyles de la fonction acide
1731	ν (C=O) ester
1273-1071	ν (C-O-C) éther
1638-1452	δ (-CH), -CH ₂ et -CH ₃ du cycle aromatique
989	C=C du polyester
904	C=C du styrène

III.2.2. Analyses rhéologiques

III.2.2.1 Détermination de la viscosité

Selon la fiche technique (annexe B), la viscosité de la résine POLYLITE 442-100 à usage général est comprise entre 3,80 Poises et 4,80 Poises. Ces limites prennent en considération le temps nécessaire à l'étalement de la résine et à son écoulement sur des surfaces inclinées. Dans le cas de la présente étude, la viscosité mesurée à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$) pour une vitesse de rotation de 50 tours/min est de 3,91 Poises.

III.2.2.2 Mesure de la réactivité

L'ajout du peroxyde PMEC à la résine après l'avoir accélérée par le cobalt, conduit à une réaction exothermique en passant successivement de l'état liquide visqueux à l'état de solide infusible par un état intermédiaire de gel. Cette évolution peut être schématisée par la figure III.2.

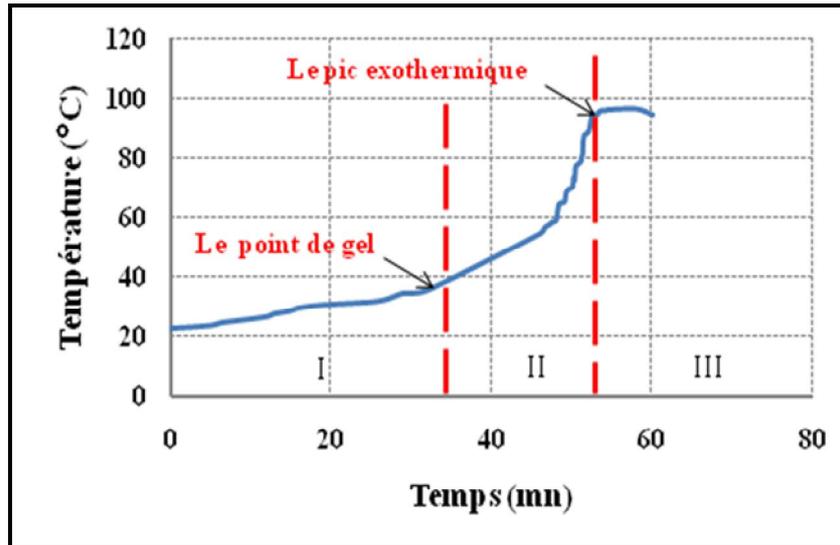


Figure III.2 : Réactivité d'un polyester insaturé élaboré à température ambiante avec 0.06% de cobalt et 2% de catalyseur.

Le thermogramme résultant du test de réactivité peut être subdivisé en trois zones :

- zone I : elle traduit la phase d'induction et correspond au temps nécessaire à la mise en œuvre du matériau et son débullage. C'est pourquoi la détermination de la fin de cette phase est primordiale pour le process d'élaboration. La fin de cette phase est matérialisée par le point d'inflexion qui est le point de gel. Dans notre cas, le point de gel correspond à 32 minutes, il a été déterminé sur la base des travaux d'Adami [48] qui fait correspondre ce point à une température de 36°C.
- zone II : elle suit la zone I et correspond au passage de la résine de l'état liquide à l'état vitreux, pendant lequel la manipulation de la résine ne doit plus être permise. Cette phase traduit l'apparition progressive du phénomène de gélification. Elle est représentée par la partie croissante de la courbe du thermogramme.
- Quant à la zone III, elle correspond à la phase qui suit le maximum d'exothermie, obtenu suite aux tests de réactivité à 95 °C. Ce point correspond au temps de fin de réaction, après quoi, le démoulage de la pièce peut s'effectuer. Il faut signaler qu'après l'atteinte du pic exothermique le test peut être poursuivi jusqu'au retour à la température ambiante.

III.2.3 Caractéristiques thermiques

III.2.3.1 Analyse par thermogravimétrie (TGA)

La dégradation de la résine a été suivie par analyse thermogravimétrie pour déterminer la température limite d'analyse avant dégradation. La figure III.3 représente la dégradation de la résine polyester (UP) par TGA. Cette figure montre que la résine polyester est stable jusqu'à 150°C, perdant moins 5% de sa masse. Au delà de 300°C, la résine se dégrade significativement avec seulement 10% restant à 400°C (Figure III.3). A 450°C, toute la matière organique a été dégradée.

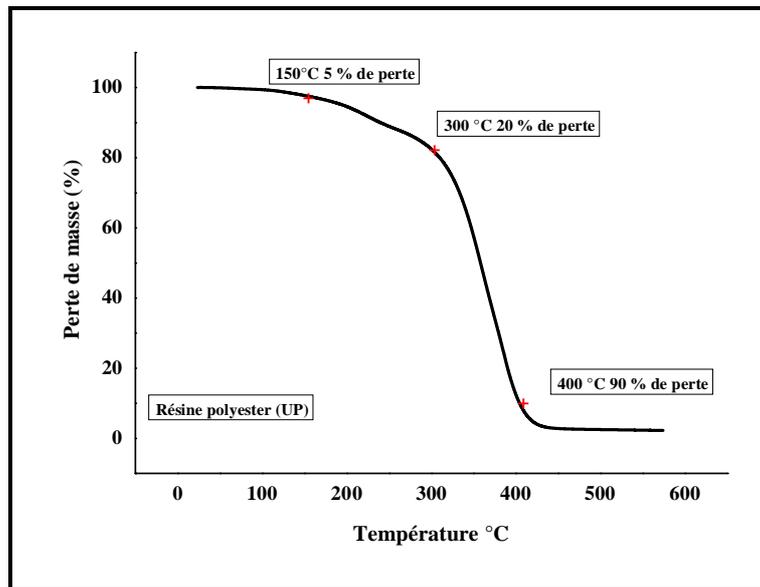


Figure III.3: Dégradation de la résine UP réticulée (TGA, 10°C/min, sous argon).

III.2.3.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique, dont le principe est décrit dans le chapitre II, doit permettre de connaître l'état initial de réticulation de la résine et la température de transition vitreuse T_g .

Le thermogramme de la figure III.4 (flux de chaleur en fonction de la température) montre que la T_g du matériau non vieilli est de l'ordre de 56.9°C. Il montre, également, un pic exothermique sur le signal du flux thermique, qui correspond à la copolymérisation du styrène avec les doubles liaisons présentes dans la chaîne polyester insaturé [50]. Cela révèle que le taux de la réticulation de la résine de la présente étude n'est pas total et il s'est bien amélioré par l'augmentation de la température.

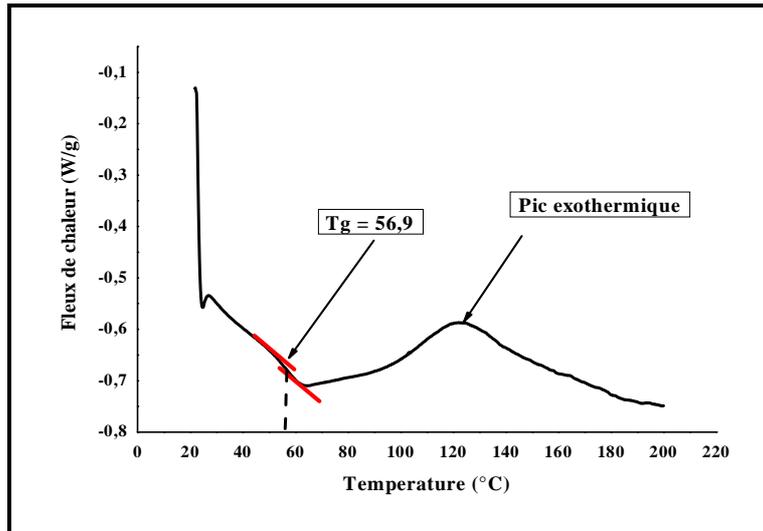


Figure III.4 : Thermogramme DSC de la résine UP réticulée.

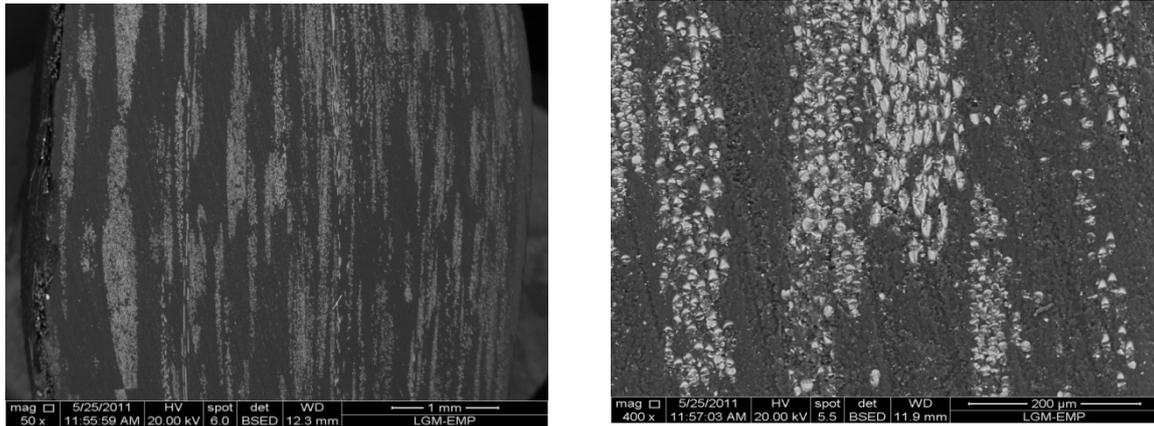
III.3 Caractérisation préliminaire du matériau composite

III.3.1 Détermination du pourcentage des fibres

Le pourcentage massique des fibres nous permet d'avoir une idée sur les caractéristiques mécaniques du composite. Il peut être connu dès le départ, puis que les pourcentages des différents constituants sont donnés avec le mode d'élaboration. Cependant, pour le cas du procédé par moulage au contact utilisant des renforts mat, il y a un risque de mauvaise répartition des fibres, ce qui donne un taux de fibres variant d'une zone à l'autre. Dans le cas de la présente étude, des essais de calcination du composite ont donné un taux massique d'environ 35.65%.

III.3.2 Analyse du matériau composite par microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre une répartition hétérogène des fibres ainsi que des « chemins » de matrice entre mèches des fibres du composite (figure III.5). Cependant, la mauvaise préparation des surfaces à observer n'a pas permis de mettre en évidence d'éventuels défauts ou de porosité.



(a)

(b)

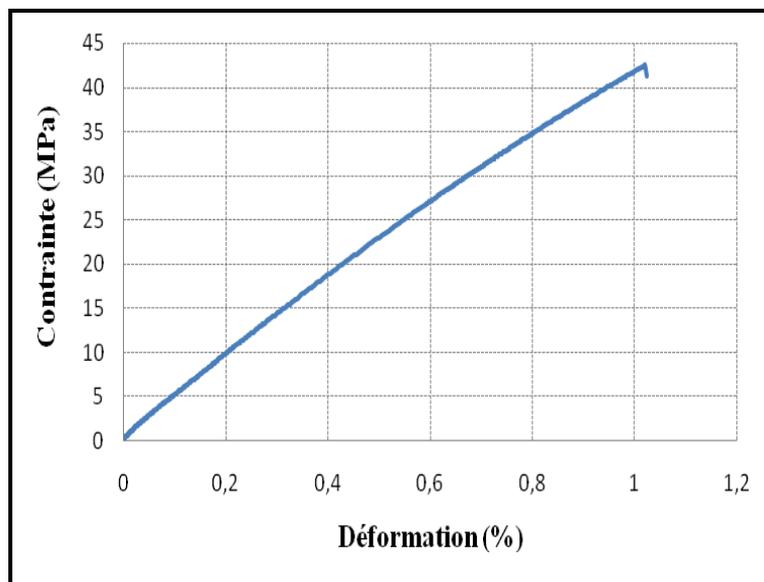
Figure III.5: Structure de composite vierge verre/polyester par microscope électronique à balayage (MEB) : (a) grossissement x50, (b) grossissement x400.

III.4 Caractérisations mécaniques des matériaux résine et composite non vieillis

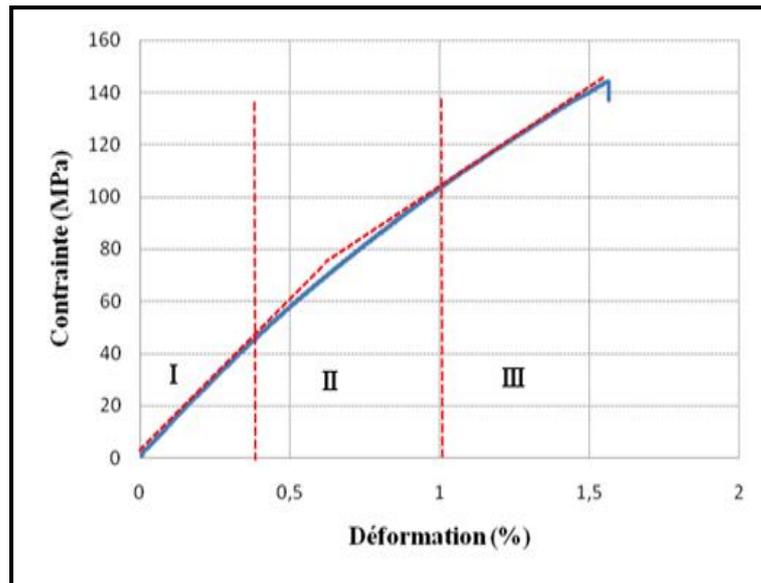
Dans la présente étude les essais mécaniques (traction et flexion trois points) sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/min.

III.4.1. Propriétés en traction

Le comportement en traction de la résine seule et du composite non vieillis est représenté par la figure III.6.



(a)



(b)

Figure III.6: Courbes contrainte-déformation des matériaux non vieillis : (a) résine, (b) composite.

D'après la figure III.6 (a) nous constatons que le comportement de la résine seule est linéaire jusqu'à la rupture.

Quant, à la courbe de comportement, sous traction, du composite, elle est représentée par la figure III.6 (b). Cette courbe traduit (03) phases bien distinctes de comportement:

- la première phase (I) est linéaire et représente le comportement de toute la séquence de stratification, il s'agit d'un travail monolithique de tous les plis constituant la séquence.
- La fin de cette première phase marque le début de la phase (II) qui est le début d'endommagement des plis mats. Cet endommagement traduit par une non linéarité du comportement n'est autre que la rupture progressive et non instantanée des plis mats.
- La fin de la deuxième phase exprime une rupture totale de tous les plis mats. Ainsi, la phase (III) traduit le comportement du pli roving seul. Il s'agit d'un comportement linéaire fragile.

III.4.2. Propriétés en flexion

Le résultat de la flexion trois points sur la résine saine est illustré par la courbe de charge/déplacement de la figure III.7. Cette figure montre que le comportement de la résine est linéaire jusqu'à la rupture.

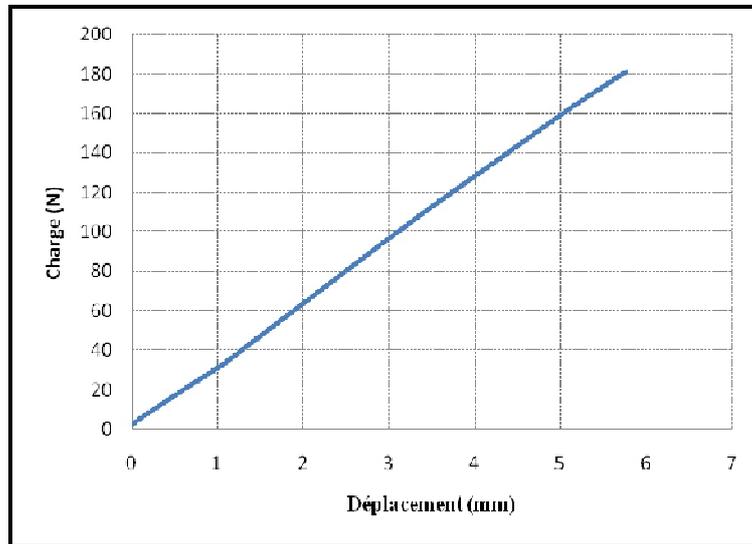


Figure III.7 : Courbes charge-déplacement de la résine non vieillie.

Pour ce qui est du matériau composite sous flexion trois points, nous présentons ci-dessous par la figure III.8 un schéma explicatif montrant le sens de déflexion de la séquence de stratification. Ce schéma est d'une importance capitale dans l'interprétation du comportement du composite fléchi en fonction de la participation de chacun des plis et de sa chronologie dans le comportement global.

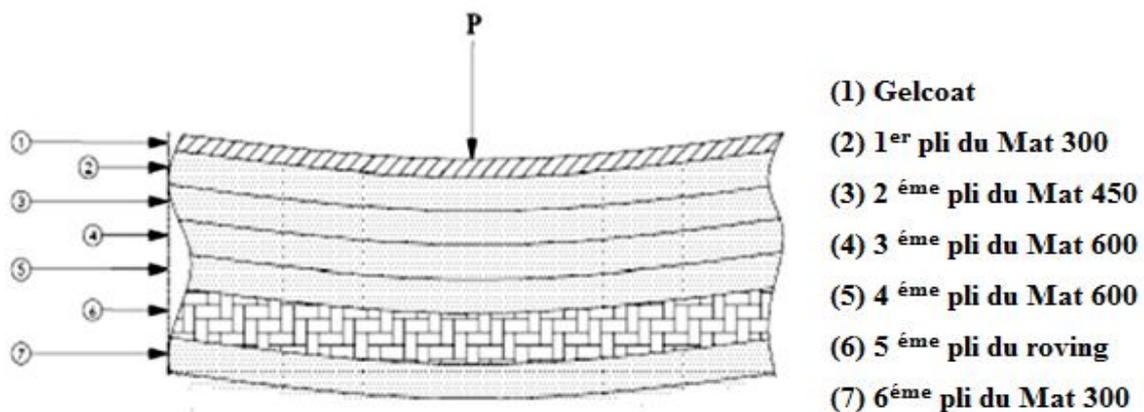


Figure. III.8 : Séquence de stratification.

L'allure de la courbe charge/déplacement est illustrée par la figure III.9. Cette courbe se compose de trois phases différentes I, II et III:

- La phase I traduit le comportement du matériau en début de sollicitation. Il s'agit d'un comportement linéaire élastique réversible d'un matériau encore sain (sans endommagement) située entre l'origine 0 et le point (m) représentant le changement de linéarité.
- La phase II, située entre le point (m) et le sommet de la courbe, correspond à un comportement non-linéaire traduisant la rupture progressive du 6^{ème} pli, le mat le plus tendu, et le début d'endommagement du roving 5^{ème} pli.
- La phase III, située au delà du sommet de la courbe, correspond à une ruine en forme d'escalier (chute brutale de la charge). En fait, la chute brutale de la charge représente la rupture du roving. Il faut comprendre qu'à la rupture du premier roving, il restera encore des ponts de fibres les mats (1^{ème}, 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} plis) qui vont constituer une certaine résistance traduite par un palier. Après la rupture des plis restants (tous des mats) qui constituent une faible rigidité traduite par une chute rapide de la charge se terminant par la ruine du matériau.

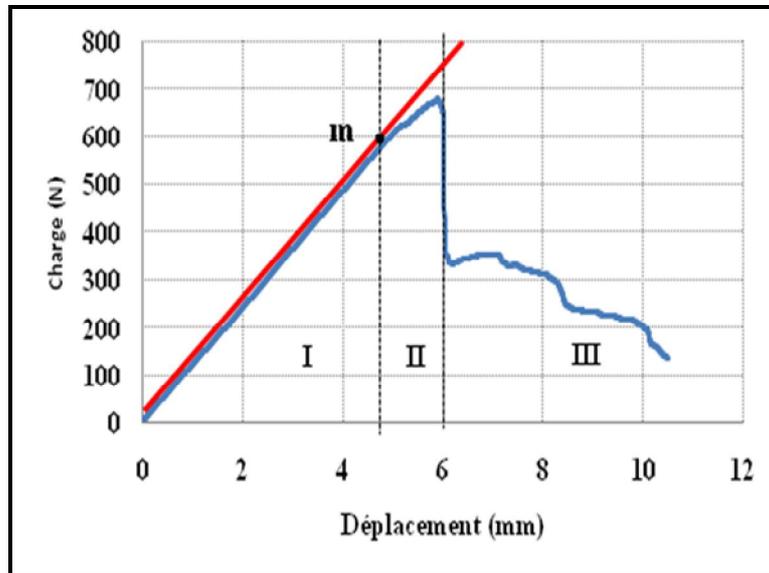


Figure III.9 : Courbes charge-déplacement du matériau composite non vieilli.

III.5 Résultat des essais de gravimétrie

Le suivi gravimétrique est réalisé pour les deux matériaux, résine seule et composite, vieillis dans de différentes solutions. Il s'agira de suivre la cinétique de diffusion des deux matériaux

immergés dans H₂SO₄, NaOH et l'acétone à température ambiante d'une durée 1200, 120 et 24 heures respectivement. La prise ou la perte de masse est suivie au cours du temps par pesées successives (Équation III.1).

$$M(\%) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} * 100 \quad \text{Équation III.1}$$

Où :

m(0) : Masse initiale de l'échantillon;

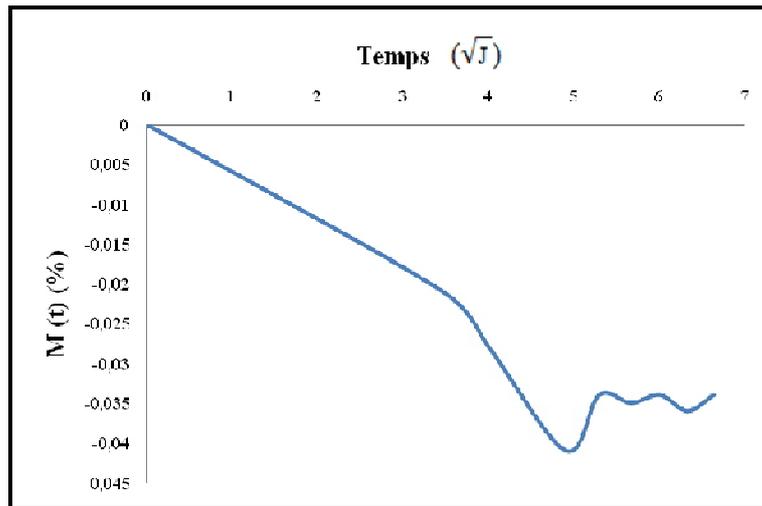
m(t) : Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement,

M(t) : Prise ou perte en masse au temps t (en %).

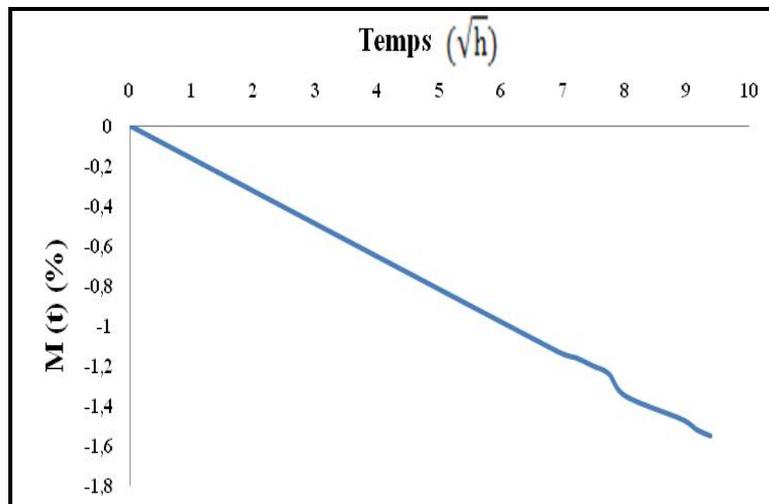
Ces tests de gravimétrie ont utilisé des séries de trois échantillons d'épaisseur moyenne h = 4 mm pour la résine et de 5 mm pour le composite. Les courbes sont obtenues en traçant le gain ou la perte de masse M(t) en fonction de la racine carrée du temps (figure III.10, figure III.11).

III.5.1 Résine seule

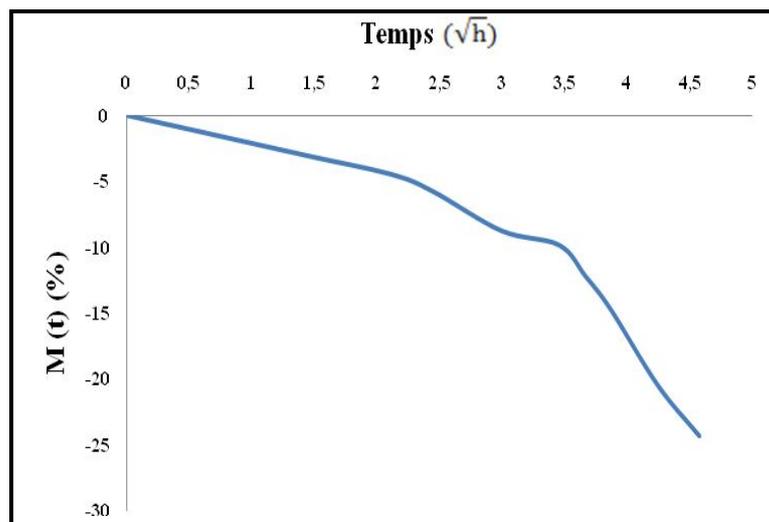
Les résultats de la gravimétrie de la résine seule sont illustrés par les courbes de la figure III.10. Ces résultats montrent une perte de masse de la résine pour les trois milieux d'immersion. La perte de masse est importante dans NaOH mais beaucoup plus encore dans l'acétone par rapport à l'H₂SO₄. L'évolution de la perte de masse est linéaire tout le long de la diffusion dans NaOH, de même dans l'acétone mais avec des vitesses différentes, par contre dans l'acide, la perte de masse connaît un ralentissement «pseudo-palier de saturation» après 28 jours d'immersion. La perte de masse correspond principalement à des coupures de chaînes après hydrolyse des groupements ester de la résine et la dissociation des fragments ayant des bas poids moléculaires par rapport au milieu d'immersion [17, 51, 52].



(a)



(b)



(c)

Figure III.10: Cinétique de diffusion dans la résine en immersion dans : (a) acide sulfurique, (b) NaOH et (c) l'acétone.

III.5.2 Composite

Les figures (III.11 (a), III 11 (b), III.11 (c)) présentent la variation de masse du composite en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique H_2SO_4 (28%), dans du NaOH et dans l'acétone respectivement.

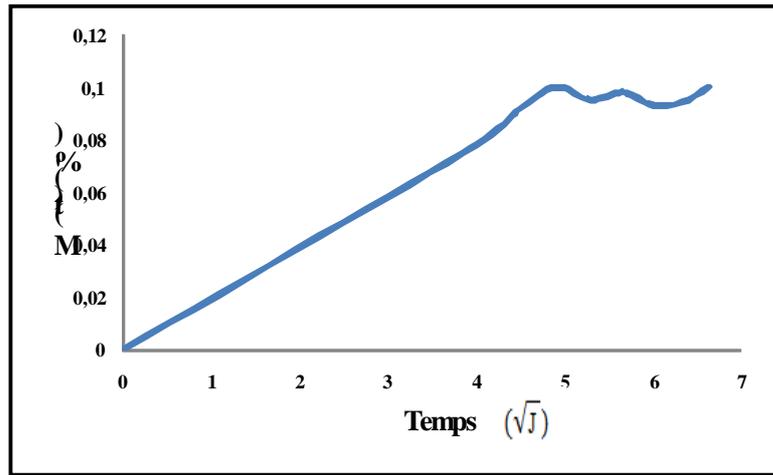
Les courbes (III.11 (a), III.11 (c)) montrent un comportement similaire à un comportement Fickien. La prise de masse dans le milieu acide atteint un plateau de saturation à partir de 20 jours d'immersion. Le même comportement a été observé par T. Katayama et al. [53] mais sans atteindre un plateau de saturation. Pour des temps de dégradation plus longs, la diffusion connaît une non linéarité et devient non Fickienne. Par contre, pour l'immersion dans l'acétone (figure III.11 (c)), la prise de masse s'accroît de manière linéaire pendant les premières 19 heures puis commence à décroître.

La prise de masse du composite dans des solutions H_2SO_4 et l'acétone est peut être attribuée aux fibres et aux interfaces [44, 54, 55] puisque la résine seule aurait enregistré des pers de masse, (voir figure III.10 (a) et (c)).

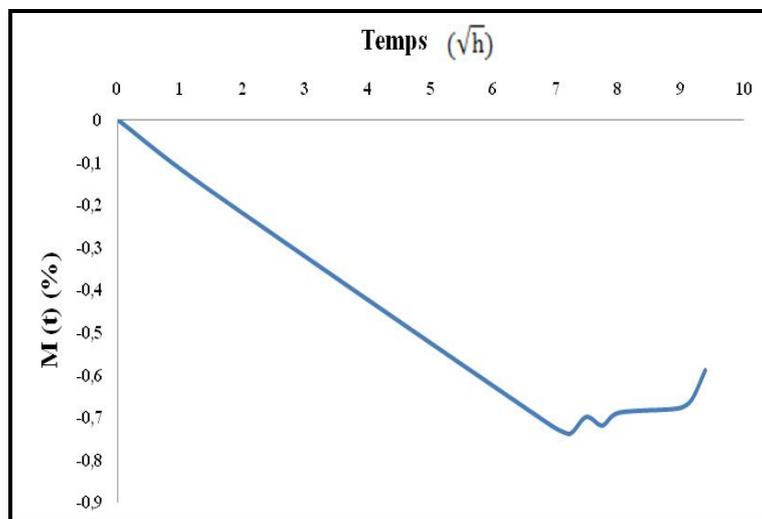
En revanche, pour l'immersion dans NaOH (figure 11 (b)), le composite immergé enregistre une perte de masse avec un pseudo-palier de saturation à partir de 64 heures d'immersion. En se référant aux travaux de Gu [17] et Bin Weib [29], la perte de masse enregistrée est peut être traduite par:

- des coupures de chaînes après hydrolyse des groupements ester de la résine catalysée par l'ion OH^- du milieu.
- une dissociation des fragments ayant des bas poids moléculaires par rapport au milieu d'immersion.
- une perte de masse des fibres de verre dans NaOH.

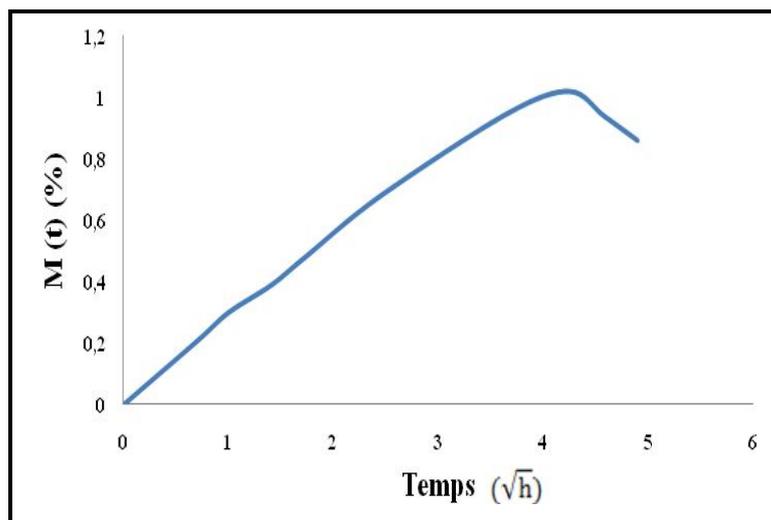
Quant au pseudo palier de saturation, il traduirait une carbonatation se produisant à la surface du composite (formation d'une poudre blanche à la surface du matériau) et empêche partiellement tout échange avec l'environnement.



(a)



(b)



(c)

Figure III.11 : Cinétique de diffusion dans composite en immersion dans : (a) acide sulfurique, (b) NaOH et (c) l'acétone.

III.5.3 Discussion des résultats de la gravimétrie

Les courbes III.10 (a) et III.11 ont été utilisées pour déterminer les valeurs du coefficient de diffusion et de la masse à saturation pour les trois conditions d'immersion. Ces valeurs sont résumées dans le tableau III.2. Le coefficient de diffusion est déterminé aux temps court, et la masse à saturation est déterminée aux temps longs, et ce en appliquant respectivement les approximations de la loi de Fick par une régression linéaire et la méthode des tangentes.

Tableau III.2 : Paramètres de diffusion de la résine et composite.

Matériau	Milieu d'immersion	M _s (%)	D (mm ² /s)
Résine	Acide sulfurique (28%)	-0.028	7,01.10 ⁻¹¹
Composite	Acide sulfurique (28%)	0.1	7,41.10 ⁻⁸
	Acétone	1.02	3,28.10 ⁻⁹
	Base NaOH (3 mol/l)	-0.74	1,1.10 ⁻⁴

Des travaux [44, 55,56] traitant du vieillissement des résines vinylester et polyesters ont montré que le taux à saturation était positif alors que les résultats de la présente étude montrent un taux à saturation négatif pour une résine polyester immergée dans de l'acide sulfurique avec aussi des coefficients de diffusion très inférieurs.

Par ailleurs, la majorité des travaux rapportés dans la littérature et traitant du vieillissement des composites à matrice organique se rapportent à des vieillissements dans l'eau, dans l'eau de mer ou dans des conditions d'humidité sévère. Peu de travaux ont été réalisés sur le vieillissement dans des solutions acide ou basique. Cependant, ces résultats de la littérature présentent des écarts en termes de paramètres de la cinétique de diffusion par rapport à ceux de la présente étude.

Pour comparaison avec les résultats de l'immersion dans l'acide sulfurique, Laoubi [55] a rapporté que pour un composite verre E/polyester, réalisé par moulage au contact, les résultats d'un vieillissement dans l'eau de mer à 60 °C montrent que le taux à saturation est cinq fois plus élevé et que le coefficient de diffusion est beaucoup plus faible.

Pour un matériau identique, J. Lebel [25] a rapporté que pour un vieillissement en atmosphère humide, la masse à saturation était quatorze fois plus élevée que celle de l'immersion dans l'acide de la présente étude.

Les écarts enregistrés entre les résultats de cette étude et ceux rapportés dans la littérature pourraient s'expliquer selon les travaux de Kumar [15] par la concentration élevée

de l'acide sulfurique et sa nature encombrante empêchant la diffusion de l'eau dans le matériau.

D'autre part, pour une comparaison avec l'immersion dans l'acétone, les résultats de la présente étude en termes de masse à saturation semblent être deux fois plus élevés que ce du même composite immergé dans l'eau de mer à 60°C et rapporté par Laoubi [55]. Le même constat a été observé dans les travaux de Hemun [56] qui a utilisé des composites vinylester/fibre de verre, époxyde/fibre de verre immergés dans l'eau, ou vieillis à taux d'humidité 85%. Cela peut être attribué à la bonne qualité du solvant (acétone) qui a un pouvoir d'infiltration très rapide dans le matériau et une absorption maximal de l'ordre 1.02% durant 18 heures d'immersion.

Quant aux composites immergés dans la base (NaOH), ils ont enregistré un taux à saturation négatif de l'ordre de -0.72%. Selon [17, 29], la masse à saturation négative peut être attribuée à la perte de masse de la résine et des fibres de verre E.

III.6 Effets de la dégradation sur la morphologie des matériaux

III.6.1 Observations visuelles

L'immersion dans les milieux chimiques pourraient bien provoquer un changement sur l'aspect extérieur des matériaux résine et composite. Ainsi, si la résine immergée dans NaOH et H₂SO₄ ne présente aucun changement, elle est fortement dégradée dans l'acétone (figure III.12). De même, pour le composite immergé dans NaOH, un jaunissement du gel-coat a été observé (figure.III.13 (c)). Quant au composite immergé dans l'acétone, une dégradation de la couche de gel-coat a été observée (figure.III.13 (d)). Par ailleurs, aucun changement n'a été aperçu pour le composite immergé dans l'acide sulfurique (figure.III.13 (b)).

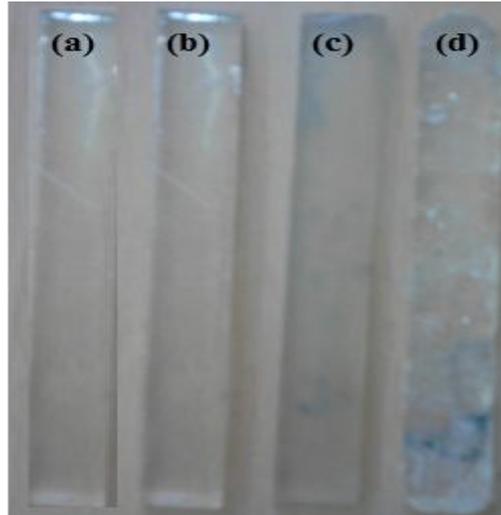


Figure III.12 : Changement d’aspect de la résine après vieillissement en immersion : (a) non vieilli, (b) acide sulfurique (H_2SO_4), (c) hydroxyde de sodium (NaOH), (d) l’acétone.

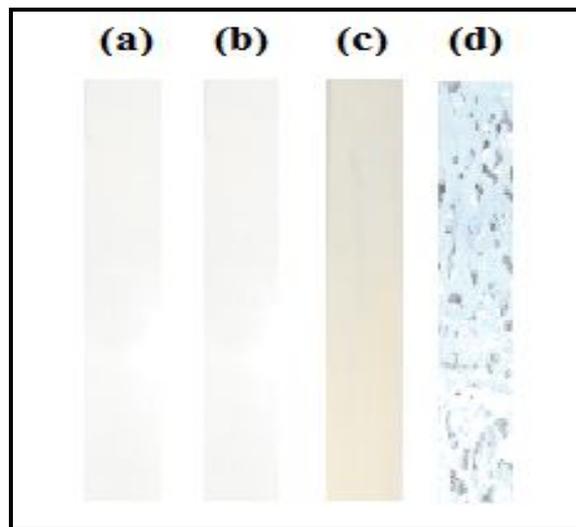


Figure III.13 : Changement d’aspect du matériau composite après vieillissement en immersion : (a) non vieilli, (b) acide sulfurique (H_2SO_4), (c) hydroxyde de sodium (NaOH), (d) l’acétone.

III.6.2 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) du matériau composite après vieillissement

Pour bien identifier les phénomènes d’endommagement que pourraient engendrer le vieillissement au droit des interfaces dans les composites, des observations au Microscope électronique à balayage (MEB) ont été envisagées. Ces observations ont été effectuées sur des composites vieillis durant 21 et 50 jours dans l’acide sulfurique, durant 40 et 120 heures dans

NaOH et durant 6 et 24 heures dans l'acétone. Des photos du matériau vieilli sont illustrées par les figures.III.14, 15 et 16.

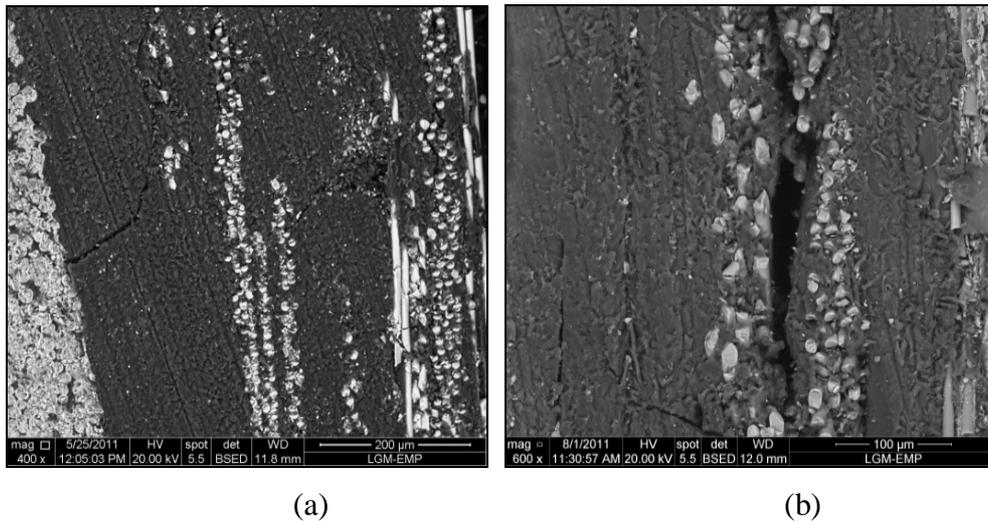


Figure III.14: Observations au MEB du matériau composite vieilli dans l'acide sulfurique: (a) après 21 jours, (b) après 50 jours.

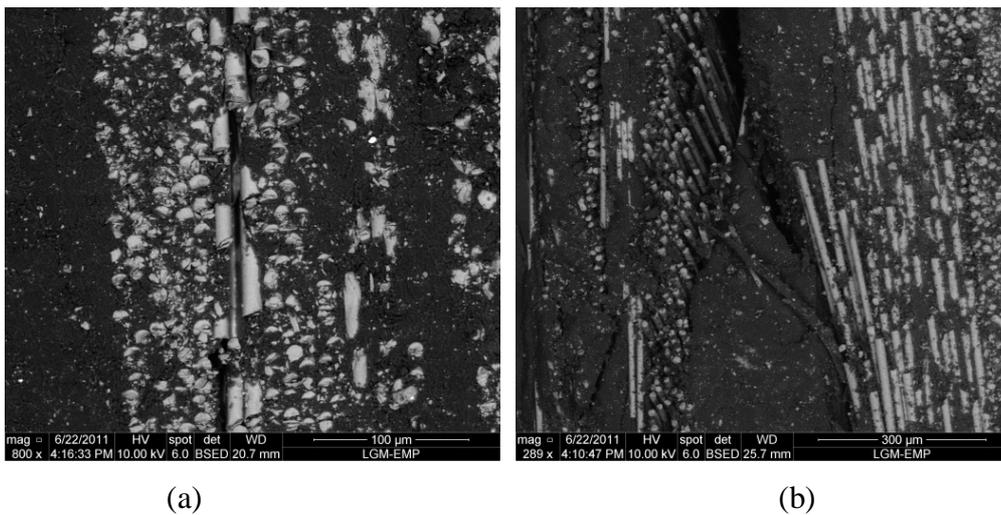


Figure III.15 : Observations au MEB du matériau composite vieilli dans l'hydroxyde de sodium: (a) après 40 heures, (b) après 120 heures.

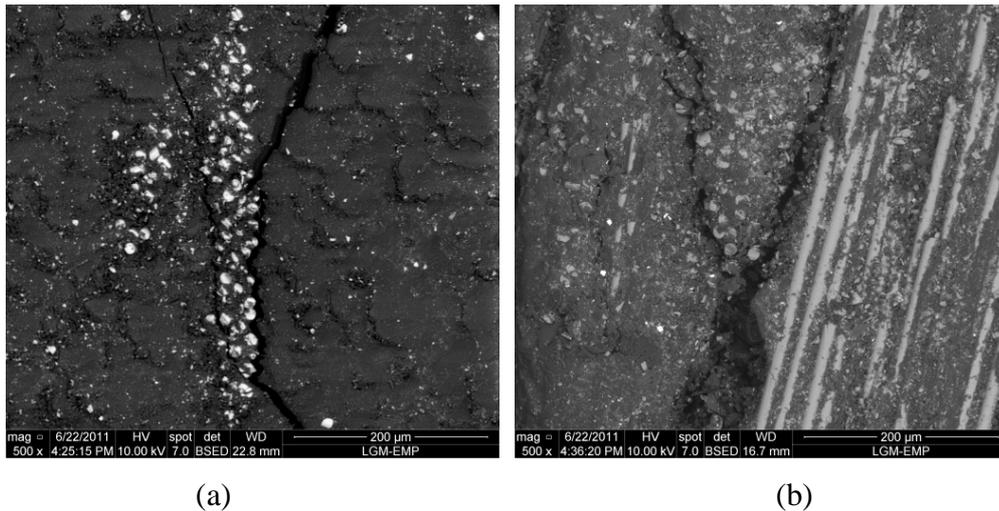


Figure III.16: Observations au MEB du matériau composite vieilli dans l'acétone : (a) après 6 heures, (b) après 24 heures.

Ces photos montrent qu'après 21 jours d'immersion dans l'acide sulfurique, le composite connaît une fissuration dans la matrice (figure.III.14 (a)) qui permet la diffusion de l'acide vers l'interface fibre-matrice et engendrera par conséquent sa dégradation avec le temps. En effet, après 50 jours d'immersion, on observe cette dégradation par une décohésion et un délaminage à l'interface (figure.III.14 (b)).

Elles montrent, également, qu'après 40 heures d'immersion dans NaOH (figure.III.15 (b)), le phénomène de décohésion commence à s'installer et devient très net après 5 jours d'immersion avec des fibres dénudées synonyme de la dégradation de l'interface (figure.III.15 (b)).

Par contre, pour l'immersion dans l'acétone, la dégradation du matériau est visible après 6 heures d'immersion (figure.III.16 (a)). Ce phénomène s'aggrave avec le temps (figure.III.16 (b)).

Ces différents constats montrent l'agressivité des trois solutions (H_2SO_4 , NaOH et l'acétone) sur le composite à travers la dégradation de l'interface fibre/matrice.

III.7 Caractérisations résiduelles de la résine vieillie

III.7.1 Analyse par FT-IR

L'analyse FT-IR a été effectuée à des films de résine vieillie selon la procédure suivante : 24, 120 et 1200 heures d'immersion dans l'acétone, NaOH et l'acide sulfurique respectivement. Les résultats sont donnés sous forme de spectres d'absorption superposés (figure.III.17, 18 et

19). L'interprétation de ces spectres se fera par comparaison avec le spectre de la résine vierge et en se basant sur des résultats de travaux rapportés dans la littérature.

Il faut savoir que de nombreux sites (groupement hydroxyle, aromatique, et la liaison C-O-C du groupement esters) sont susceptibles d'interagir avec les acides et les bases par des liaisons hydrogène ou de Van der Waals, et provoquer des changements dans le spectre de la résine. Ces spectres révèlent des phénomènes d'hydrolyse, tel que traduit par l'allure des cinétiques (Figure III.10 (a) et (b)). Ainsi, on remarque que l'intensité de la bande à 3527 cm^{-1} caractéristique des vibrations O-H de la fonction alcool ainsi que celle de la bande à 2989 cm^{-1} caractéristique des vibrations O-H de la fonction acide, connaissent des augmentations dans la résine vieillie (figure III.17 et 18).

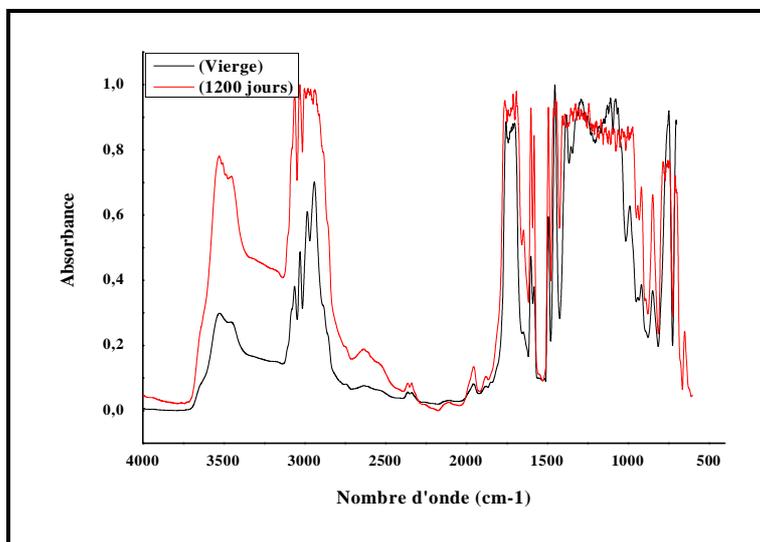


Figure III.17. Spectres Infrarouges des films polyester vieilli et non vieilli dans H_2SO_4 .

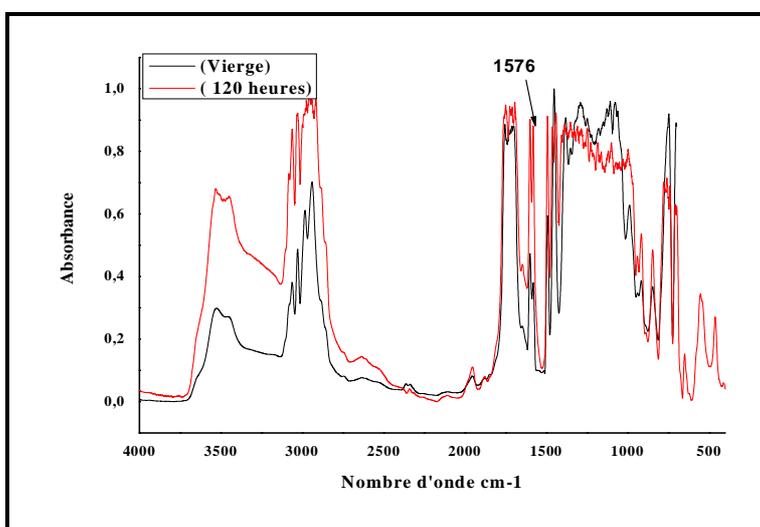


Figure III.18. Spectres Infrarouges des films polyester vieilli et non vieilli dans NaOH .

Ces figures III.17 et 18 montrent, également, que l'hydrolyse du film immergé dans NaOH paraît plus rapide que celle dans H₂SO₄. En fait, à 120 heures d'immersion dans NaOH, on a pratiquement le même taux d'hydrolyse qu'à 1200 heures dans l'acide sulfurique. La rapidité d'hydrolyse dans le milieu alcalin est due à la formation d'un anion de carboxylate de résonance stabilisée et ayant une petite tendance à réagir avec l'alcool du milieu [57]. Lors de cette réaction, les fonctions esters sont transformées de manière irréversible en fonctions alcool et en ions carboxylate, puis en sels d'acide carboxylique (équation III.2) [17]. Le sel carboxylique correspond au pic correspondant à la bande de vibration 1576 cm⁻¹ (figure .III.18).



Pour la résine vieillie dans l'acétone, le spectre d'absorption paraît très similaire à celui des deux autres milieux bien que la durée d'immersion n'était que de 24 heures (figure III.19). Cependant, pour l'immersion dans l'acétone, il ne s'agit pas d'un phénomène d'hydrolyse comme pour les deux premiers milieux, mais plutôt de la détérioration de la résine (surface rugueuse plus des débris).

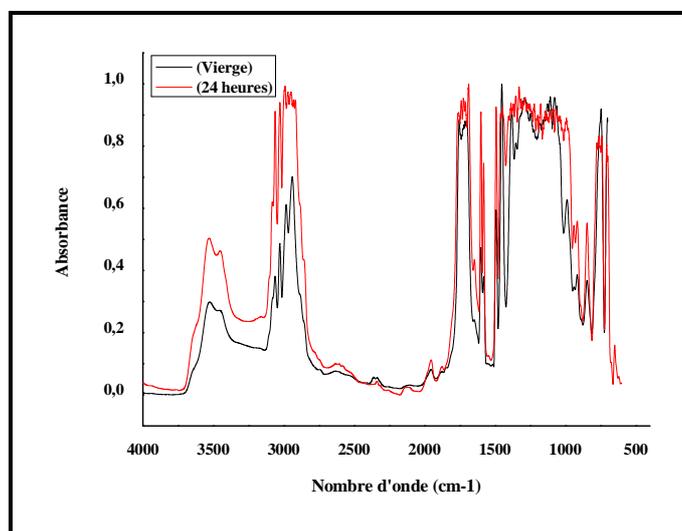


Figure III.19. Spectres Infrarouges des films polyester vieilli et non vieilli dans l'acétone.

III.7.2 Etude par calorimétrie différentielle (DSC)

Une analyse par calorimétrie différentielle DSC (10°C/min) a été envisagée pour la détermination de la température de transition vitreuse à des films de résine vierge et vieillie. Cependant, pour des raisons de non disponibilité du matériel expérimental, les essais n'ont pu

être réalisés à l'état humide comme ils devraient l'être. Un séchage à l'air libre à été effectué avant les essais. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Tg de la résine polyester insaturé vieillie et non vieillie.

Matériau	Milieu d'immersion	Durée d'immersion (heures)	Tg (°C)
Résine	Vierge	-	56.9
	Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	1200	58.4
	Base (NaOH)	120	54.8
	L'acétone	24	54.3

Les résultats de ce tableau montrent que la résine immergée dans l'acétone et NaOH connaît une diminution de la température de transition vitreuse. Une diminution de Tg est toute à fait normale quand il s'agit d'essais réalisés sur des échantillons humides. Dans notre cas (échantillons séchés), cette diminution peut être expliquée par une plastification du matériau par une fraction liquide emprisonnée dans l'échantillon, ou bien par une perte de matière tel que enregistré dans les (figure III.8 (b) et (c)) [32]. La résine vieillie dans H₂SO₄ présente une augmentation de sa Tg. Cette dernière peut être due au séchage ou au phénomène de réticulation secondaire (post-réticulation) [56]. L'hypothèse de post-réticulation n'est pas à exclure complètement, car la plastification apparaissant dans les premiers temps introduit un degré de mobilité moléculaire supplémentaire qui pourrait la déclencher ou la catalyser [56].

III.7.3 L'analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour déterminer l'état de dégradation de la résine vieillie dans les trois milieux en la soumettant à une rampe de température. Les résultats de cette analyse se présentent sous forme de thermogrammes traduisant la perte de masse en fonction de la hausse de température. Les essais sont réalisés sous argon de 20°C à 580°C pour des films de résine vieillies dans l'acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium et l'acétone pendant 1200, 120 et 24 heures respectivement, et pour un film vierge pris comme référence.

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.20.

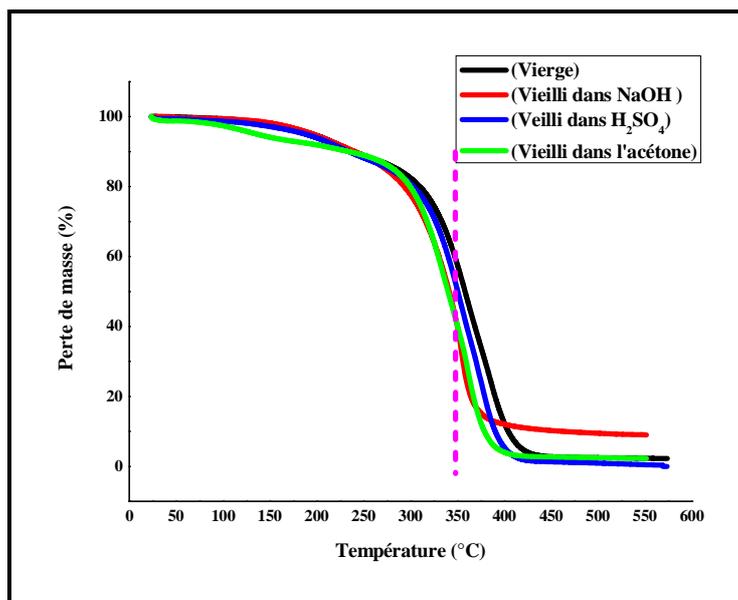


Figure III.20: Thermogramme de la résine non vieillie comparé à ceux de la résine vieillie.

Les thermogrammes de la figure III.20 montrent, tout d'abord, que la décomposition thermique de la résine évolue de la même manière aussi bien pour le cas non vieilli que pour les cas vieillis (les différents milieux) avec une phase très active de décomposition qui se produit entre 300 et 400 °C. Pour des températures dépassant 400 °C, à part le cas de la résine vieillie dans NaOH qui connaît un arrêt de la dégradation avec une masse résiduelle d'environ 11%, les autres cas continuent à se dégrader jusqu'à épuisement.

Un grossissement de la phase active des thermogrammes (figure III.21) montre que la décomposition dans les cas vieillis est plus importante que dans le cas non vieilli. La décomposition thermique pour les cas vieillis dans l'acide et la base serait amplifiée par le phénomène d'hydrolyse des groupements esters de la résine polyester lors de l'immersion. Pour le cas vieilli dans l'acétone, la décomposition serait amplifiée par la dissociation de la résine. C'est pour quoi, les cas vieillis présentent tous un taux de décomposition supérieur à celui du cas non vieilli.

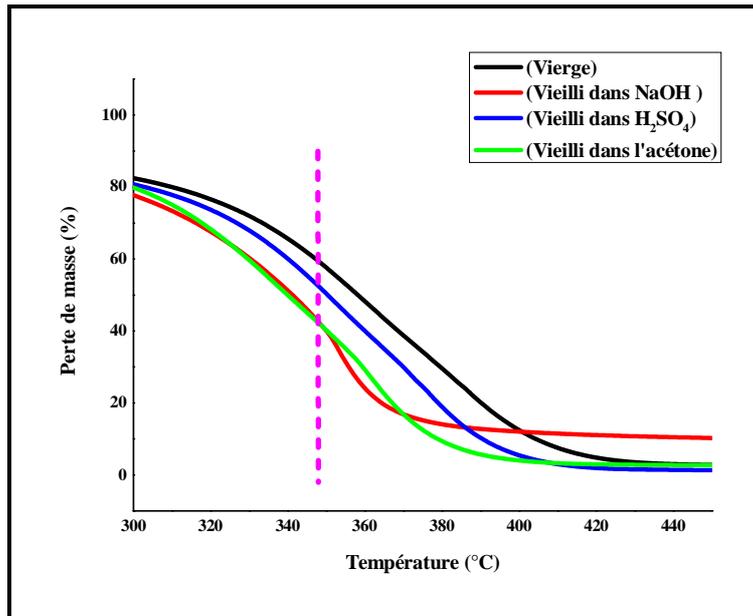


Figure III.21: Thermogramme de la phase active de décomposition thermique de la résine.

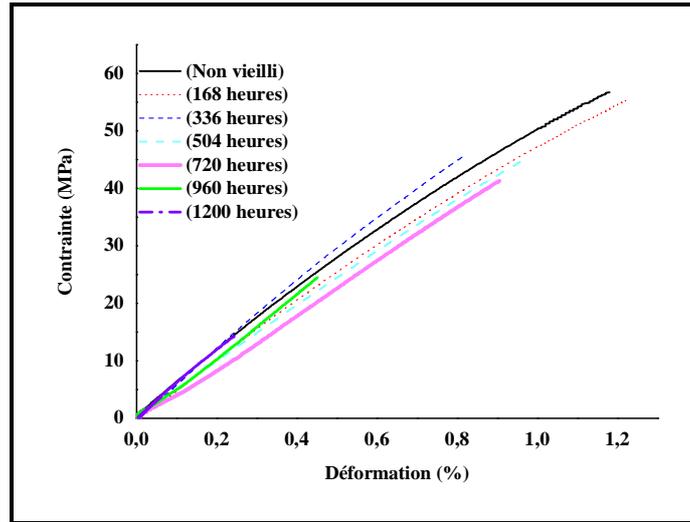
Par ailleurs, la décomposition pour les deux cas vieillis dans NaOH et l'acétone semble être pratiquement la même pour des températures allant jusqu'à 350 °C. Il faut remarquer que pour une température dépassant les 350 °C, la décomposition dans NaOH s'accélère au départ puis elle se stabilise et devient insensible à la température. Cela explique qu'au-delà de cette température, il ne reste plus de matière organique, et la masse résiduelle (11%) peut présenter la masse des sels carboxyliques formés lors du vieillissement et qui ne se dégradent pas par la température (580°C).

III.8 Caractérisation mécanique

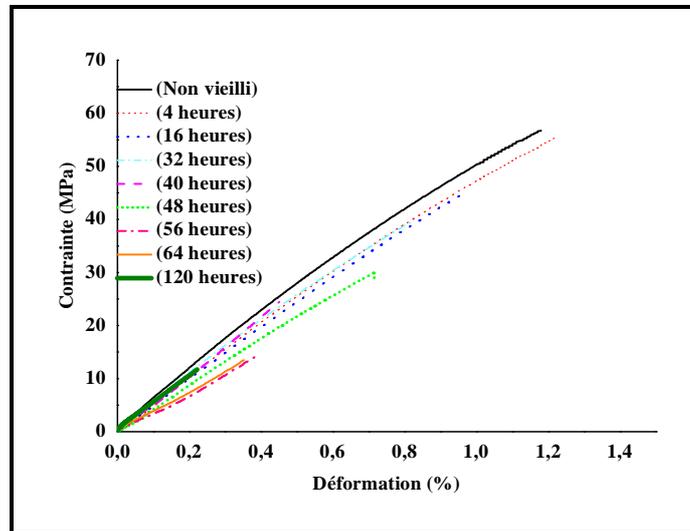
Cette partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la durée et du milieu de vieillissement sur les caractéristiques mécaniques de la résine et du composite. Deux types d'essai seront effectués : traction simple et flexion trois points. Pour les éprouvettes vieilles, avant chaque essai mécanique, elles sont sorties des milieux d'immersion, laissées 30 minutes à température ambiante, puis essuyées.

III.8.1 Traction simple

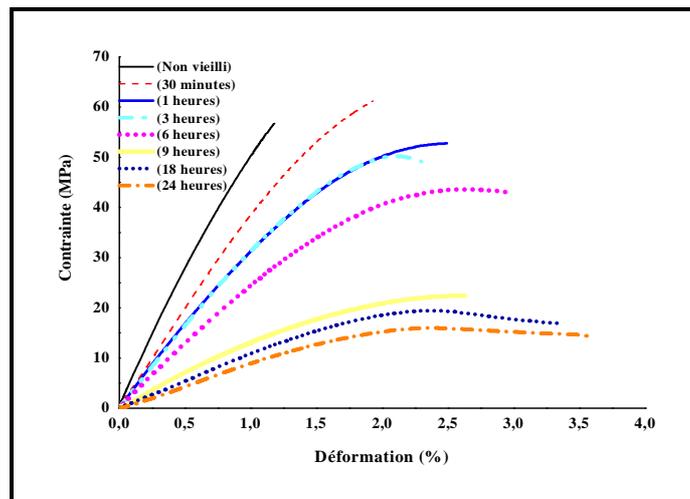
Les comportements en traction de la résine et du composite vieillis dans l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acétone pour différent temps d'immersion sont représentés par les figures III.22 et III.23.



(a)

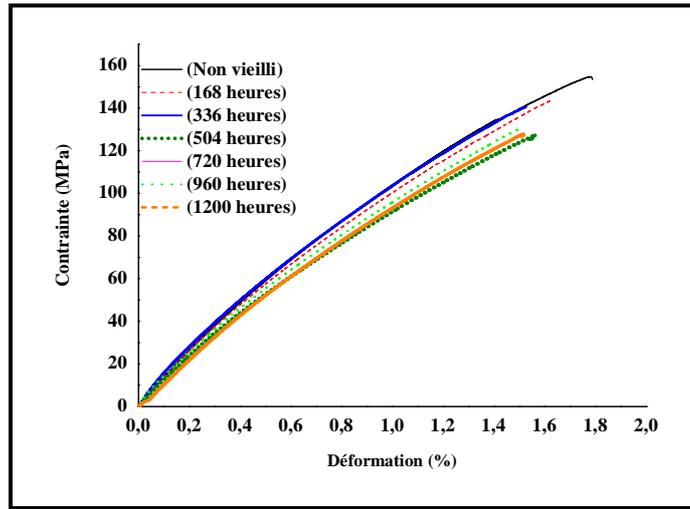


(b)

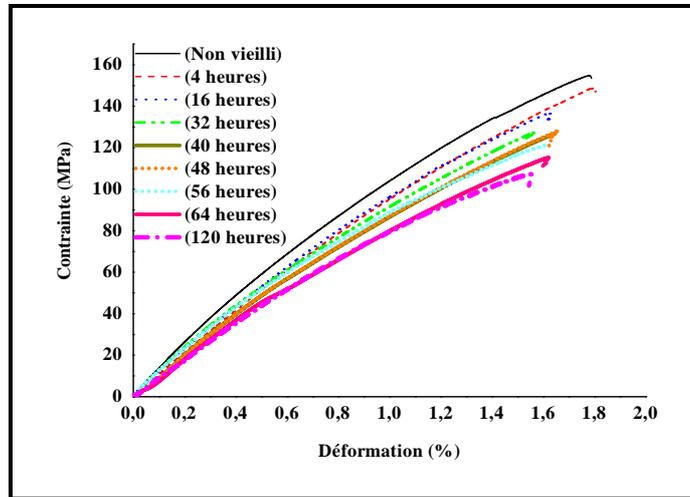


(c)

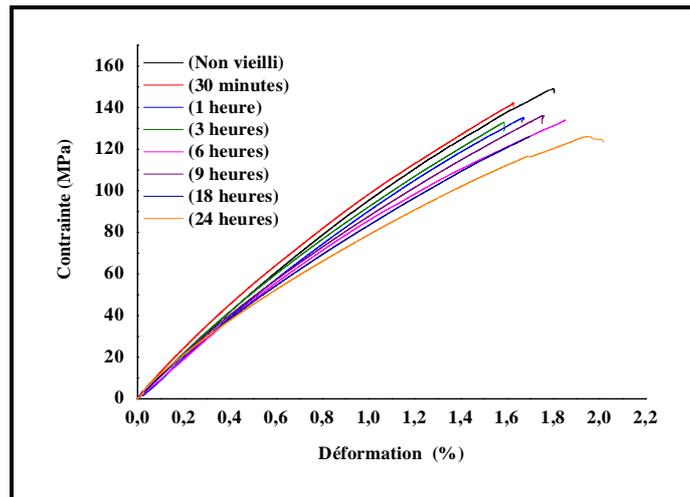
Figure III.22 : Courbes contrainte-déformation de la résine seule : (a) vieillie dans H_2SO_4 , (b) Vieillie dans NaOH, (c) vieillie dans l'acétone.



(a)



(b)



(c)

Figure III.23 : Courbes contrainte-déformation du matériau composite : (a) vieilli dans H_2SO_4 , (b) Vieilli dans NaOH, (c) vieilli dans l'acétone.

D'après la figure III.22, nous constatons que les courbes contrainte/déformation de la résine seule vieillie dans H_2SO_4 et NaOH ont la même évolution traduisant un comportement quasi-linéaire et une rupture quasi-fragile, par contre pour le cas de celle vieillie dans l'acétone un domaine de non-linéarité est enregistré en fin de chargement. La largeur de ce domaine de non-linéarité augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Les courbes de cette figure montrent également que le vieillissement dans les deux premiers milieux a peu d'effet sur la rigidité de la résine bien qu'il ait un effet sensible sur sa résistance ultime. En revanche, le vieillissement dans le solvant entraîne une diminution de la rigidité de la résine qui augmente sensiblement avec la durée d'immersion. Cela résulte en une diminution de la résistance ultime et une augmentation de la déformation à la rupture, ce qui se traduit par une sorte de désagrégement de la résine.

Pour ce qui est du comportement du composite, les courbes de la figure III.23 semblent être quasi identiques pour chaque milieu d'immersion. Elles traduisent toutes un comportement linéaire en début de chargement puis non linéaire par la suite jusqu'à la rupture. Cependant, le domaine linéaire paraît moins large que celui non-linéaire. Ces courbes montrent également que la durée de vieillissement affecte un peu la résistance ultime mais pas la déformation à la rupture.

Les valeurs des constantes de l'ingénieur (E : module d'élasticité, σ_R : contrainte à la rupture et ε_R : déformation à la rupture) calculées des deux matériaux vieilliss sont résumées dans les Tableaux III.4, III.5 et III.6.

Tableau III.4: Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis dans H₂SO₄.

Traction		Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)	E (GPa)
Résine seule	Non dégradé	47,78±7.78	0,95±0.19	5,54±0.29
	7 jours d'immersion	50,76±5.13	1,05±0.15	5,14±0.38
	14 jours d'immersion	50,85±4.88	1,06±0.11	5,22±0.44
	21 jours d'immersion	41,91±5.33	0,8±0.12	4,95±0.41
	30 jours d'immersion	36,92±6.87	0,85±0.18	4,82±0.36
	40 jours d'immersion	27,05±5.2	0,56±0.11	4,48±0.07
	50 jours d'immersion	16,25±1	0,35±0.05	3,57±0.1
Composite	Non dégradé	145,13±1.32	1,68±0.06	10,4±0.1
	7 jours d'immersion	143,79±1.53	1,58±0.07	10,25±0.2
	14 jours d'immersion	134,22±1.04	1,53±0.05	10,05±0.3
	21 jours d'immersion	134,1±1.8	1,5±0.05	10±0.3
	30 jours d'immersion	132,72±1.09	1,5±0.04	9,98±0.1
	40 jours d'immersion	126,47±0.84	1,45±0.05	9,75±0.2
	50 jours d'immersion	123,58±1.22	1,4±0.03	9,83±0.1

Tableau III.5: Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis dans NaOH.

	Traction	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)	E (GPa)
Résine seule	Non dégradé	47,78±7.78	0,95±0.19	5,54±0.29
	4 heures d'immersion	65,21±2.17	2,16±0.45	5,01±0.14
	16 heures d'immersion	42,49±1.19	1,03±0.12	4,73±0.18
	32 heures d'immersion	38,92±2.16	0,88±0.22	4,57±0.19
	40 heures d'immersion	37,81±1.16	0,84±0.02	4,63±0.18
	48 heures d'immersion	27,84±2.93	0,58±0.13	4,57±0.3
	56 heures d'immersion	24,67±7.66	0,61±0.21	4,01±0.17
	64 heures d'immersion	13,79±0.7	0,32±0.06	3,67±0.13
	120 heures d'immersion	10,27±3.27	0,24±0.05	3,25±0.51
Composite	Non dégradé	145,13±1.32	1,68±0.06	10,4±0.21
	4 heures d'immersion	146,78±6.96	1,72±0.02	10,21±0.2
	16 heures d'immersion	134,72±2.98	1,6±0.06	9,93±0.2
	32 heures d'immersion	130,09±2.49	1,6±0.04	9,66±0.26
	40 heures d'immersion	128,08±0.62	1,61±0.04	9,29±0.23
	48 heures d'immersion	127,41±0.14	1,62±0.05	9,38±0.09
	56 heures d'immersion	119,76±3.84	1,64±0.02	9,16±0.16
	64 heures d'immersion	115,06±0.36	1,62±0	8,96±0.03
	120 heures d'immersion	110,95±2.41	1,56±0.04	8,7±0.19

Tableau III.6: Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis dans l'acétone.

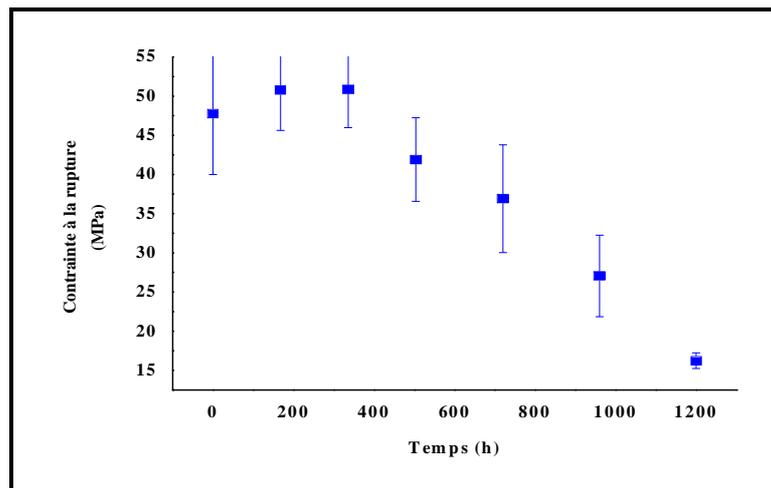
	Traction	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation (%)	E (GPa)
Résine seule	Non dégradé	47,78±7.78	0,95±0.19	5,54±0.29
	0.5 heures d'immersion	59,44±6	2,25±0.18	3,92±0.15
	1 heures d'immersion	54,26±6.94	2,63±0.11	3,36±0.17
	3 heures d'immersion	47,11±4.39	2,7±0.12	2,99±0.41
	6 heures d'immersion	42,51±0.14	2,8±0.14	2,6±0.16
	9 heures d'immersion	30,78±3.9	2,8±0.19	1,77±0.22
	18 heures d'immersion	21,37±1.86	3,41±0.19	1,37±0.31
	24 heures d'immersion	16,28±2.97	3,4±0.12	0,97±0.08
Composite	Non dégradé	145,13±1.32	1,68±0.06	10,4±0.64
	0.5 heures d'immersion	139,73±1.81	1,65±0.04	10±0.1
	1 heures d'immersion	137,22±2.01	1,66±0.01	9,75±0.62
	3 heures d'immersion	137,21±0.97	1,73±0.01	9,42±0.83
	6 heures d'immersion	137,82±0.94	1,82±0.03	9,3±0.53
	9 heures d'immersion	133,31±1.99	1,77±0.06	9,26±0.34
	18 heures d'immersion	126,66±0.62	1,78±0.02	8,43±0.46
	24 heures d'immersion	127,96±2.3	1,95±0.13	7,84±0.19

Sur la base de ces résultats, nous avons pu illustrer, par les figures III.24 à III.29, l'évolution des caractéristiques en traction après immersion dans H₂SO₄, NaOH et l'acétone, à s'avoir la résistance, la déformation à la rupture et le module d'élasticité de la résine seule et du composite en fonction du temps d'immersion.

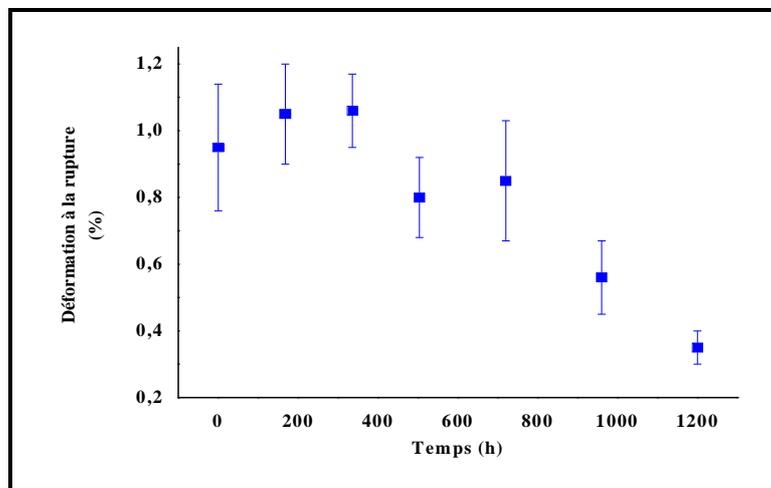
Les courbes de la figure III.24 montrent que la résine immergée dans l'acide sulfurique gagne près de 6% en résistance et de 11 % en déformation à la rupture pendant la deuxième semaine. Pour des temps d'immersion plus longs, la résistance et la déformation à la rupture chutent pour atteindre à 50 jours d'immersion 66 % de perte en résistance et 63.15 % de perte en déformation à la rupture. Quant au module d'élasticité, il ne fait que diminuer avec la durée d'immersion pour atteindre 36 % de perte à 50 jours.

Pour l'immersion dans NaOH, après un gain en résistance et en déformation à la rupture durant les premières heures d'immersion (environ 36 % pour la résistance et 127 % pour la déformation à la rupture après 4 heures), on assiste à une forte diminution de ces deux caractéristiques, qui atteint à 120 heures d'immersion 78.5% pour la résistance et 75% pour la déformation à la rupture (figure III.25 (a) et III (b)). De même, le module d'élasticité connaît une diminution quasi-linéaire avec la durée de vieillissement (42 % à 120 heures).

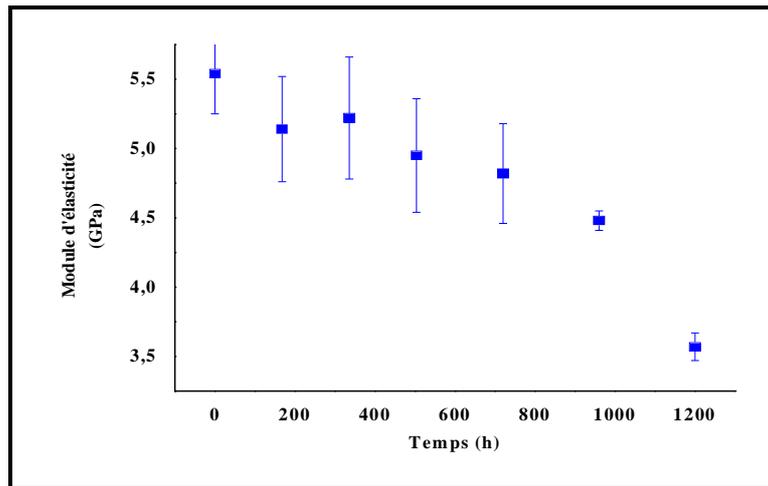
Quant à la résine immergée dans l'acétone, un gain de résistance à la rupture a été enregistré durant les premiers instants d'immersion (environ 24 % après une demi-heure d'immersion). Ce gain diminue jusqu'à s'inverser pour atteindre à 24 heures d'immersion 66 % de perte (figure III.26 (a)). Par contre la déformation à la rupture connaît une augmentation dès les premières heures d'immersion pour atteindre à 24 heures 258 % de déformation par rapport au matériau vierge (figure III.26 (b)). Pour le module d'élasticité, il connaît une diminution tous le long de l'immersion et atteint 82 % à 24 heures (figure III.26 (c)).



(a)

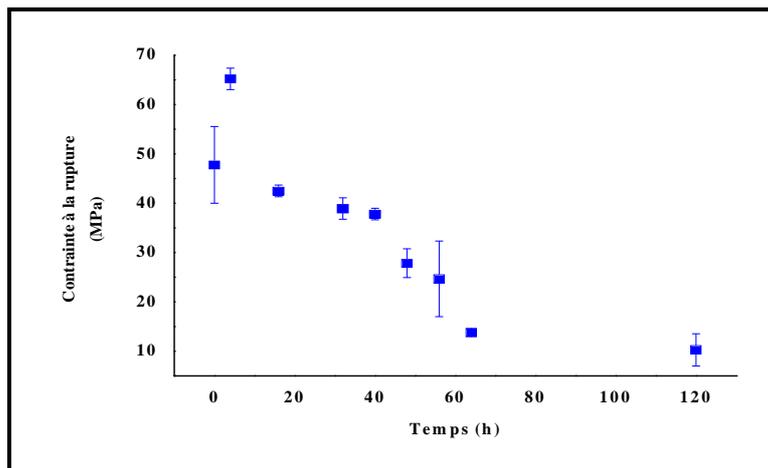


(b)

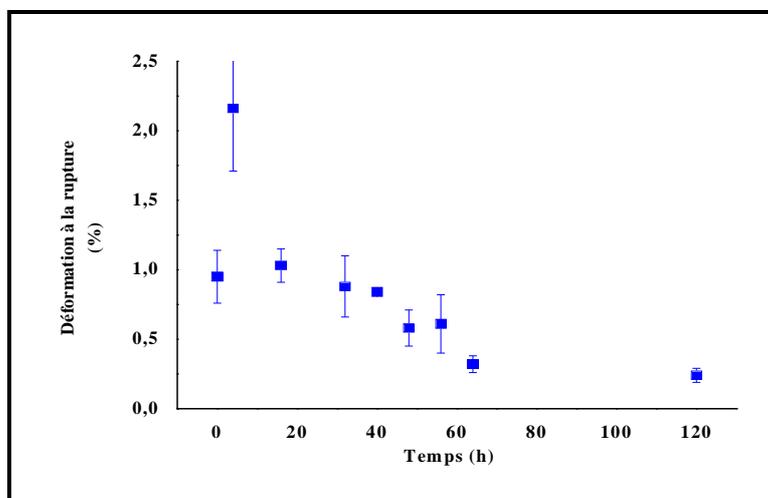


(c)

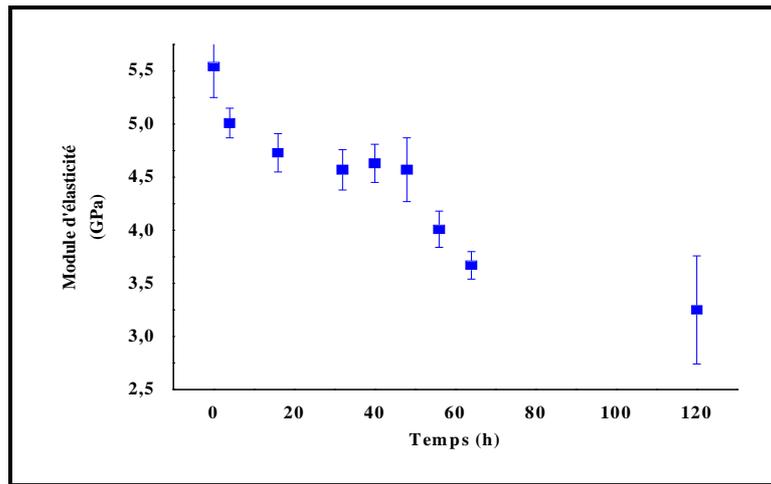
Figure III.24: Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine : (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 .



(a)

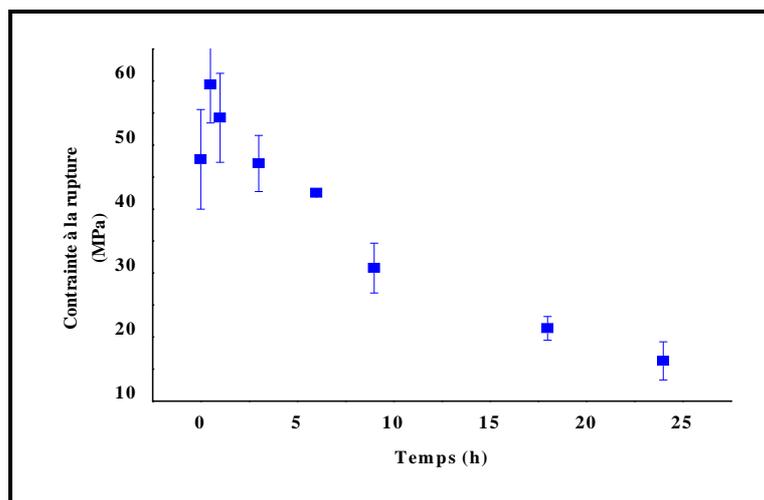


(b)

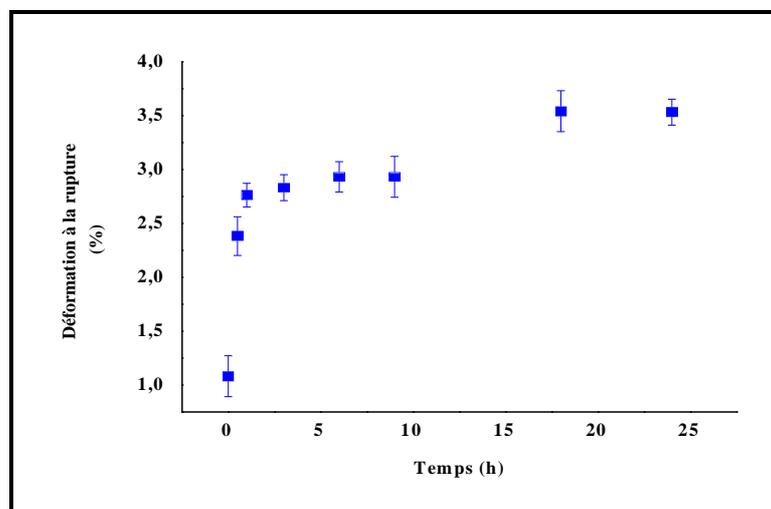


(c)

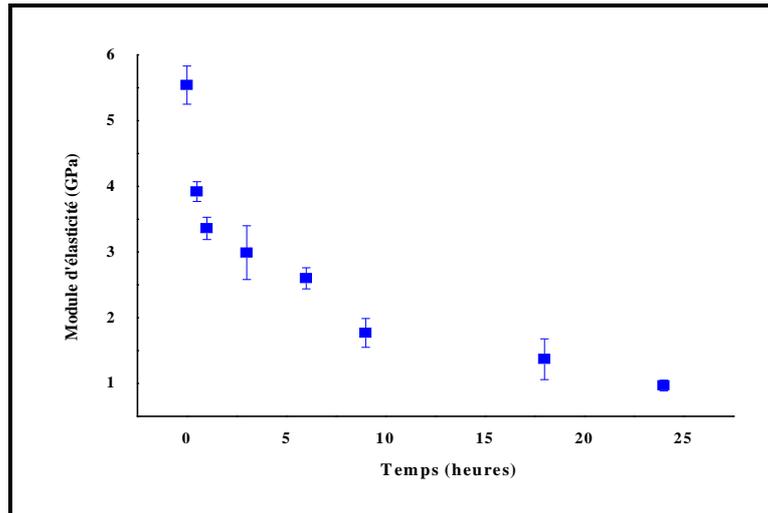
Figure III.25: Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine: (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans NaOH.



(a)



(b)



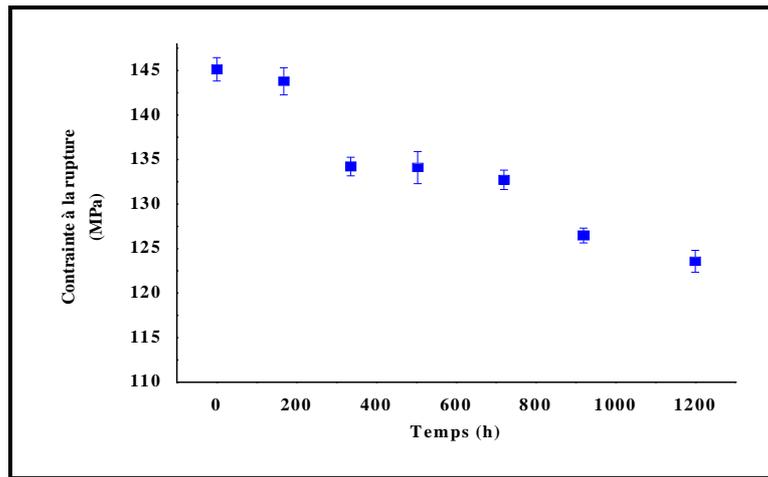
(c)

Figure III.26: Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine : (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans l'acétone.

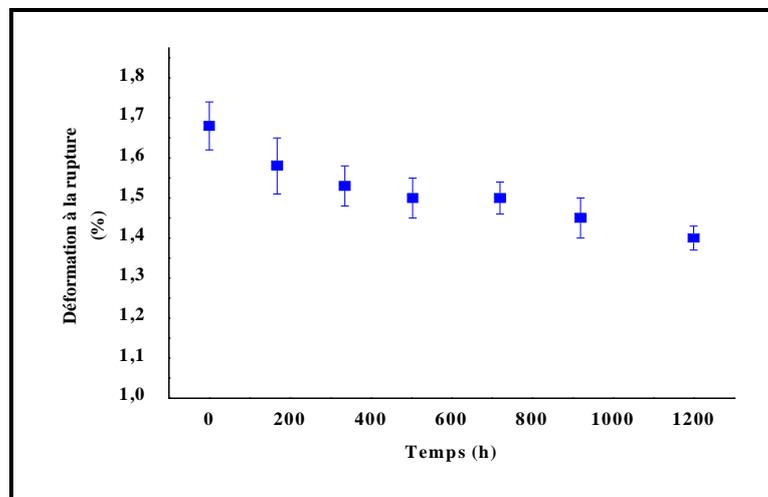
Pour ce qui est du composite vieilli dans H_2SO_4 , les courbes de la figure III.27 montrent que la résistance, la déformation à la rupture ainsi que le module d'élasticité diminuent de manière linéaire avec la durée d'immersion (après 50 jours d'immersion : environ 15 % de perte en résistance, 16 % de perte en déformation à la rupture et 6 % de perte du module d'élasticité).

Quant au composite immergé dans NaOH, la figure III.28 (a) et (b) montre une stabilité, voire une petite amélioration de la résistance et de la déformation à la rupture en début d'immersion (environ 1% de résistance et 2% de déformation à la rupture après 4 heures d'immersion). Au-delà de 4 heures d'immersion, la résistance diminue de manière linéaire pour atteindre, après 120 heures d'immersion, des pertes de 23.55%. Quant à la déformation à la rupture, elle restera pratiquement stable avec 7 % de diminution. Pour ce qui est du module d'élasticité, il ne fait que décroître, de manière linéaire, avec le temps d'immersion pour atteindre environ 16 % de perte à 120 heures.

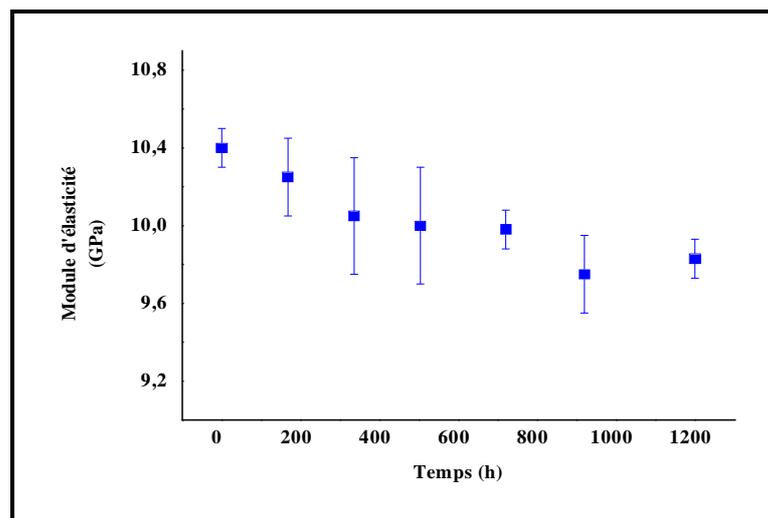
Dans le cas du composite immergé dans l'acétone, la résistance et le module d'élasticité diminuent rapidement (figure III.29 (a) et (c)) pour atteindre, après 24 heures d'immersion, des pertes de 16% pour la résistance et de 24 % pour le module d'élasticité. Cette dégradation se traduit par une augmentation de la déformation à la rupture (environ 16 % à 24 heures d'immersion), figure III.29 (b).



(a)

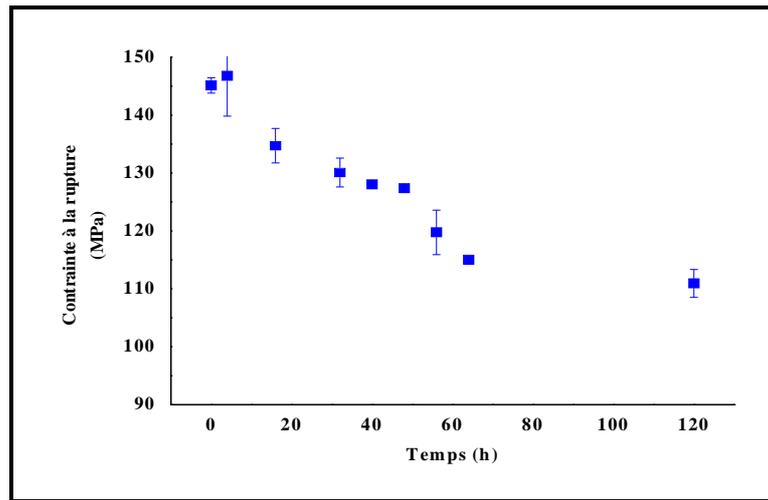


(b)

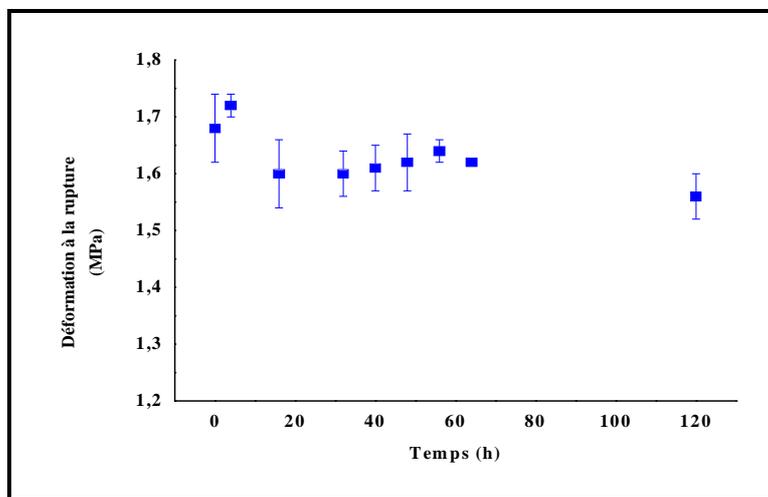


(c)

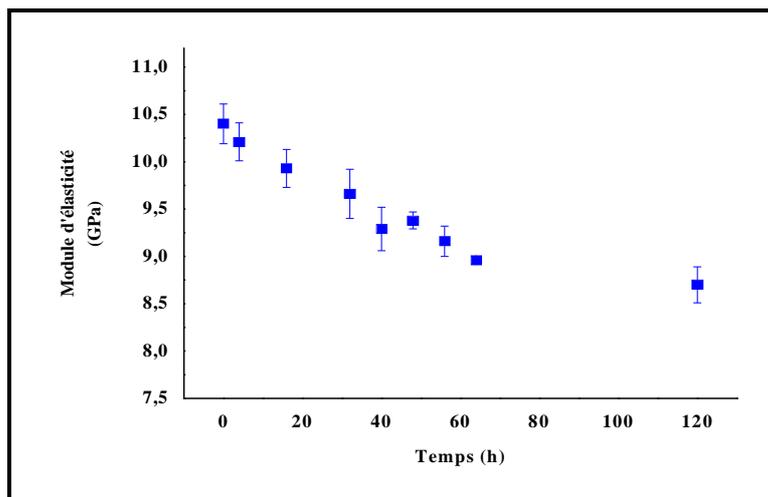
Figure III.27: Evolution des propriétés mécaniques en traction du composite: (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 .



(a)

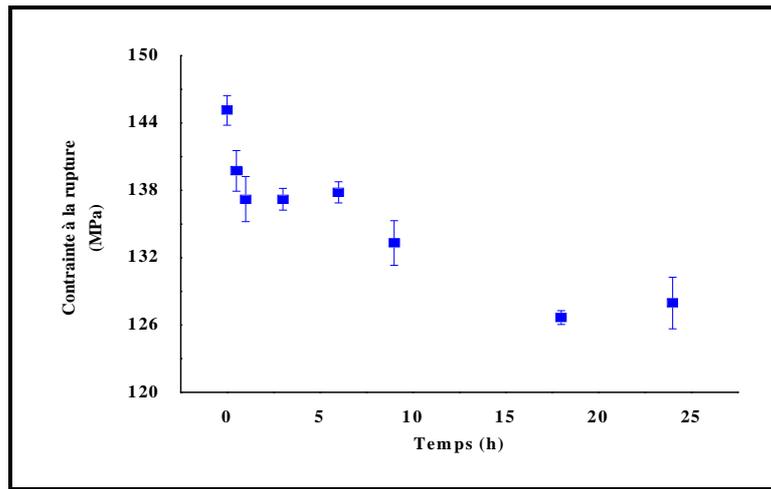


(b)

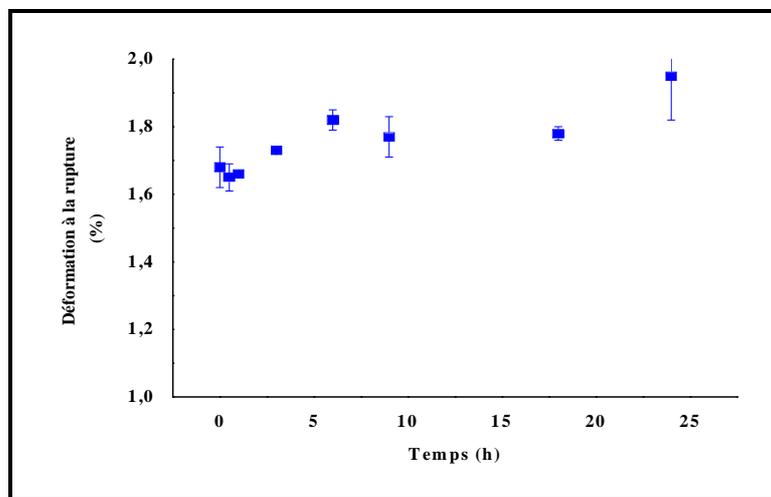


(c)

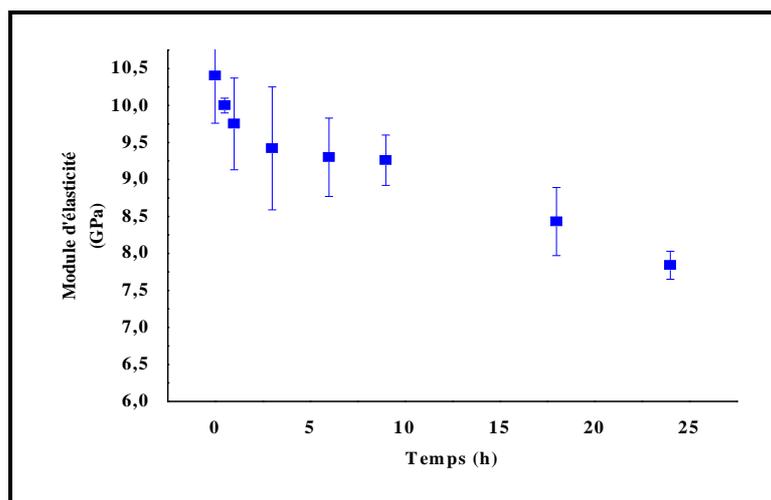
Figure III.28: Evolution des propriétés mécaniques en traction du composite : (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans NaOH.



(a)



(b)

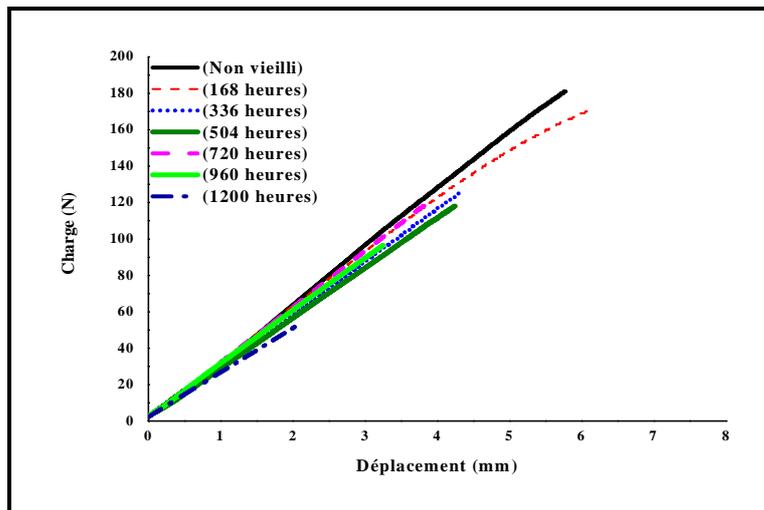


(c)

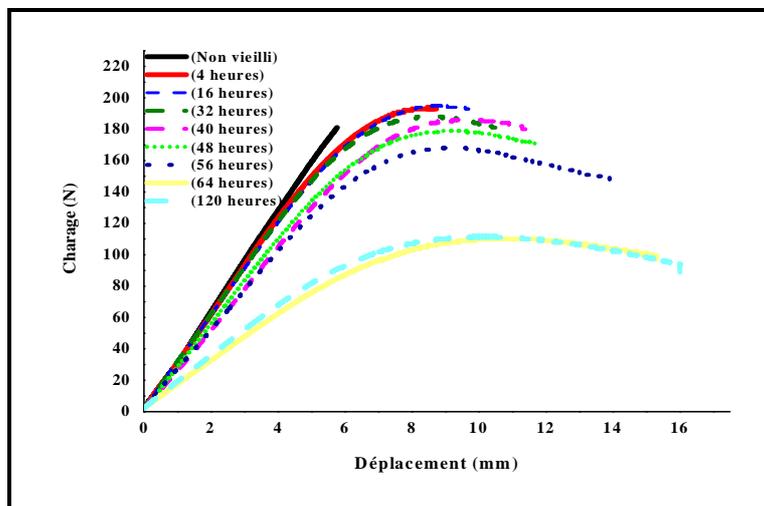
Figure III.29: Evolution des propriétés mécaniques en traction du composite : (a) la contrainte à la rupture, (b) la déformation à la rupture et (c) le module d'élasticité en fonction du temps d'immersion dans l'acétone.

III.8.2 Flexion

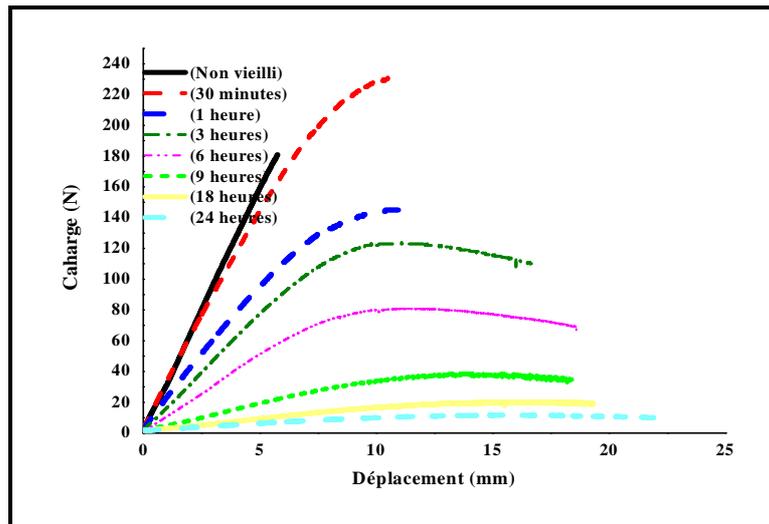
Les résultats de la flexion trois points sur la résine seule après son vieillissement dans H₂SO₄, NaOH et l'acétone à différentes temps de vieillissement sont illustrés par les courbes de charge/déplacement de la figure III.30. Cette figure montre que l'allure de la courbe charge/déplacement dépend du temps d'immersion et du milieu de vieillissement. Ainsi, pour la résine vieillie dans H₂SO₄ (figure III.30 (a)), le comportement de la résine est linéaire jusqu'à la rupture avec une sorte de fragilisation du matériau, qui se traduit par une chute importante du déplacement à la rupture. Par contre, pour des temps courts, le comportement de la résine vieillie dans NaOH et l'acétone connaît deux phases, linéaire au départ puis non linéaire en s'approchant de la rupture. La phase non-linéaire s'élargie plus avec l'augmentation du temps d'immersion, ce qui fait augmenter le déplacement à la rupture (figure III.30 (b) et (c)).



(a)



(b)

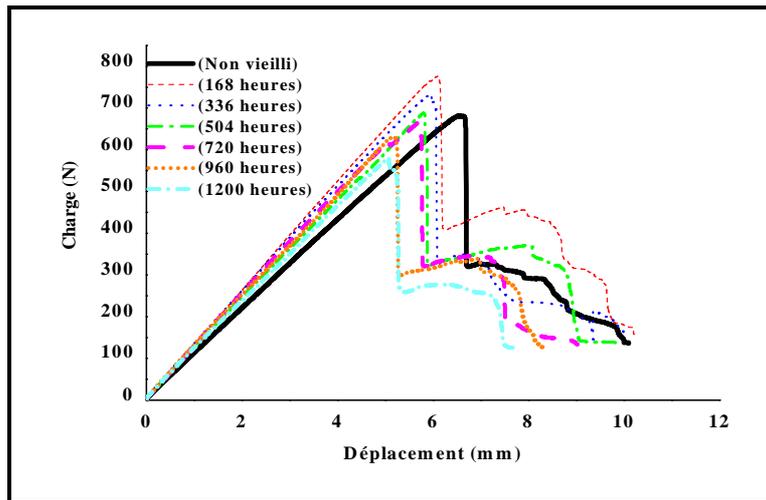


(c)

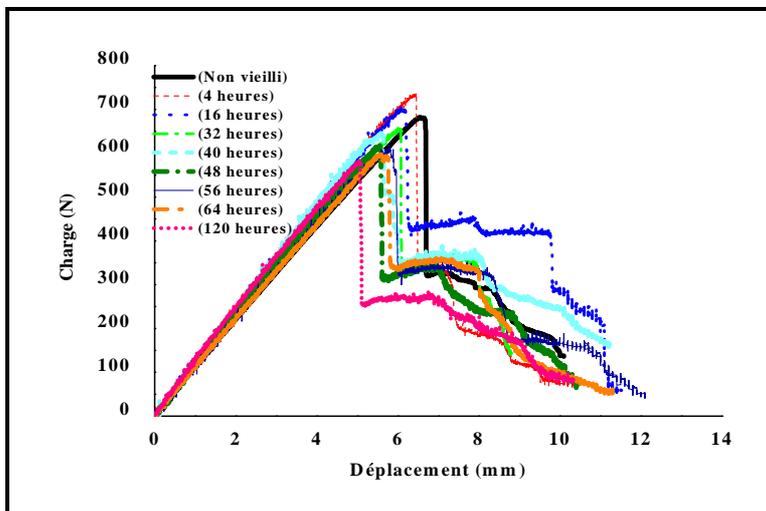
Figure III.30 : Courbes charge-déplacement en flexion trois points de la résine seule vieillie à différents temps dans : (a) H_2SO_4 , (b) NaOH, (c) l'acétone.

Quant au comportement, sous flexion trois points, du composite vieilli dans les trois différentes solutions, il est illustré par les courbes de charge/déplacement de la figure III.31. Ces courbes traduisent trois phases de comportement avec une forte similitude entre le comportement du composite sain (déjà présentée dans le paragraphe III.4.2) et celui vieilli, la seule différence apparaît pendant la phase III (phase de rupture) pour le matériau vieilli dans H_2SO_4 et NaOH. En effet, pour ces deux solutions et après une chute importante, la charge présente un palier avant la rupture totale, alors que pour les cas non vieilli et vieilli dans l'acétone, la charge diminue de manière linéaire jusqu'à la rupture.

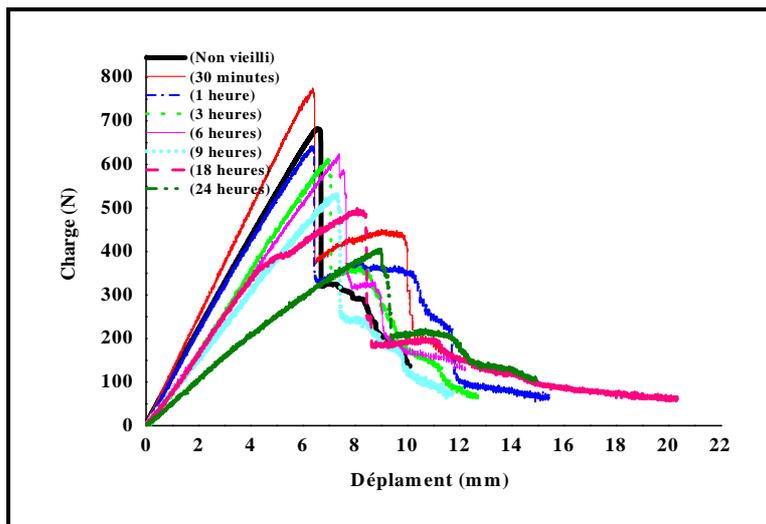
Ces courbes montrent, aussi, que la portance maximale est affectée par le milieu et par le temps de vieillissement.



(a)



(b)



(c)

Figure III.31 : Courbes charge-déplacement en flexion trois points du matériau composite vieilli à différents temps dans : (a) H_2SO_4 , (b) NaOH et (c) l'acétone.

Les évolutions des propriétés mécaniques de flexion de la résine seule et du composite vieillis dans H₄SO₄, NaOH et l'acétone sont résumées dans les tableaux III.7, III.8 et III.9 respectivement.

Tableau III.7: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine seule et du composite vieillis dans H₂SO₄.

	Flexion	Charge maximale (N)	Déplacement correspondant à la charge maximale (mm)
Résine seule	Non dégradé	188,85±16.92	6,55±0.71
	7 jours d'immersion	176,57±4.94	6,38±0.72
	14 jours d'immersion	121,17±3.51	4,44±0.63
	21 jours d'immersion	118,05±0.27	4,62±0.51
	30 jours d'immersion	96.74±10.57	2.88±0.78
	40 jours d'immersion	70,1±2.6	2,54±1.35
	50 jours d'immersion	62,88±3.37	2,2±0.1
Composite	Non dégradé	684±13.61	6,15 ± 0.06
	7 jours d'immersion	756±19.9	6,28±0.16
	14 jours d'immersion	724±16.52	5,93±0.1
	21 jours d'immersion	663,66±16.25	5,95±0.18
	30 jours d'immersion	658,66±19.09	5,66±0.08
	40 jours d'immersion	654±21	5,36±0.05
	50 jours d'immersion	600±17.58	5,14±0.06

Tableau III.8: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine seule et du composite vieillis dans NaOH.

	Flexion	Charge maximale (N)	Déplacement correspondant à la charge maximale (mm)
Résine seule	Non dégradé	188,85±16.92	6,55±0.71
	4 heures d'immersion	208,39±12.54	8,98±1.02
	16 heures d'immersion	191,59±2.91	9,07±0.59
	32 heures d'immersion	186,13±9.08	10,9±1.62
	40 heures d'immersion	187,28±13.7	11,48±0.07
	48 heures d'immersion	177,05±1.72	11,62±0.51
	56 heures d'immersion	171,84±12.75	13,83±1.48
	64 heures d'immersion	139,71±11.3	14,56±0.76
	120 heures d'immersion	106,05±11.23	15,38±0.44
Composite	Non dégradé	684±13,61	6,15 ± 0.06
	4 heures d'immersion	746,6±29,87	6,32±0.03
	16 heures d'immersion	705,2±20,55	6±0.03
	32 heures d'immersion	648±18,38	6.11±0.14
	40 heures d'immersion	623±25,2	6.07±0.04
	48 heures d'immersion	622±25,11	5.99±0.03
	56 heures d'immersion	621±4,25	5,73±0.07
	64 heures d'immersion	602±15,52	5,61±0.08
	120 heures d'immersion	585,33±16,04	5,17±0.03

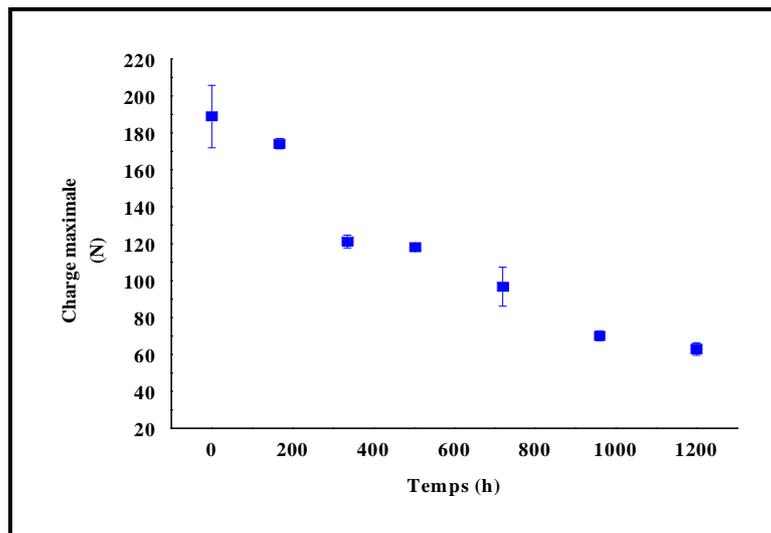
Tableau III.9: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine seule et du composite vieillis dans l'acétone.

	Flexion	Charge maximale (N)	Déplacement correspondant à la charge maximale (mm)
Résine seule	Non dégradé	188,85±16.92	6,55±0.71
	0.5 heures d'immersion	202,05±16.53	9,31±1.61
	1 heures d'immersion	157,39±17.59	12,67±1.62
	3 heures d'immersion	121,53±1.99	16,39±1.59
	6 heures d'immersion	81,52±0.89	19,25±0.88
	9 heures d'immersion	39,06±1.76	19,57±1.12
	18 heures d'immersion	28,94±8.94	19,91±1.55
	24 heures d'immersion	16,62±7.44	22,31±1.77
Composite	Non dégradé	684± 24	6,15 ± 0.39
	0.5 heures d'immersion	764±42.73	6,54±0.14
	1 heures d'immersion	657±24.75	6,24±0.68
	3 heures d'immersion	628±20.8	7,05±0.54
	6 heures d'immersion	570±13.2	7,78±0.44
	9 heures d'immersion	507±25.6	7,89±0.89
	18 heures d'immersion	494±51.32	7,94±0.39
	24 heures d'immersion	436±42.2	8,85±0.13

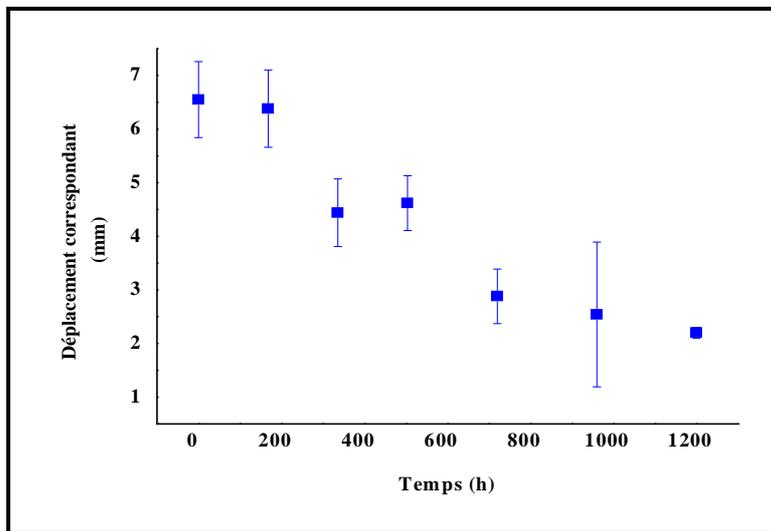
L'utilisation des valeurs résumées dans ces tableaux a permis de représenter l'évolution des propriétés en flexion de la résine seule et du composite (charge maximale et déplacement correspondant) en fonction du temps d'immersion, figures III.32 à III.37.

Les résultats de la résine immergée dans l'acide sulfurique montrent que les propriétés (charge maximale et déplacement correspondant) connaissent une diminution dès son immersion. La diminution est quasiment linéaire durant le temps d'immersion et enregistre environ 67 % de perte à 50 jours (figure III.32). Par contre, pour l'immersion dans NaOH et l'acétone, les premiers instants d'immersion provoquent un gain de la charge maximale en flexion (environ 10 % à 4 heures dans NaOH et 7 % à 30 minutes dans l'acétone), figure III.33 (a) et III.34 (a). Au-delà de ces durées d'immersion, le phénomène s'inverse, la charge

maximale connaît une diminution plus ou moins linéaire en fonction du temps d'immersion pour atteindre 44 % de perte à 120 heures dans NaOH (figure III.33 (a)) et 91 % de perte à 24 heures dans l'acétone (figure III.34 (a)). Quand au déplacement correspondant pour ces deux milieux, il connaît une augmentation linéaire jusqu'à atteindre des paliers de stabilité après une immersion de 64 heures dans NaOH et de 6 heures dans l'acétone. Les gains maximaux sont de l'ordre de 135 % dans NaOH et de 241 % dans l'acétone, figures III.33 (b) et III.34 (b).

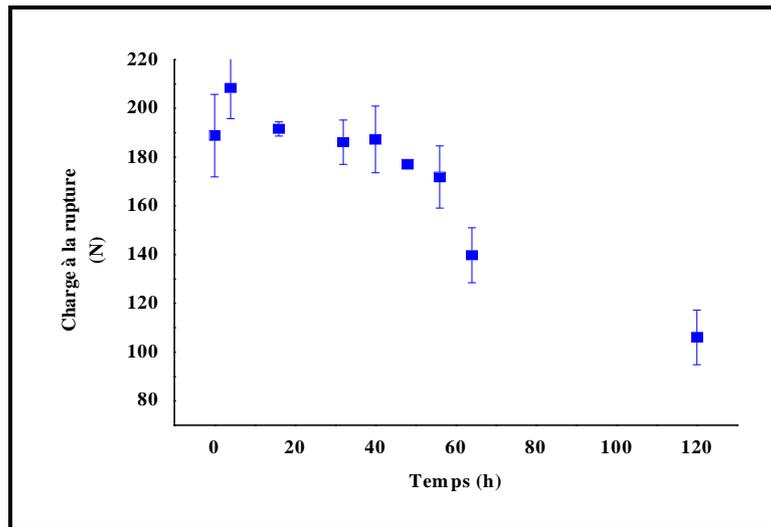


(a)

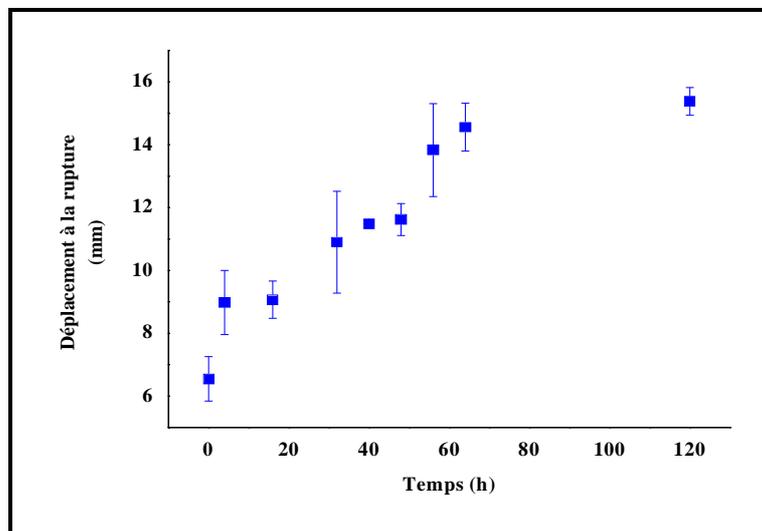


(b)

Figure III.32: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine: (a) la charge maximale, (b) déplacement correspondant à la charge maximale en fonction du temps d'immersion dans H₂SO₄.

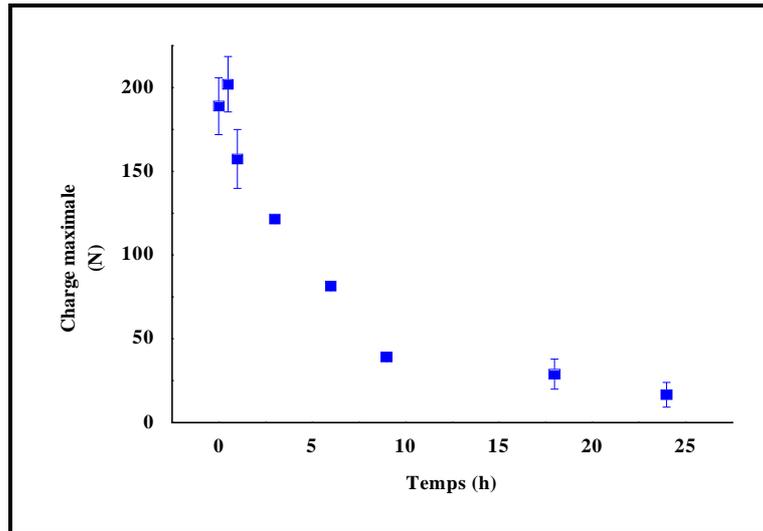


(a)

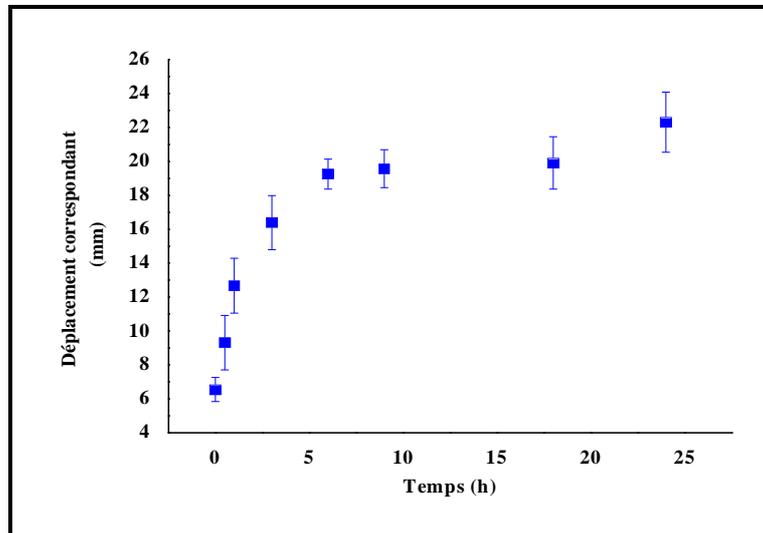


(b)

Figure III.33: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine: (a) la charge maximale, (b) déplacement correspondant à la charge maximale en fonction du temps d'immersion dans NaOH.



(a)

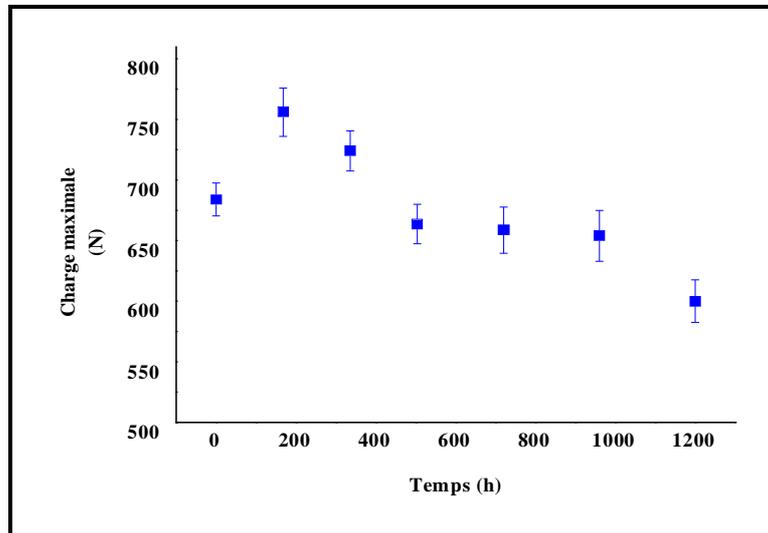


(b)

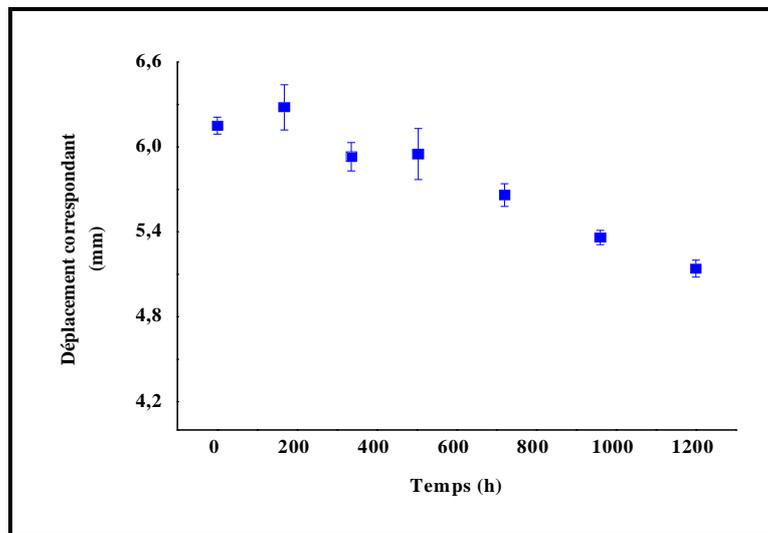
Figure III.34: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine: (a) la charge maximale, (b) déplacement correspondant à la charge maximale en fonction du temps d'immersion dans l'acétone.

Pour ce qui est du comportement résiduel du composite, il apparait que les caractéristiques, la charge maximale et le déplacement correspondant, connaissent une augmentation durant les premiers instants d'immersion dans les trois solutions (une semaine dans H_2SO_4 , 4 heures dans NaOH et 30 mn dans l'acétone). Pour des temps d'immersion plus longs, ces deux caractéristiques connaissent une diminution quasi linéaire jusqu'à enregistrer des pertes importantes pour les solutions H_2SO_4 et NaOH (environ 11 % de perte de la charge maximale et 16.4 % du déplacement correspondant dans H_2SO_4 à 50 jours d'immersion (figure III.35), 14 % de perte de la charge maximale et 15.6 % de perte du déplacement

correspondant à 120 heures d'immersion dans NaOH, figure III.36). En revanche, pour la solution acétone, la charge maximale diminue (environ 36 % de perte à 24 heures d'immersion, figure III.37 (a)) alors que le déplacement correspondant continue à augmenter (environ 43 % à 24 heures par rapport au composite vierge), figure III.37 (b).

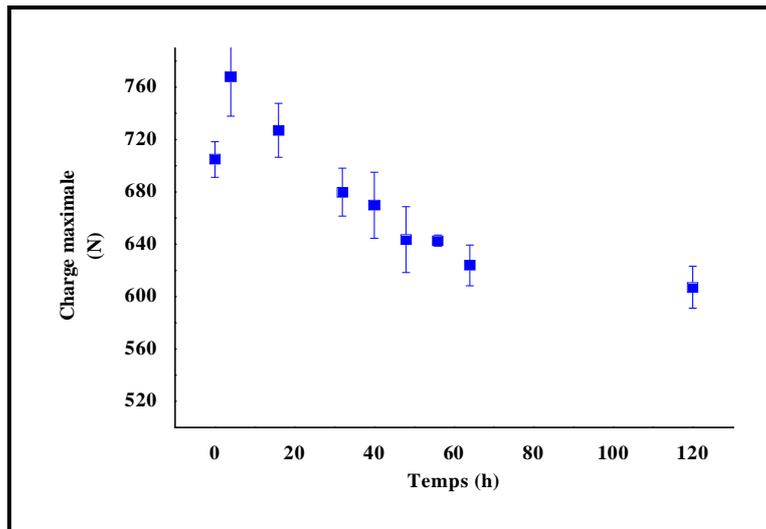


(a)

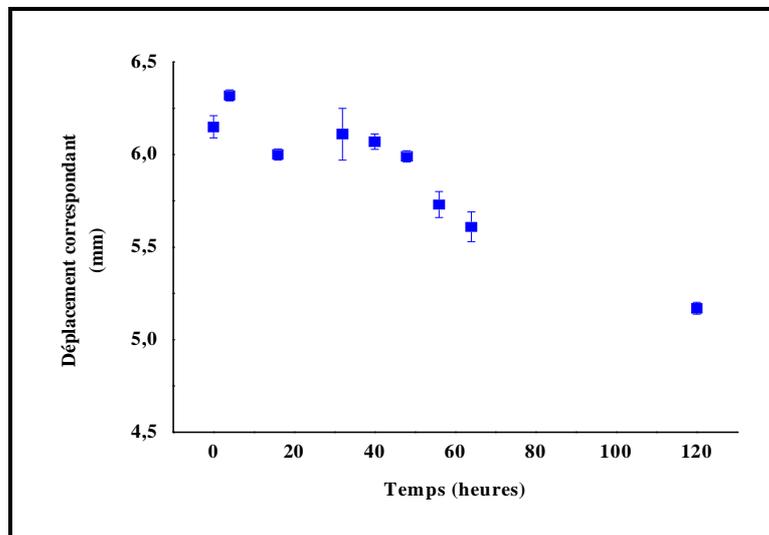


(b)

Figure III.35: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points du matériau composite: (a) la charge maximale, (b) déplacement correspondant à la charge maximale en fonction du temps d'immersion dans H₂SO₄.

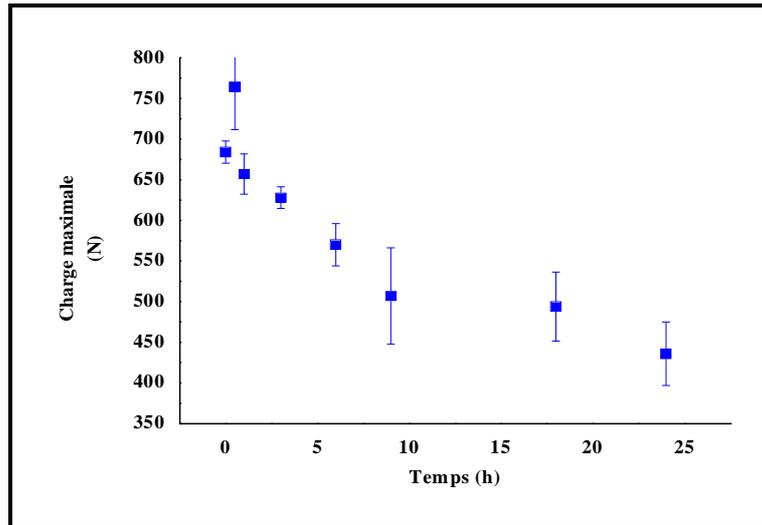


(a)

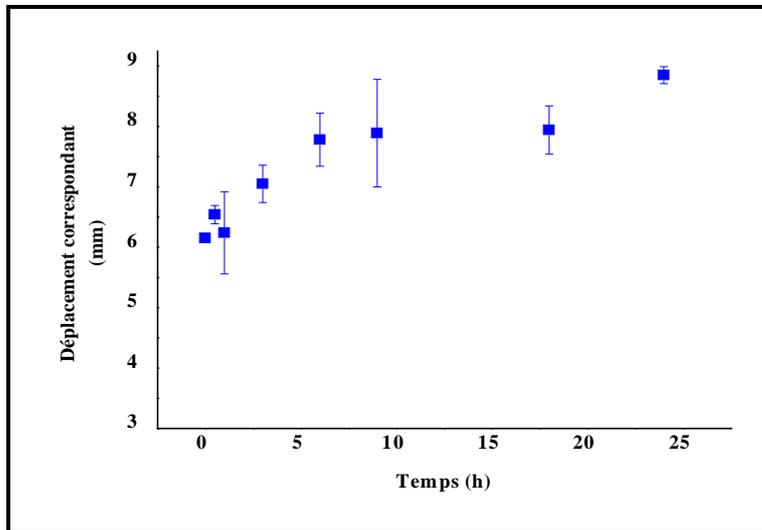


(b)

Figure III.36: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points du matériau composite : (a) la charge maximale, (b) déplacement correspondant à la charge maximale en fonction du temps d'immersion dans NaOH.



(a)



(b)

Figure III.37: Evolution des propriétés mécaniques en flexion trois points du matériau composite: (a) la charge maximale, (b) déplacement correspondant à la charge maximale en fonction du temps d'immersion dans l'acétone.

III.8.3 Discussion

Le gain de résistance enregistré par la résine et le composite durant les premiers instants d'immersion dans les différentes solutions serait le résultat d'une poursuite de la réticulation qui améliore la résistance. Cette poursuite de réticulation doit son initiation à une plastification du réseau par les solutions. Selon Verdu [10], la plastification par les liquides facilite le phénomène de post-réticulation en augmentant la probabilité de rencontrer les sites réactifs.

Quant au gain de ductilité pour ces matériaux vieillis, il serait dû à la pénétration des solutions dans le polymère qui vont agir sur la résine. Leur pénétration va diminuer la cohérence du matériau, permettant ainsi de plus grands mouvements de molécules. Ce phénomène se traduit macroscopiquement par un gonflement du réseau qui est plus relaxé (plus désenchevêtré) et se manifeste par une flexibilité du matériau [54].

Pour des durées d'immersion plus longues, les pertes de résistance et de ductilité enregistrées pour les matériaux vieillis, pourraient être la conséquence de plusieurs phénomènes, la dégradation chimique (hydrolyse), le changement de la transition vitreuse et l'augmentation de la vitesse de dégradation thermique (annexe C.2), révélés dans l'analyse gravimétrique, l'analyse FT-IR, la DSC et la TGA respectivement. Ces pertes ont été aussi rapportées dans la littérature [22, 45-47,53].

En outre, des parties entières de chaînes peuvent être coupées et lessivées par les trois solutions utilisées. Il peut alors se créer des microporosités, des fissures et des cloques fragilisant ainsi l'interface fibre matrice. Cette dégradation a été mise en évidence par des observations au MEB. La dégradation de l'interface peut entraîner une diminution importante des propriétés mécaniques [15, 22, 32].

III.9 Conclusion

Les résultats de cette étude expérimentale ont montré que la cinétique de diffusion est très affectée par la structure du matériau. Ainsi, là où la résine connaît des pertes de masse, le composite de la même résine pourrait en connaître des gains. Cela se passerait certainement aux niveaux des interfaces et/ou dans les fibres.

La diffusion dans le composite immergé dans H_2SO_4 et l'acétone se traduit par une absorption de type Fickienne durant les premiers temps d'immersion, puis non Fickienne par la suite (à long terme).

L'analyse chimique par FT-IR et thermique par DSC et TGA ont mis en évidence une dégradation irréversible de la résine, dont les observations au MEB ont montré l'influence du vieillissement sur l'interface du matériau composite. L'effet de ces dégradations s'est répercuté sur les caractéristiques mécaniques des matériaux à travers des pertes de résistance et de module d'élasticité.

Quant à l'effet de la dégradation sur l'aspect extérieur du matériau, il a été constaté que pour le composite, le gel-coat se dégrade dans l'acétone et connaît un changement de couleur dans NaOH, mais, rien n'a été constaté pour l'immersion dans H_2SO_4 . En revanche, la résine ne connaît aucun changement dans H_2SO_4 et NaOH, mais elle se détériore dans l'acétone.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement d'un composite en verre/polyester, immergé dans l'acide sulfurique (H_2SO_4 (28%)), hydroxyde de sodium (NaOH (3 mol/l)) et l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$) à température ambiante.

L'étude bibliographique nous a permis tout d'abord de comprendre l'aspect chimique dans les phénomènes de diffusion des liquides (acide, base et solvant) dans les polymères et les composites à matrice polymérique ainsi que les différents mécanismes de dégradation résultants. Ces mécanismes de dégradation touchent aussi bien les propriétés physico-chimiques que mécaniques de ces matériaux. Les travaux rapportés dans la littérature sont nombreux et se sont intéressés à différents types de matériaux dans différents types de solutions.

Quant aux résultats obtenus dans la présente étude, tout d'abord, et à travers de simples observations visuelles de l'aspect extérieur du matériau, il a été constaté que pour le composite, le gel-coat se dégrade dans l'acétone et connaît un changement de couleur dans NaOH , mais, rien n'a été constaté pour l'immersion dans H_2SO_4 . En revanche, la résine ne connaît aucun changement dans H_2SO_4 et NaOH , mais elle se détériore dans l'acétone.

Quant aux résultats obtenus par les autres différentes techniques d'analyse, ils ont montré que l'immersion dans l'acide sulfurique, dans l'hydroxyde de sodium et dans l'acétone provoque une dégradation de la résine polyester et du composite verre/polyester.

L'analyse gravimétrique a montré une perte de masse pour la résine dans les trois milieux d'immersion.

La cinétique de diffusion de H_2SO_4 et de l'acétone dans le composite suit la loi Fickienne, alors que pour l'immersion dans NaOH , le composite connaît une perte de masse.

Quant à la spectroscopie infrarouge, elle a confirmé une activation des phénomènes de dégradation chimique (hydrolyse de la résine). De même, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montrée une diminution de la température de transition vitreuse pour les films dégradés dans l'acétone et dans NaOH (phénomène de plastification par l'eau de la solution ou perte de matière dans le polymère) et une augmentation pour celle vieillie dans H_2SO_4 (séchage ou phénomène de réticulation-secondaire). L'analyse thermogravimétrie a également confirmé la dégradation du polymère dans ces trois milieux (l'augmentation des vitesses de décomposition de la résine vieillie annexe C.2). Par ailleurs, la dégradation de

Conclusion générale et perspectives

l'interface fibre/matrice et des fibres de verre a été mise en évidence par les observations au microscope électronique à balayage.

Ces phénomènes de dégradation seraient nécessairement à l'origine des pertes de résistance et de ductilité révélées par les essais mécaniques des échantillons immergés dans les trois milieux d'immersions.

Comme perspectives à ce travail, il serait utile, voire nécessaire, de prévoir un travail complémentaire qui traitera de :

- une caractérisation chimique plus poussée des solutions d'immersion au cours de la dégradation associée à des analyses couplées des matériaux (FTIR-TGA, FTIR-CSM,...) afin d'identifier les différents types de transfert, les différentes réactions chimiques et leurs conséquences sur les propriétés du matériau ;
- une prise en compte des paramètres susceptibles d'influencer la dégradation telle que la concentration du milieu, la variation de température,...
- étude du comportement mécanique du matériau dégradé sous sollicitation dynamique telle que le choc.

Références bibliographiques

- [1]: G. Marom. "The role of water transport in composite materials, chap.IX, in Polymer Permeability". Ed. J. COMYN. Elsevier, 1985, p.341-374. *In* F. Poulard. "Adhésion du Polyamide 11: Mécanisme et Vieillissement Hygrothermal". Thèse, Ecole des mines de Paris, 1998, 186p.
- [2]: J. Mercier. "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thèse, Paris, 2006, 231p.
- [3]: J. Crank. "The Mathematics of diffusion". Oxford University Press, 2nd edition reprinted. 1983.
- [4]: C.H. Shen, G.S. Springer. "Moisture absorption and desorption of composite materials". Environmental effects on composites materials", ed G.S. Springer, Technomic, 1981, p15.
- [5]: B. Dewimille, A.R. Bunsell. "The modelling of hygrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites". Journal of Physics D, 15,1982, p2079.
- [6]: P. Fabienne. "Adhésion du Polyamide 11: Mécanisme et Vieillissement Hygrothermal". Thèse, Ecole des mines de Paris.1998, 186p.
- [7]: A. Guiu. "Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : Adhésion et vieillissement". Thèse ENSMP, Avril 2002, p 109-118.
- [8]: Gibbs and Cox. "Marine Design Manual for Fiberglass Reinforced Plastics". Mc Graw-Hill Book Compagny, New York, 1960.
- [9]: J. Verdu. "Différents types de vieillissement chimique des plastiques". Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3 152, 14p.
- [10]: J. Verdu. "Action de l'eau sur les plastiques". Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites". AM 3 165.
- [11]: M.K. Antoon, J.L. Koenig. "Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix". J.Polym.Sci : Phys Ed, vol.19, 1981, p 1567-1575.
- [12]: Antoine Longieras. "Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composite". Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2005, 177p.
- [13]: Z. Saadi. "Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation: Etude de l'écotoxicité de ces polymères". Université du Maine U.F.R. Sciences et Techniques, 2008, p25.
- [14]: V. Laetitia. "Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate)". Etat de l'art BLPC N° 270-271, 2007, p.133-153.

- [15]: S. Kumar M, N. Sharma and B. C. Ray. "Acidic degradation of FRP composites". Paper Presented in "National Conference on Developments In Composites" National Institute of Technology Rourkela, India, April 2007, p 1-6.
- [16]: Maria Partini, Roberto Pantani. "FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters". *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007, p 1491-1497.
- [17]: X. GU, D. Raghavan, T. Nguyen, M.R. Van Landingham, D. Yebassa. "Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: exposure to alkaline solution at room temperature". *Polymer Degradation and Stability*, 2001, p 139-149.
- [18]: J. Verdu. "Traité Plastiques : Vieillessement Chimique". *Techniques de l'ingénieur*, A3150, 1990, 17p.
- [19]: O. Poupard, A. A.Mokhtar, V. Deijke, O.Lars, R. Tepfers. "Durabilité des matériaux composites à base de fibre de verre : effet du couplage d'une action mécanique et d'un conditionnement environnemental agressif". 19^{èmes} Rencontres universitaires de génie civil, 2003, p 29-37.
- [20]: J.L. Thomason. "The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. *Composites*". 1995, p 467-475.
- [21]: A. Apicella. "Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins". *Polymer*, 1979, p 1143-1148.
- [22]: S. Bagherpour, R. Bagheri b, A. Saatchi, "Effects of concentrated HCl on the mechanical properties of storage aged fiber glass polyester composite". *Materials and Design* 30, 2009, p 271-274.
- [23]: R. Marmo, V Rose, T.J Rockett. "The Effect of Coatings on Blister Formation". 41st A M U Conference. Reinforced Plastics /Composites Institute, the Society of Plastics Industry. Session 13-B, 1986 **In**: J. Lebel. "Etude des effets de l'humidité sur les composites recouverts de gel-coat". Mémoire de maîtrise des sciences appliquées, Ecole polytechnique de Montréal, 1999, 97p.
- [24]: S. Crump. "A Study of Blister Formation in Gel Coated Laminates". 41st Annual Conference. Reinforced Plastics/Composites institute. The Society of the Plastics Industry, Session 13-D, 1986. **In**: "J. Lebel. "Etude des effets de l'humidité sur les composites recouverts de gel-coat". Mémoire de maîtrise des sciences appliquées, Ecole polytechnique de Montréal, 1999, 97p.
- [25]: J. Lebel. "Etude des effets de l'humidité sur les composites recouverts de gel-coat". Mémoire de maîtrise des sciences appliquées, Ecole polytechnique de Montréal, Septembre 1999, 97p.

- [26]: S-J.Park, J.Seongin et J-R Lee. "Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites". *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 14, n°13, 2000, p 1677-1689.
- [27]: G. Camino, M.P. Luda, A.Y. Polishuk, M. Revellino. "Vieillissement environnemental des composites en fibre de verres-résine polyester Durabilité des matériaux composites", 1996, p 101-112.
- [28]: O. Ishai. "Environmental effects on deformation, strength, and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics. I. Survey". *Polymer Engineering and Science*, 1975, p. 486 -490 **In**: M.B. Heman "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre". These, Nice, 2008, 235p.
- [29]: Bin Wei b, Hailin Cao, Shenhua Song b. "Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment". *Materials and Design* 31, 2010, p 4244-4250.
- [30]: P. Bonniau. "Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites à matrice organique". Thèse, Mars 1983.
- [31]: I. Ghorbel, "Mécanismes d'endommagement des tubes verre-résine pour le transport d'eau chaude : influence de la ductilité de la matrice ". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Juillet 1990.
- [32]: S. Popineau, "Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux colles type aluminium/composite". Thèse de doctorat, ENSMP, 2005, 258p.
- [33]: K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrosman. "Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy". *Polymer*, vol.41, 2000, p.6787-6796.
- [34]: B. De Neve et M.E.R. Shanahan. "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra". *Polymer*, vol.34, 1993, p.5099-5105. **In**: [33].
- [35]: C.E. Browning. "The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments. *Polymer Engineering and Science*, 1978. 18: p. 16-24. **In**: M.B. Heman "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre". Thèse, Nice, 235p.

- [36]: E.L. Mc Kague, J.D. Reynolds, J.E. Halkias. "Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments", *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, p 1643-1654. **In**: [33].
- [37]: F.N. Kelley, F. Bueche. "Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems". *Journal of Polymer Science Polymer Physics Editions*, 1961, p 549-556. **In**: [32].
- [38]: P.R. Couchman, F.E. Karasz. "A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures". *Macromolecules*, 1978, p 117-119. **In**: [32].
- [39]: B. Dewimille. "Hydrothermal aging of an unidirectional glass-fibre epoxy composite during water immersion". *Advances in composite materials; Proceedings of the Third International Conference on Composite Materials*, 1980.
- [40]: B. Dewimille. "Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre/résine époxyde". Thèse de doctorat soutenue à l'ENSMP, 1981.
- [41]: S. N. SAPALIDIS, P. J. HOGG. "High temperature acidic stress corrosion of glass fibre composites, Part I Effect of fibre type". *Journal of materials science* 32, 1997, p 309-316.
- [42]: B. Noble, S.J. Harris, M.J. Owen. "Stress corrosion cracking of GRP pultruded rods in acid environments". *Journal of materials science* 18, 1983, p 1244-1254.
- [43]: N. Belloul. "Procédé de fabrication de structures en composite verre/polyester". Mémoire de Magister, Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdes, 2007, 70p.
- [44]: Y. Perrot. "Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène". These, Paris, 2006, 235p.
- [45]: M. Farshad, A. Necola. "Strain corrosion of glass fibre-reinforced plastics pipes". *Polymer Testing* 23, 2004, p 517-521.
- [46]: S.-W. Tsui, F. R. Jones. "The effect of damage on the durability of a sand-filled GRP sewer lining under acidic stress corrosion conditions". *Composites Science and Technology* 44, 1992, p 137-143.
- [47]: T. Gotou, M. Noda, T. Tomiyama, H. Sembokuya, M. Kubouchi et K. Tsuda. "In situ health monitoring of corrosion resistant polymers exposed to alkaline solutions using pH indicators". *Sensors and Actuators B* 119, 2006, p 27-32.
- [48]: J. Adami. "Etude rhéologique et diélectrique de système réactifs à base de polyester insaturé (résine UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM". These, Lyon, 2004, 189p.

- [49]: J Simitzis, L Zoumpoulakis and S SoulisAdami. "DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters". *Polymère International*, 2002, p 308-318.
- [50]: J. Marc, M. Abadie et Demosthene Sakkas. "Étude cinétique de la réticulation du polyester isophthalique insaturé par DSC-I étude isotherme". *Eur. Polym. J. Vol. 28, No. 8*, 1992, p 873-879.
- [51]: JW. Chin, T .Nguyen, K. Aouadi. "Sorptions and diffusion of water, salt water, and concrete pore solution in composite matrices". *J Appl Sci* 1999, 71:483.
- [52]: T. Morii, T. Tanimoto, H Hamada, Z. Maekawa, T. Hirano, K. Kiyosumi. "Weight changes of a randomly orientated GRP panel in hot-water". *Composite Science Technology*, 1993, 49:209.
- [53]: T. Katayama, Y. Hosokawa, Y. Sakamoto. "Degradation of FRP immersed in sulfuric acid aqueous solution the proposal of the evaluation method which can consider the sulfuric acid aqueous solution temperature, concentration and the test piece width". *Journal of Materials Processing. Tchnology* 143-144, 2003, p 677-681.
- [54]: E.P. Gellert, D.M. Turley. "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications". *Composites: Part A* 30, 1999, p 1259-1265.
- [55]: K. Laoubi. "Étude du vieillissement d'un matériau composite en verre/polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance". *Mémoire de Magister, Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdes*, 2009, 73p.
- [56]: M.B. Heman. "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre". *These, Nice*, 2008, 235p.
- [57]: HP. Abeyasinghe, W. Edwards, G. Pritchard, GJ. Swampillai. "Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions". *Polymer* 1982; 23:1785.

Annexes

Annexe A : Généralité sur les résines polyester

A.1 Introduction

Les polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs diols (ou glycols), l'un au moins des diacides contenant une double liaison éthylénique susceptible de réagir ultérieurement sur un composé vinylique, acrylique ou allylique. En pratique, la plupart des polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation des mélanges d'anhydrides et de diol(s). Bien que de très nombreuses variantes soient possibles,

80 % des polyesters insaturés commercialisés sont des maléo-phthalates de propylèneglycol en solution dans le styrène. Par copolymérisation et mise en œuvre appropriée, ils conduisent essentiellement aux plastiques renforcés verre/polyester.

Les matrices polyesters sont actuellement les matières plastiques les plus utilisées dans les matériaux composites renforcés. Elles rentrent dans la fabrication de **95%** des composites thermodurcis renforcés.

Elles sont constituées de trois composants:

- une résine polyester non saturée;
- un monomère non saturé et réactif, qui est en général du styrène et qui copolymérise avec la résine de base;
- un inhibiteur pour assurer la stabilité de la résine pendant son stockage.

A.2 L'obtention des résines polyesters

A.2.1 A partir des diols

Les résines polyesters sont issues de la polycondensation à température élevée d'acide ou d'anhydrides saturés ou insaturés (ex : anhydrique maléique avec des diols (ex : l'éthanediole -1,2).

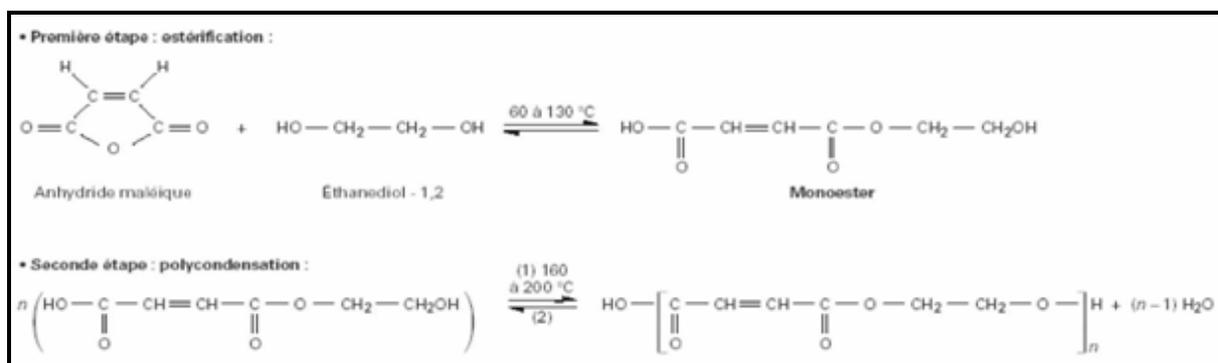


Figure A.1: Réactions d'obtention des résines de polyesters insaturés à partir de diol.

A.2.2.A partir d'un époxyde

La réaction de polyaddition se produit, dans ce cas, entre des monoépoxydes (par exemple oxyde d'éthylène ou de propylène) et des anhydrides saturés ou insaturés.

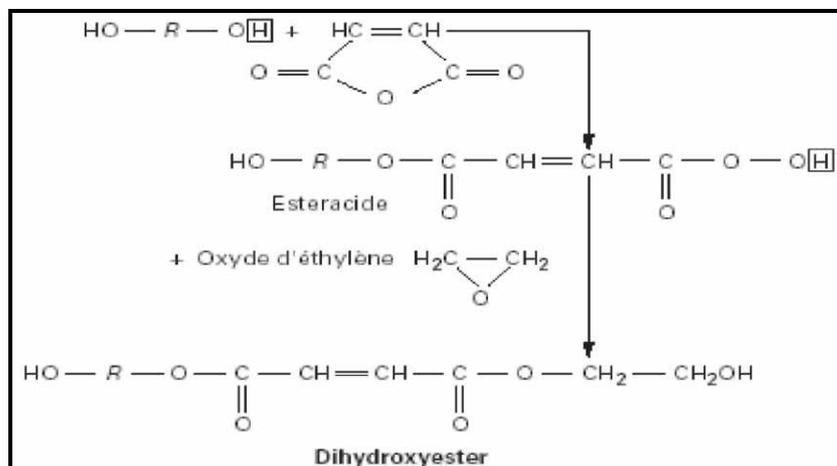


Figure A.2: Réactions d'obtention des résines de polyesters insaturés à partir d'un époxyde.

A.3 La préparation des résines polyester

Normalement tous les polyesters se préparent d'après le même type fondamental de réaction de condensation s'effectuant dans un rebouilleur à résine à condition que la réaction d'estérification s'effectue sous une nappe de gaz inerte, tel que l'azote ou le gaz carbonique.

Les diols et les anhydrides sont d'abord introduits dans le rebouilleur et la température est élevée lentement à 140°C, en agitant continuellement.

L'oxygène dans le rebouilleur est chassé par le gaz inerte. On recycle les agents de réaction et on ajoute un solvant neutre tel que le xylène afin d'éliminer azéotropiquement l'eau de réaction. La température est ensuite élevée lentement à 190°C jusqu'à ce que l'acidité (anhydrique) de la résine atteigne 38-45.

Lorsque l'acidité requise est atteinte, on abaisse la température au-dessous de 150 °C, la résine est alors prête pour être mélangée au monomère réactif. Ces résines deviennent très réactives lorsqu'elles sont dissoutes dans le monomère et la réaction de pontage peut être amorcée par un mécanisme à radical libre, et les résines se transformeront en gel. La gélification peut toutefois être arrêtée par addition de produits chimiques qui empêcheront les radicaux libres de réagir. Ces produits sont: le quinone, l'hydroquinone, le catéchol et le butyle catéchol tertiaire.

Ainsi, avant de transférer la résine dans un autre réacteur contenant le monomère réactif, il faut d'abord dissoudre un inhibiteur dans le monomère. Lorsque l'inhibiteur a été

bien dispersé, on ajoute la résine polyester et on remue soigneusement. Enfin, la résine est prête pour être mise en containers.

A.4 Principaux types de résines polyesters insaturés

- **Résines orthophtaliques :**

Ce sont des résines d'usage général basées sur un mélange d'anhydrides phthaliques (saturés) et d'anhydrides maléiques (insaturés) estérifiés par du propylène glycol.

- **Résines isophtaliques:**

Les résines UP isophtaliques utilisent des acides isophtaliques (contrairement aux acides orthophtaliques dans le cas des UP orthophtaliques). Il en résulte des résines plus chères que les résines UP ortho mais de qualité supérieure.

Les résines UP isophtaliques ont une bonne résistance mécanique, chimique et thermique que les résines ortho.

- **Résines téréphtaliques**

Elles présentent, par rapport aux résines isophtaliques, les avantages suivants:

- tenue chimique supérieure à température élevée;
- meilleur comportement à l'égard des produits pétroliers.

A.5 Différents monomères utilisés comme solvants pour le polyester insaturé

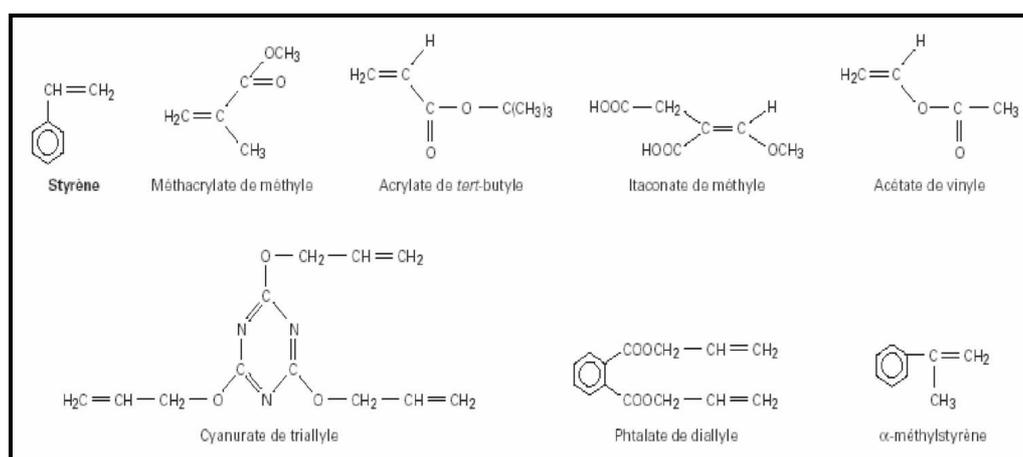


Figure A.3: Différents monomères utilisés comme solvant pour le polyester insaturé.

Le **styrène** est le diluant réactif le plus couramment employé en raison de sa bonne compatibilité et de sa réactivité avec les prépolymères, de sa température d'ébullition relativement élevée et de son coût attractif. Le taux optimal de styrène varie de **30 à 45 %**

A.6 Copolymérisation des résines de polyesters insaturées

La résine liquide polyester obtenue peut être transformée en résine solide au moyen d'une autre réaction chimique appelée copolymérisation.

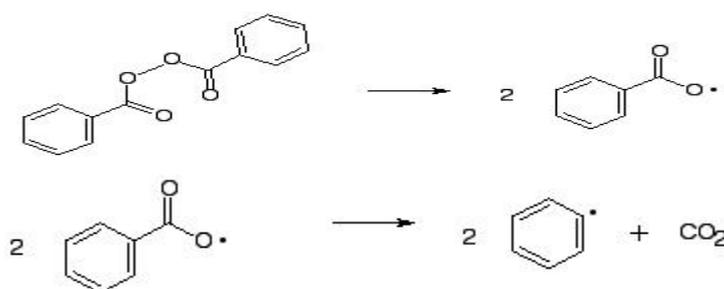
La résine dans un solvant réactif qui réagit sur les groupes non saturés pour donner un polymère tridimensionnel de chaînes polyesters liées par des petites chaînes polystyrène (3 à 5 motifs en général). Le pontage qui se produit activé par un mécanisme à radical libre qui provoque l'ouverture des doubles liaisons. La réaction de copolymérisation est déclenchée par un système catalytique, dont le choix, fonction du procédé utilisé (rôle de la température), est l'une des bases de la technicité de ces produits.

La vitesse de dissociation de ces peroxydes peut être augmentée au moyen de certains sels métalliques ou de certaines aminés. L'accélérateur d'emploi général le plus connu est le naphtéat de cobalt, qui s'emploie normalement avec le peroxyde de méthyl-éthylecétone.

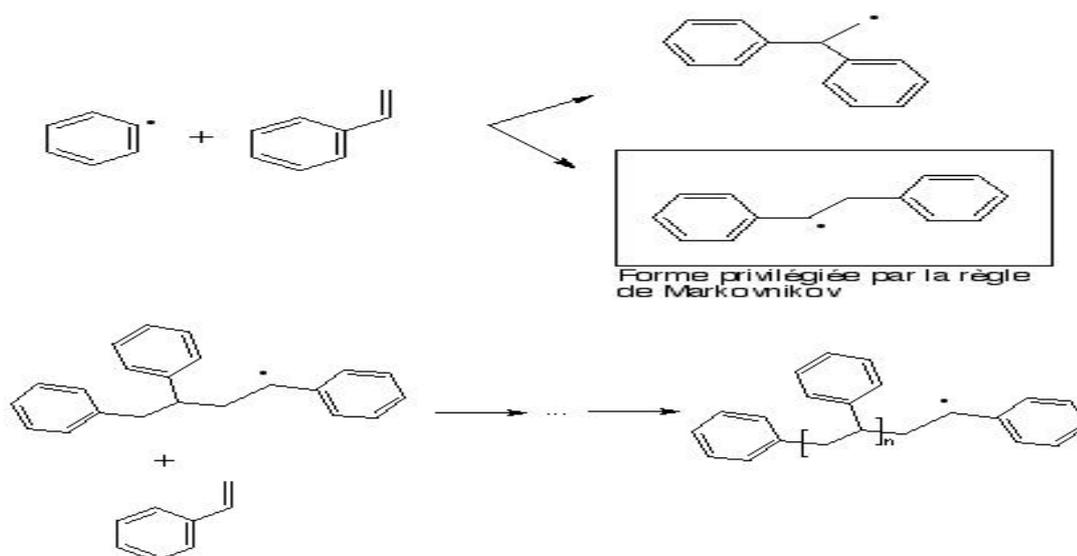
Il permet ensuite de régler le démarrage de la copolymérisation (réticulation) en rendant possible, en particulier, par son effet retardateur, l'imprégnation des fibres de verre, pour les composites, ou la dispersion des charges minérales pour les systèmes agglomérés compte tenu de l'efficacité spécifique liée à la température.

A.7 Mécanismes de réticulation

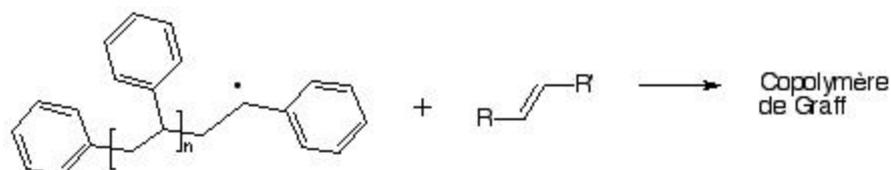
La passe du mélange précédent de la phase liquide à la phase thermodurcie peut être divisée en quatre étapes : La première étape c'est l'initiation de la réaction sous l'effet de l'accélérateur le catalyseur se décompose en radicaux libres de la forme R-O;



Ensuite, le radical attaque le lien pi du monomère de styrène comme suit (phase de propagation):



Finalement, le polystyrène fini se greffe (par addition radicalaire) à un électron pi d'une liaison insaturée du polyester pour former ce qu'on appelle un copolymère de Graft.



On voit bien sur la figure qu'un copolymère de Graft présente une structure en réseau, une structure très différente de celle à l'état initial (linéaire). Cette transformation explique l'observation d'un changement de phase à l'échelle macroscopique.

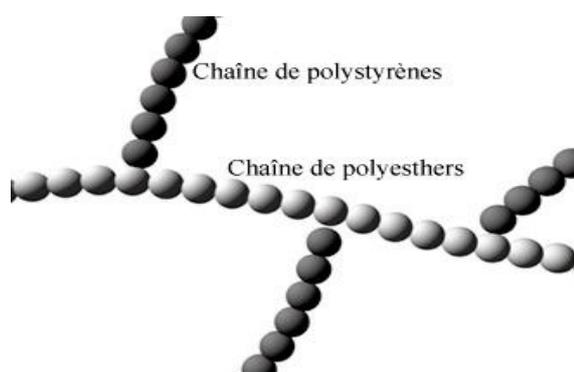


Figure A.4: Structure d'un copolymère de Graft.

Annexes B : Fiche technique des produits de base

- **Fiche technique I:**



POLYLITE® 442-100

Résine polyester à usage général

DESCRIPTION

POLYLITE® 442-100 est une résine de polyester insaturé orthophtalique, à faible réactive, légèrement assouplie et diluée au styrène.

POLYLITE® 442-100 est non thixotropée et non pré-accélérée.

POLYLITE® 442-100 est une résine pour usage général, particulièrement dans les cas où l'on recherche la translucidité et l'absence de couleur du stratifié final (adapter le système catalytique)

APPLICATION

- Moulage au contact
- Stratification en continu
- Enroulement filamentaire

CARACTERISTIQUES

- Faible viscosité
- Faible réactivité
- Faible coloration
- Temps de gel court
- Pas de promoteur incorporé
- Contrôles Statistiques de la Production et de la Qualité

AVANTAGES

- Excellent pouvoir mouillant des fibres de verre et renforts.
- Possibilité d'imprégnation de stratifiés épais
- Permet d'obtenir des stratifiés transparents et incolores
- Productivité accrue
- Facilité d'adaptation aux conditions d'atelier.
- Bonne reproductibilité d'un lot à l'autre

L'information ci-incluse est donnée pour aider les clients à déterminer si nos produits sont appropriés à leurs applications. Nos produits sont destinés à la vente aux clients industriels et commerciaux. Nous demandons que nos clients contrôlent et vérifient nos produits avant leur utilisation et qu'ils s'assurent de leur contenu et leur adaptabilité. Nous garantissons que nos produits seront en conformité avec les spécifications écrites. Rien ci-inclus ne constituera aucune autre garantie expresse ou implicite, y compris n'importe quelle garantie concernant la convenance pour la vente ou pour toutes autres utilisations. De plus, aucune protection de n'importe quelle loi ou brevet ne doit être inférée. Tous les droits de brevets sont réservés. La réparation exclusive pour toutes les réclamations prouvées est le remplacement de nos matériaux et dans aucun cas nous ne serons responsables pour des dommages spéciaux, incidentels ou indirects

919-990-7500 • 800-448-3482 • P.O. Box 13582, Research Triangle Park, NC 27709 USA • 2400 Ellis Road, Durham, NC 27703 USA • www.reichhold.com
 Reichhold S.A.S, Parc d'Affaires Silic, 103 Rue des Campanules, 77185 Lognes, Tel. +33 (0)16411 5560, Fax +33 (0)16411 5570

PROPRIETES**CARACTERISTIQUES DE LA RESINE A L'ETAT LIQUIDE**

Propriétés	Unité	Valeur	Normes
Viscosité à 20°C * Brookfield RVT sp. 3/50 rpm	mPa.s (cps)	380 - 480	2460-001
Densité	g/cm ³	1,10	2100-001
Teneur en styrène	% poids	39	2530-001
Indice d'Acide	mgKOH/g	22.5	2000-001
Coloration (max)	Hazen	80	2080-002
Point éclair	° C	32	ASTM D 3278 - 95
Temps de gel à 23°C avec 1% Co1% + 1% NORPOL PEROXIDE 1 (PMEC)	minutes	18.5 – 21.5	2160
Stabilité au stockage depuis la date de production	Mois	6	G180

PROPRIETES MECANIQUES

Propriétés	Unité	Valeur	Norme
Résistance à la flexion	MPa	105	ISO 178 -2001
Module d'élasticité en flexion	MPa	4200	ISO 178 -2001
Dureté Barcol	-	40	ASTMD 2583-87
Tenue en température (HDT)	° C	62	ISO 75-1993

STOCKAGE

Afin d'assurer la stabilité maximale et conserver les propriétés optimales de nos résines, elles doivent être stockées en conteneurs fermés à une température inférieure à 25°C et à l'abri de sources de chaleur et du soleil. Tout stockage devrait être en conformité avec les règlements locaux concernant les bâtiments et la protection contre l'incendie.

Les produits stockés en fûts doivent être éloignés de toutes sources de flamme ou de combustion. Il est important de maintenir les stocks à des niveaux raisonnables et assurer leur bonne rotation.

Des informations sur la manutention et le stockage de polyesters non saturés sont disponibles dans le Bulletin d'Application de Reichhold :

"Informations générales sur le stockage et la manutention des résines PolyLite®".

Pour obtenir des renseignements sur les autres résines de Reichhold, veuillez contacter votre agent commercial ou votre distributeur Reichhold le plus proche.

Nous mettons à votre disposition un large support technique et l'expérience acquise par notre personnel dans la connaissance des polyesters et les techniques de fabrication.

En cas de besoin, n'hésitez pas à nous consulter.

SECURITE**AVANT TOUTE UTILISATION, IL EST INDISPENSABLE DE LIRE ET DE COMPRENDRE LA FICHE DE DONNEES DE SECURITE RELATIVE A CE PRODUIT.**

La fiche de données de sécurité est disponible auprès de votre agent commercial Reichhold. Il est indispensable que vous en preniez connaissance avant la mise en oeuvre de votre produit.

De plus, nous vous conseillons d'être en possession des fiches de sécurité de tous les produits que vous utilisez, y compris ceux d'autres fournisseurs. LE CONTACT DE TOUT PEROXYDE ORGANIQUE AVEC DES SELS METALLIQUES, DES AMINES, OU TOUT AUTRE ACCELERATEUR OU PROMOTEUR, PROVOQUERA UNE DECOMPOSITION VIOLENTE.

- Fiche technique II:



ORGANICS PROCESSING & TECHNOLOGIES FZE
 Chemicals Cluster, Roundabout # 11, P.O.Box: 261740
 Jebel Ali Free Zone, Dubai, United Arab Emirates
 Tel (+971 4) 883 9956 Fax (+971 4) 883 9957
 E-mail sales@optchem.com www.optchem.com

Technical Data Sheet

Product: Cobalt Octoate

Revision 1a 04 03 2005

General Description: Cobalt Octoate is a metallic salt used as an active surface drier for oil and alkyd based products.

Product Composition: Cobalt Octoate is a metallic salt of synthetic carboxylic acid containing 1-12% of Cobalt metal and a mineral spirit as the diluent.

Typical Properties

SR. NO.	PROPERTY	Grade OPT-Co12	Grade OPT-Co10	Grade OPT-Co6	Grade OPT-Co3
		Cobalt Octoate 12%	Cobalt Octoate 10%	Cobalt Octoate 6%	Cobalt Octoate 3%
1	Metal Content %	12 ± 0.20	10 ± 0.20	6 ± 0.20	3 ± 0.20
2	Physical State	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
3	Color	Violet	Violet	Violet	Violet
4	Non-Volatile Matter %	69 ± 3	60 ± 3	33 ± 3	19 ± 3
5	Specific Gravity @30°C	1.02 ± 0.02	0.97 ± 0.02	0.87 ± 0.02	0.83 ± 0.02
6	Viscosity in sec @ 30°C by F/C No.4 (max)	30	20	20	15
7	Freezing Point °C	< 2	< 2	< 2	< 2

- Driers are adjusted on metal content.
- Other parameters are for guideline purpose only.
- Refer to material safety data sheet (MSDS) for information on handling & safety.

The information contained in this leaflet is intended to be of assistance to users, but is without guarantee. OPT assumes no liability for product failure other than to supply replacement material for products shown to be defective when delivered or to refund the purchase price. OPT shall not be liable for special, incidental and consequential damages. No statement contained herein shall be construed as an inducement to infringe existing patents.

- **Fiche technique III:**



euromere
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΕΥΡΩΠΕΩΣ

CATALYSEUR PMEC 50

Chemical name (active substance): Methylethylketonperoxide

Desensitising agent: Dimethylphtalate

Density at 20°C (g/cm³): approx 1,14

SADT temperature °C: approx 60

Storage temperature °C: 25 max

Specifications:

Appearance: clear, colourless liquid

Active oxygen content (% wt): 9,0 - 9,2

Storage life: 6 month

Hasards identification

- **Hasard description**



Corrosif

Oxidizing

- **Information pertaining to particular dangers for man and environment**

R7 May cause fire

R22 Harmful if avalloved

R34 Causes burns.

- **Fiche technique III**



euromere
EUROGEL GCP

Gel coat polyester à base de résine isophtalique

Formulation très soignée, garantissant un ensemble de qualités recherchées dans la production d'articles en stratifié verre polyester de bon niveau, utilisés dans diverses industries :

- Panneau sandwich Bateau Pièces industrielles...

Mise en oeuvre

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un gel-coat à une température comprise entre 18 et 25°C.

Compte tenu de sa réactivité élevée, ce gel-coat doit être faiblement catalysé : 0,8 à 2% de peroxyde.

Il doit être appliqué à distance classique du moule (environ 50cm à 1m, selon les machines).

L'épaisseur préconisée est de 400 à 600 microns.

Au pistolet classique dit pistolet de godet, une faible dilution est possible selon la buse utilisée (buse de 30 préconisée)

Ne pas dépasser 10% d'acétone, ne pas diluer au styrène.

La durabilité du gel-coat (couleur, aspect, protection du stratifié) dépendra du brillant du moule, de l'agent de démoulage et du système de protection des pièces moulées.

Propriétés de L'Eurogel GCP

Caractéristiques de l'Eurogel GCP

Caractéristiques avant ajout de catalyseur		Caractéristiques après ajout de catalyseur	
Densité	1,25	Reprise d'eau selon ISO 62	0,36%
Viscosité Brookfield à 20°C	100-110 Poises Environ 5,5	Résistance de rupture en flexion	83,3 MPa 3,44 GPa
Indice thixotropie	Blanc	Module d'élasticité en flexion	2,9%
Couleur	A partir de 400	Flèche (Flexion)	38,6MPa
Couvrant	gr/mm ² (selon coloris)	Résistance de rupture en traction	1,19GPa 5,4%
		Module d'élasticité en traction	
		Flèche (Traction)	

Stockage

L'Eurogel GCP doit être stockée dans un endroit frais. Au delà de 20°C.

- **Fiche technique IV**

**Glass nonwovens
Reinforcements M501
and Woven Rovings**

Applications

M501 is typically used in boats, tanks, silos, panels as well as structural parts for transportation, construction and other industrial applications.

Ahlstrom woven roving are binder free reinforcements suited for use in numerous productions processes: hand lay-up, filament winding, pultrusion, continuous laminating as well as closed moulds. Typical applications are found in boat building, transportation, anticorrosion industries. Woven rovings are often used in conjunction with spray-up roving and chopped stand mat.

Propretés

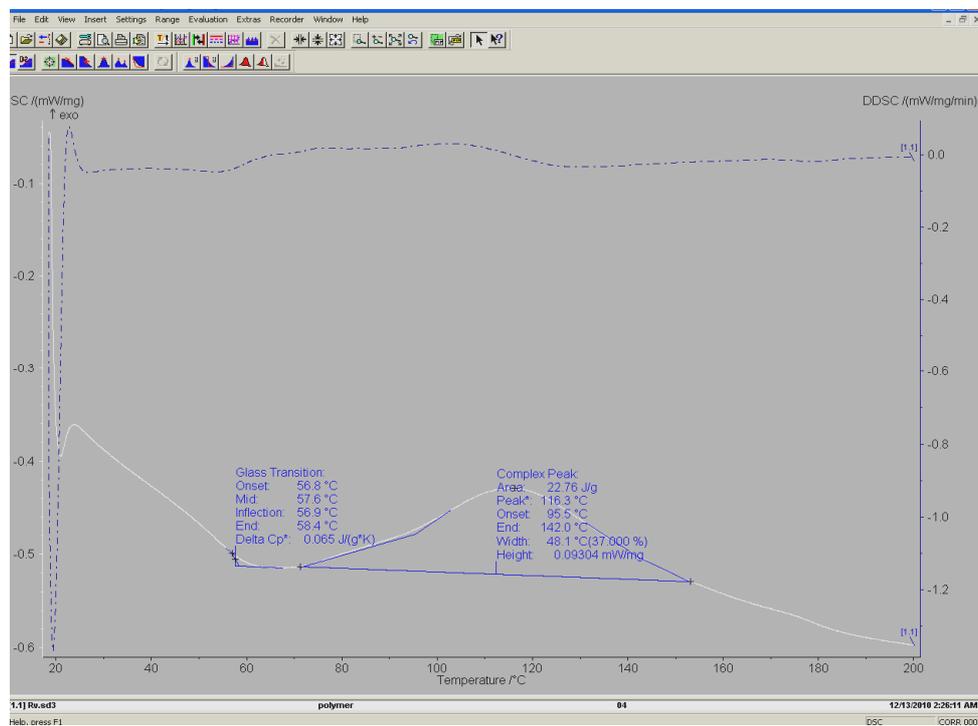
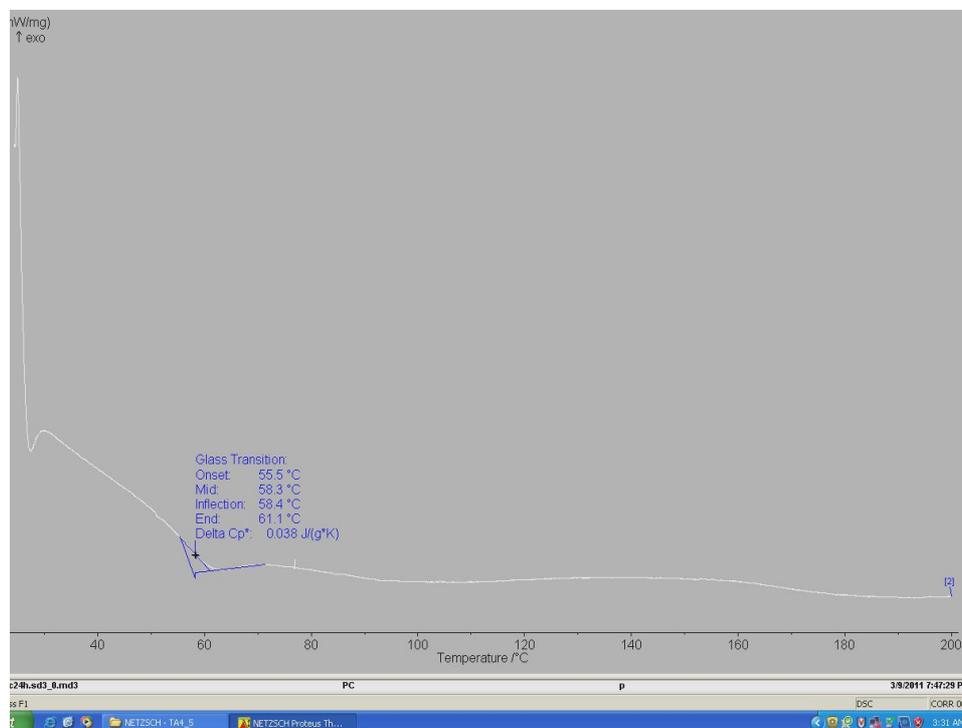
Product code	weight g/m ² ISO 3374	Moisture content % ISO 3344	Loss on ignition % ISO 1887	Solubility in styrene Sec ISO 2558
M501-300	300	<0,2	4,8	Max 30
M501-450	450		3,7	
M501-600	600		3,5	



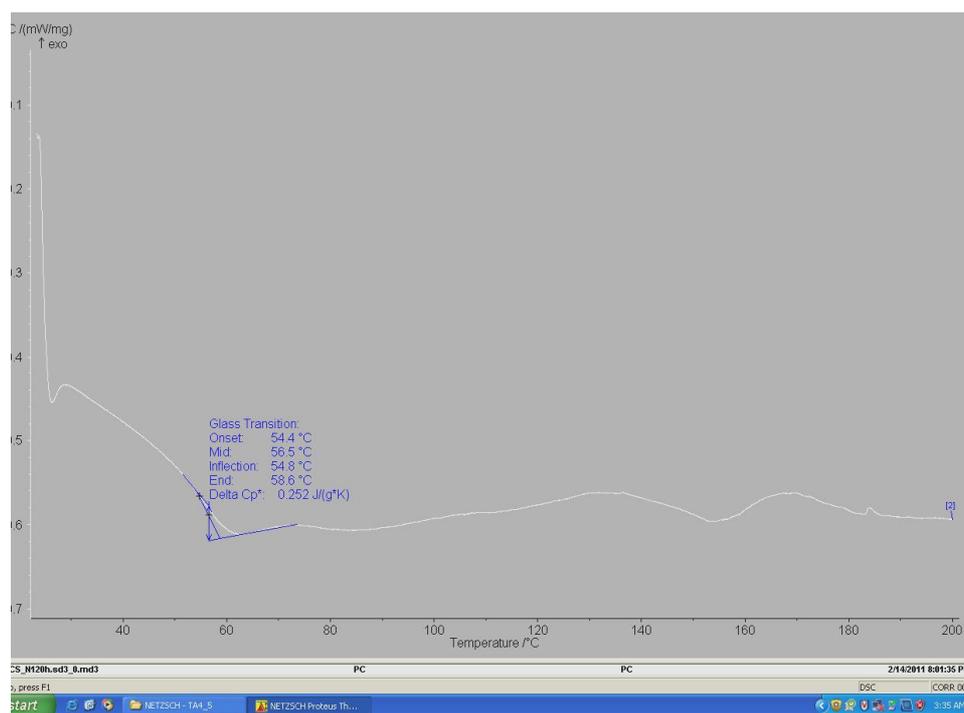
Annexe C

C.1 Détermination de la transition vitreuse de la résine vieillie et non vieillie.

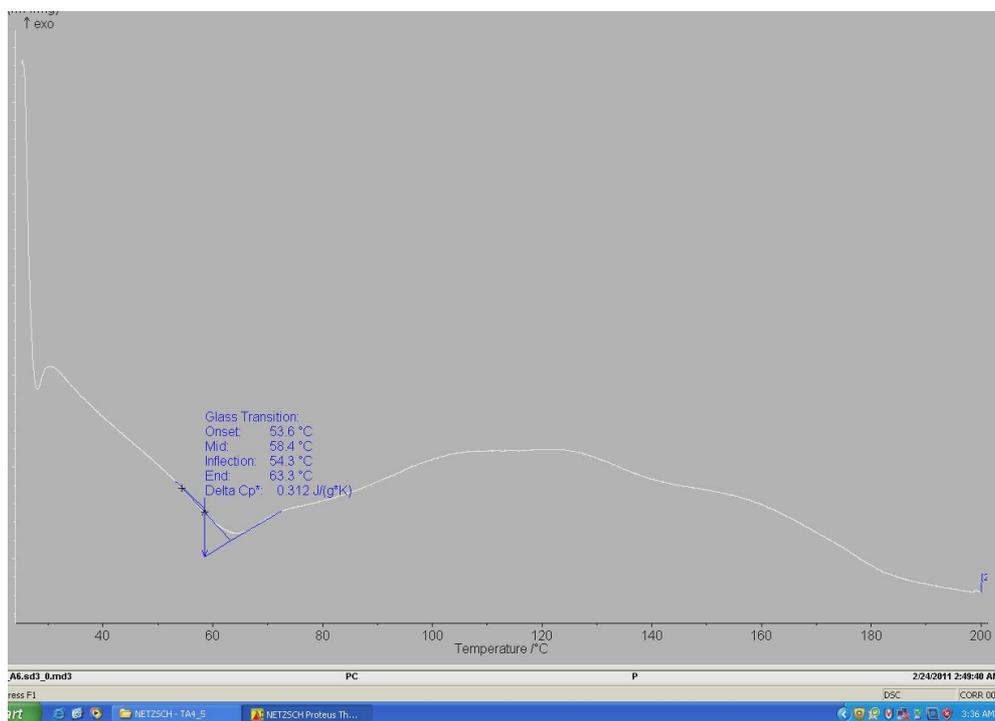
A.C.1.1 Résine non vieillie

A.C.1.2 Résine vieillie dans H₂SO₄

A.C.1.3 Résine vieillie dans NaOH



A.C.1.4 Résine vieillie dans l'acétone



A C.2 Thermogrammes de la vitesse de la dégradation thermique de la résine vieillie et non vieillie

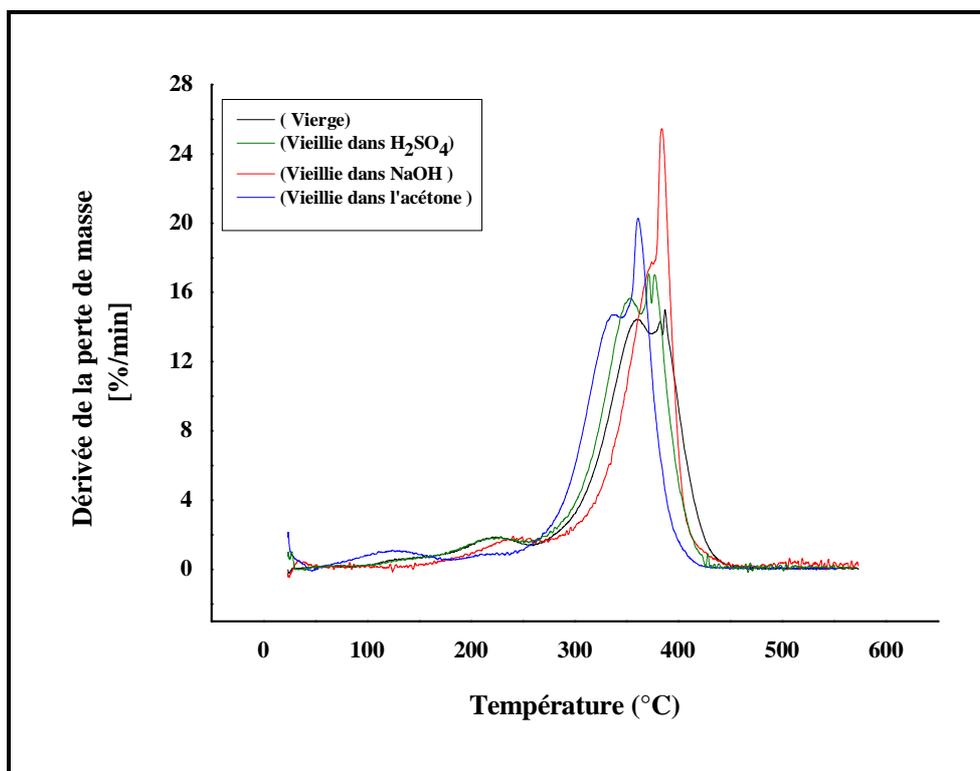
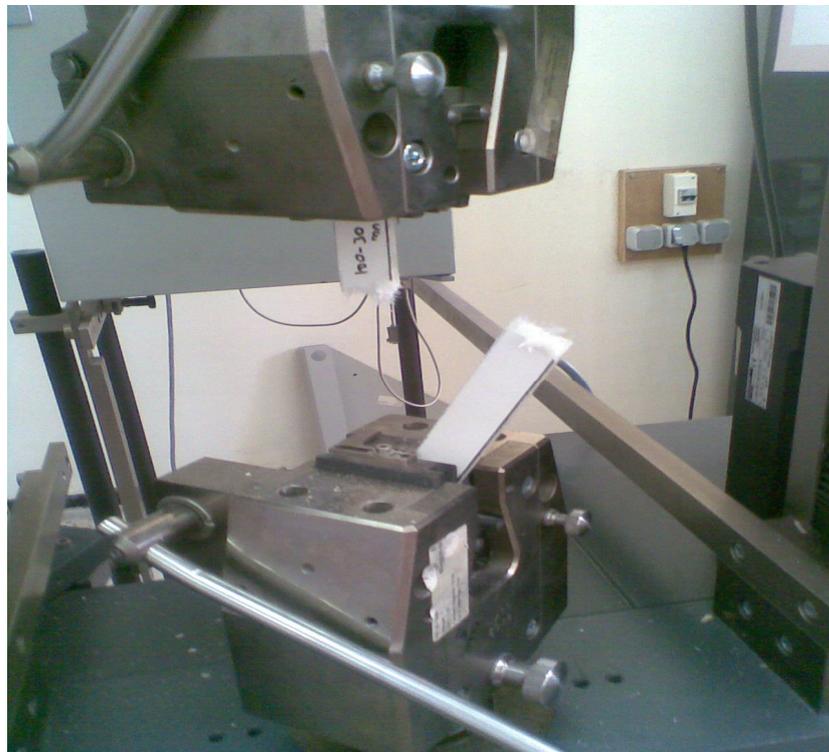
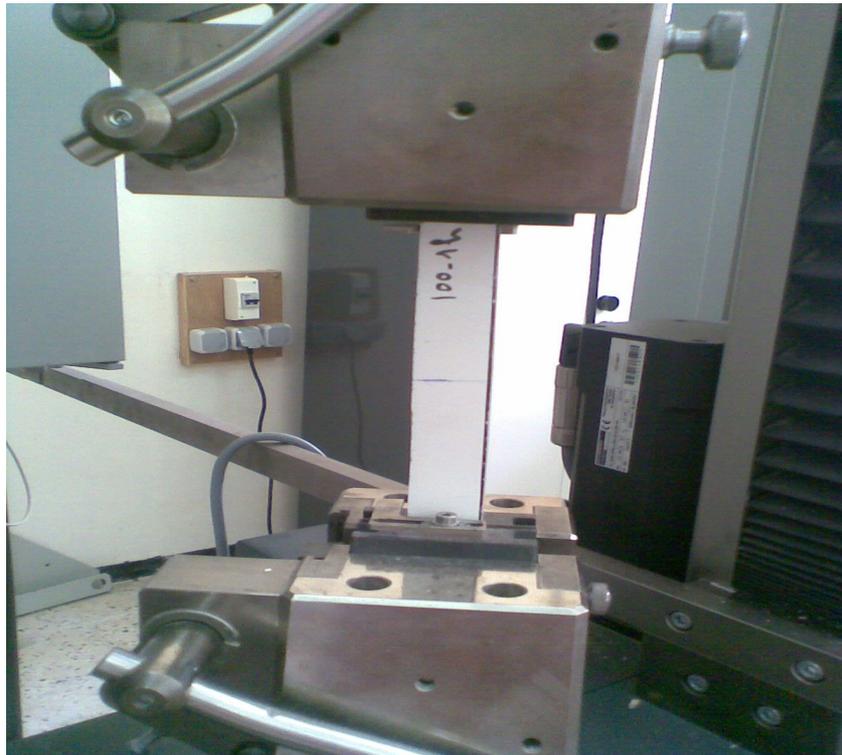


Figure A c.1 : Thermogrammes de comparaison de la résine non vieillie à celle vieillie dans H₂SO₄, NaOH et l'acétone

Annexe D : Mode de rupture des éprouvettes après les essais mécaniques

A.D.1. Essai de traction



A.D.1. Essai de flexion trois points

