

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS
Laboratoire Revêtements, Matériaux et Environnement (LRME)

Mémoire

Présenté par

Khedoudja LAOUBI

Pour l'obtention du

MAGISTER

Spécialité : POLYMERES ET COMPOSITES

THEME

*Etude du vieillissement d'un matériau composite en
verre/polyester insaturé utilisé dans la fabrication des
bateaux de pêche et de plaisance*

Soutenu le : 09/04/2009.

Devant le jury composé de :

- Mme Aïcha SERIER
- Mr Nourdine OUALI
- Mr. Madani MAALEM
- Mr Ali AHMED BENYAHIA

Professeur. (UMBB)
Professeur. (USTHB)
Maître de conférences (UMBB)
Professeur. (USTHB)

Président
Examineur
Examineur
Promoteur

-Boumerdes-

A mes parents
A toute ma famille

Remerciements

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon enseignante, Mme le Professeur. Aïcha SERIER, de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire (LRME) et de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance.

Je remercie également 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.

Mes plus vifs remerciements s'adressent, aussi, à Mr N. OUALI, Professeur à l'USTHB et Mr M. MAALEM, Maître de conférences à l'UMBB, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de soutenance.

Je voudrai témoigner ma reconnaissance à Mme N. Belloul pour son aide et ses conseils et je lui souhaite une excellente continuité de thèse.

Merci à Mme S. Bichari pour ses conseils et sa contribution à la réalisation de la partie expérimentale.

J'aimerais également remercier Mr BENLEFKI, enseignant à l'UMBB, pour son aide et sa disponibilité.

Merci à L. Timhadjelt et S. Hadjouaamer, enseignantes à l'UMBB, pour leur aide dans la recherche bibliographique et dans l'interprétation des résultats.

Je remercie, aussi, M. O. MAHI, Expert en maritime judiciaire et Consultant auprès du ministère de la pêche, pour toutes les informations qu'il nous a fournies et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens ensuite à remercier tout le personnel du Laboratoire des Revêtements, Matériaux et Environnement (LRME) pour leur disponibilité, je cite Mme N. Groni, Melle F. Adim et Mr A. Korogli.

Je remercie également l'équipe du Laboratoire de la Mécanique avancée (LMA) de l'USTHB de m'avoir accueillie au sein de leur Laboratoire.

Sans oublier toute ma famille pour tous les sacrifices, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude et toute ma reconnaissance.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures et des tableaux.....	iii
Résumé.....	v
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....	3
I.2. Comportement des structures en composites exposées à un fluide.....	3
I.2.1. Diffusion Fickienne.....	3
I.2.2. Influence du taux d'humidité relative.....	8
I.2.3. Influence de la température.....	8
I.2.4. Diffusion non Fickienne.....	9
I.2.5. Comparaison résine pure / résine renforcée (matériau composite).....	11
I.3. Interaction solvant-polymère.....	11
I.3.1. Mécanismes d'hydrophilie.....	11
I.3.1.a. Approche structurale.....	12
I.3.1.2. Approche volumétrique.....	12
I.4. Mécanismes de dégradation.....	13
I.4.1. Vieillissement physique.....	13
I.4.2. Vieillissement chimique.....	14
I.4.3. Dégradation de l'interface fibre/matrice.....	16
I.4.4. Dégradation des fibres.....	17
I.5. Evolution des propriétés en flexion	17
I.6. Evolution des propriétés après séchage.....	19
I.7. Corrélation entre vieillissement naturel et accéléré.....	19
I.8. Conclusion.....	20

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

II.1. Introduction.....	21
II.2. Présentation des matériaux.....	21
II.2.1. Constituants.....	21
II.2.2. Elaboration des matériaux.....	22
II.2.2.1. Résine seule.....	22
II.2.2.2. Composite.....	23
II.3. Conditions de vieillissement.....	24
II.4. Techniques expérimentales.....	25
II.4.1. Caractérisation préliminaire de la résine	25
II.4.1.1. Analyse rhéologique.....	25
II.4.1.1.a. Mesure de la viscosité.....	25
II.4.1.1.b. Mesure de la réactivité.....	26
II.4.1.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	26
II.4.2. Caractérisation physique du matériau composite.....	27
II.5. Caractérisation mécanique.....	28
II.5.1. Essais de traction.....	28
II.5.2. Essai de flexion trois points.....	29
II.6. Suivi gravimétrique.....	30
II.7. Conclusion.....	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	32
III.2. Caractérisation préliminaire de la résine	32
III.2.1. Analyses rhéologiques.....	32
III.2.1.1. Résultat de la réactivité.....	32
III.2.1.2. Détermination de la viscosité.....	33
III.2.1.3. Spectre FT-IR de la résine à l'état liquide.....	33
III.2.1.4. Spectre FT-IR de la résine réticulée.....	34
III.3. Caractérisation du matériau composite.....	35
III.3.1. Résultats du test de calcination.....	35
III.4. Résultats des essais de Gravimétrie.....	36
III.4.1. Résine seule.....	36
III.4.2. Matériau composite.....	38
III.4.3. Détermination des paramètres de diffusion.....	40
III.4.4. Discussion de la diffusion dans le composite.....	41
III.5. Observations visuelles.....	46
III.6. Caractérisation chimique après vieillissement par FT-IR.....	46
III.7. Caractérisation mécanique.....	48
III.7.1. Evolution des propriétés en traction.....	48
III.7.2. Evolution des propriétés en flexion.....	55
III.7.3. Discussion.....	60
III.8. Conclusion.....	61
Conclusion et perspectives.....	63
Annexe A. Les résines polyesters.....	65
A.1. Généralités sur les résines polyesters.....	65
A.2. Synthèse et formulation des résines polyester.....	65
A.2.1. Principe.....	65
A.2.2. Nature et fonctions des espèces chimiques en présence.....	66
Annexe B. Fiches techniques des produits de base.....	68
Annexe C. Mode de rupture des éprouvettes après les essais mécaniques.....	72
C.1. Essai de traction.....	72
C.2. Essai de flexion.....	73
Références bibliographiques.....	75

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1 : Diffusion dans une plaque mince.....	5
Figure I-2 : Courbe d'absorption Fickienne.....	6
Figure I-3 : Prise de masse à saturation M_s en fonction du taux d'humidité relative pour une résine époxydique.....	8
Figure I-4 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non Fickienne.....	10
Figure I-5 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires.....	12
Figure I-6 : Pénétration d'un solvant dans un polymère.....	14
Figure I-7 : Réaction d'hydrolyse.....	14
Figure I-8 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.....	15
Figure I-9 : Modèle schématique du processus d'osmose.....	15
Figure 1-10 : Influence de la masse molaire en nombre M_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre.....	16
Figure I-11 : réaction chimique en présence de l'agent de couplage.....	17
Figure I-12 : Evolution de la contrainte apparente de rupture en flexion des stratifiés en fonction de la température d'immersion.....	18
Figure I-13 : Courbe de vieillissement « échelle semi –logarithmique ».....	19

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

Figure II-1 : Eprouvettes d'essais en résine seule, (a) éprouvette de traction avec $h=3\text{mm}$, (b) éprouvette de flexion avec $h=4\text{mm}$	23
Figure II-2 : Eprouvettes d'essais en matériau composite, (a) éprouvette de traction avec $h=10\text{mm}$, (b) éprouvette de flexion avec $h=10\text{mm}$	24
Figure II-3 : Mise en place de l'éprouvette de traction avec extensomètre (a) Matériau composite, (b) Résine seule.....	28
Figure II-4 : Mise en place de l'éprouvette de flexion (a) Matériau composite, (b) Résine seule.....	30

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III-1 : Réactivité d'un polyester insaturé élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur.....	32
Figure III-2 : Spectre d'absorption IR de la résine RESIMER 55 E-1323 à l'état liquide.....	34
Figure III-3 : Comparaison des spectres infrarouge : (a) résine liquide, (b) film élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur.....	35
Figure III-4 : Cinétique d'absorption de la résine seule en immersion dans l'eau de mer à différentes températures : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C	38
Figure III-5 : Cinétique d'absorption du composite en immersion dans l'eau de mer à différentes températures : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C	39
Figure III-6 : Prise en masse de la résine seule, du composite et de la résine dans le composite en immersion dans l'eau de mer à différentes températures : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C	42
Figure III-7 : Prise en masse attribuée aux fibres et aux interfaces à différentes	

températures d'immersion : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C.....	43
Figure III-8 : Evaluation de l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau de mer dans : (a) la résine et (b) le composite.....	45
Figure III-9 : Changement de couleur d'une résine polyester au cours du vieillissement en immersion : (a) non vieillie, (b) vieillie à température ambiante, (c) vieillie à 40°C, (d) vieillie à 60°C.....	46
Figure III-10 . Spectres Infrarouges des films polyester non vieilli et vieilli à différentes températures.....	47
Figure III.11 . Courbes contrainte-déformation de la résine seule : (a) Non vieillie, (b) Vieillie à température ambiante, (c) vieillie à 40°C, (d) Vieillie à 60°C.....	49
Figure III.12 . Courbes contrainte-déformation du matériau composite : (a) Non vieilli, (b) Vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 40°C, (d) Vieilli à 60°C.....	51
Figure III-13 : Evolution des propriétés en traction de la résine seule.....	53
Figure III-14 : Evolution des propriétés en traction du matériau composite.....	55
Figure III-15 : Courbes charge-déplacement en flexion trois points de la résine seule avant et après deux mois de vieillissement en eau de mer : (a) non vieillie, (b) vieillie à température ambiante, (c) vieillie à 40°C et (d) vieillie à 60°C.....	57
Figure III-16 : Courbes charge-déplacement du matériau composite : (a) non vieilli, (b) vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 40°C et (d) vieilli à 60°C.....	59
Figure A.1 : Principaux composés chimiques utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturées.....	67
Figure A.2 : Formule chimique d'une résine polyester standard.....	68
Figure C-1 : Début de blanchiment de la surface de l'éprouvette.....	72
Figure C-2 : Rupture totale de l'éprouvette.....	72
Figure C-3 : Photo représentant la première chute de la charge.....	73
Figure C-4 : Photo représentant la deuxième chute de la charge.....	73
Figure C-5 : Photo représentant fin de l'essai de flexion.....	74

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II-1 : Caractéristiques de la résine RESIMER 55 E-1323	21
Tableau II-2 : Caractéristiques du Gel-coat EUROGEL GCP.....	22
Tableau II-3 : Caractéristiques du catalyseur P MEC 50.....	22
Tableau II-4 : Propriétés des fibres de verre de renforcement.....	22

Chapitre III

Tableau III-1 : Résultats du test de calcination.....	36
Tableau III-2 : Prise en masse à saturation (M_s) et coefficients de diffusion (D).....	40
Tableau III-3 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis.....	52
Tableau III-4 : Evolution des propriétés mécaniques de flexion de la résine seule et du composite après immersion en eau de mer pendant 2 mois.....	60

Résumé

Résumé

L'objet du présent travail est l'étude du comportement à long terme d'un composite en verre/polyester insaturé, utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance, vieilli dans l'eau de mer à différentes températures.

Les résultats obtenus montrent que l'immersion dans l'eau de mer provoque le vieillissement du verre/polyester. Après deux mois d'immersion, une perte de brillance du gel-coat pour le composite et un changement de couleur pour la résine ont été constatés. Pour des temps courts d'immersion, l'absorption de l'eau de mer suit la loi Fickienne aussi bien pour la résine seule que pour le composite. La spectroscopie infrarouge a confirmé une activation des phénomènes de dégradation chimique (hydrolyse de la résine et de l'interface fibre/matrice, dégradation des fibres). Ce phénomène de dégradation pourrait être à l'origine d'une perte de résistance et de ductilité détectées par les essais mécaniques des échantillons immergés à de fortes températures (60°C). Il pourrait être aussi à l'origine de l'augmentation du taux d'absorption enregistrée pour des immersions dépassant les 22 jours.

Par ailleurs, dans certains cas, l'eau de mer et la température ont servi à une amélioration des propriétés du matériau.

Mots clés : résine polyester, composite verre/polyester, vieillissement hygrothermique, milieu marin, diffusion, propriétés mécaniques.

Abstract

The aim of this work is the study of the long term behaviour of a glass polyester composite, used in the manufacture of fishing and pleasure boats, aged in seawater at different temperatures.

The results obtained show that the immersion in seawater causes aging of composite. After two months of immersion, resin and composite change in appearance. For short immersion time, the absorption of seawater follows Fick's law for both resin and composite. The infrared spectroscopy has confirmed activation of chemical degradation (hydrolysis of resin and interface fibre/matrix, fibre degradation). This degradation could be at the origin of decrease in strength and toughness detected from mechanical analysis of the immersed specimen at higher temperatures (60°C)

However, the aging of glass polyester composite in seawater at ambient temperature has served to amplify mechanical properties of the material (strength and toughness).

Key words: polyester resin, GRP composite, hygrothermal aging, marine environment, mechanical properties.

ملخص

يتمثل

دراسة سلوك مادة مركبة زجاج/بوليستر

(FT-IR)

.(60 40)

الشيخوخة / :

Introduction générale

Introduction

La littérature traitant du comportement en service des bateaux fabriqués à base de matériaux composites rapporte que ces derniers connaissent des phénomènes d'endommagement s'amorçant au niveau du gel-coat et allant jusqu'à provoquer le délaminage et la perforation de la coque. Ces endommagements sont amplifiés d'avantage par les sollicitations mécaniques accidentelles (parfois inévitables) telles que les chocs provoqués par le matériel de navigation, les quais, la houle, etc.... Ceci justifie la nécessité d'un entretien adéquat et régulier de ce matériel afin de prolonger sa durée de vie et d'assurer la sécurité des usagers de la navigation. Quant à l'entretien, il requiert la bonne identification de tout type d'endommagement et un grand savoir faire en réparation. Ceci n'est pas à la portée de petites entreprises non qualifiées. C'est pourquoi, il serait impératif que tout matériau utilisé dans ce domaine soit accompagné d'une brochure descriptive contenant les caractéristiques et le mode d'entretien obligatoire, autrement dit, ça nécessite un travail de recherche au préalable, tâche que les petites entreprises ne peuvent assurer sans le concours et le soutien des scientifiques universitaires.

A ce titre, l'apport que pourrait bien apporter le scientifique serait une caractérisation du produit sous les conditions de service aussi bien en terme de sollicitations qu'en terme d'environnement.

C'est pourquoi, nous avons choisi, pour le présent travail, d'étudier l'effet du vieillissement sur la structure chimique et sur le comportement mécanique des composites verre/polyester immergés dans l'eau de mer à différentes températures. Le matériau choisi est celui utilisé par nos entreprises nationales dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance.

Ce travail comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur l'aspect théorique du vieillissement des matériaux composites à matrice polymère dans un environnement hygrothermique. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux généralités concernant le phénomène de diffusion. La deuxième partie décrira les effets du vieillissement, les mécanismes de dégradation induits dans le matériau par la pénétration d'un solvant et l'évolution des propriétés du matériau d'après les études réalisées dans ce sens. Une corrélation entre le vieillissement naturel et accéléré sera exposée dans la troisième partie.

Dans le deuxième chapitre, seront présentées les propriétés du matériau, son mode d'élaboration, les conditions de vieillissement retenues pour la présente étude 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 pour arrêter le processus d'élaboration. Il contiendra, aussi, tous les autres résultats obtenus sur la résine et le matériau composite vieillis et non vieillis. 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 :

Étude bibliographique

I. Introduction

Le présent chapitre met l'accent sur l'aspect théorique du vieillissement des composites à matrice polymérique dans un environnement hygrothermique et constitue un état de l'art sur la recherche effectuée dans ce domaine.

Nous commençons tout d'abord par donner des généralités concernant la diffusion d'un liquide (eau dans la plus part des cas) au sein des polymères et des composites polymériques et nous présentons les différents paramètres qui influencent ce phénomène dans le cas des résines thermodurcissables.

Par la suite, nous présenterons les effets physique et chimique du vieillissement hygrothermique et en particulier les mécanismes d'hydrophilie qui gouvernent l'insertion et le déplacement des molécules d'eau au sein du matériau

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une corrélation entre le vieillissement naturel et accéléré.

I.2. Comportement des structures en composites exposées à un fluide

Les polymères et les composites à base de résine polymérique ont des propriétés physico-chimiques très variables pouvant avoir une importance capitale sur la cinétique d'absorption des fluides.

En général, lorsqu'un solide entre en contact avec un fluide, de l'eau dans la plupart des cas, la cinétique commence par une absorption surfacique, puis le fluide se répand dans le volume du solide selon les lois de la diffusion. Ce phénomène est caractérisé par une prise de poids du solide au cours du temps. La diffusion est définie comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère [1].

La cinétique d'absorption des fluides est très complexe, car ces derniers peuvent interagir avec les constituants du composite, ce qui rend la cinétique dépendante du type de fluide en contact, sa concentration et de sa structure.

I.2.1. Diffusion Fickienne

Le modèle le plus simple pour la diffusion d'un solvant (espèce diffusante) dans un solide est donné par la loi de Fick (1855). Le gradient de concentration du solvant induit un flux ϕ qui lui est proportionnel, c'est donc le moteur de la diffusion. La vitesse de diffusion est

caractérisée par le coefficient de diffusion D . La première loi de Fick est donnée par l'équation (1.1) qui suit :

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

Où:

D : coefficient de diffusion du milieu en mm^2/s

C : concentration du solvant au sein du milieu

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.

La seconde loi de Fick fait intervenir le temps. On considère que l'eau pénètre librement et sans interaction avec les composants. Elle combine la loi de conservation de la masse avec la première loi de Fick. La conservation de la masse est donnée par l'équation (1.2).

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

La seconde loi de Fick est donnée par l'équation 1.3.

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

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

$$\vec{\phi} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.4)$$

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

En fait, la diffusion fickienne est caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules d'eau.
- Un seuil d'absorption d'eau asymptotique M_s atteint pour un temps infini correspond à l'équilibre et s'exprime généralement en pourcentage. Il caractérise le gain de masse.

La solution de l'équation de diffusion (1.5) nécessite la connaissance de la géométrie du milieu ainsi que l'ensemble des conditions aux limites. Crank [2] a établi des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux

limites variées. Cependant, la diffusion dans des plaques minces est plus simple est moins lente. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à la diffusion dans des plaques minces, d'autant plus qu'en pratique, les matériaux composites sont élaborés le plus souvent sous forme de plaques.

Diffusion dans une plaque mince :

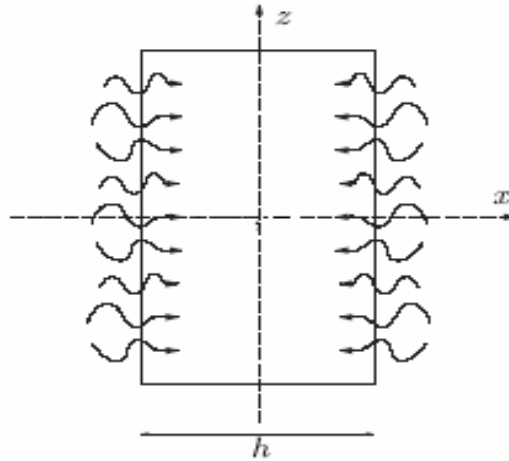


Figure I-1 : Diffusion dans une plaque mince [3].

Si on considère une plaque mince d'épaisseur h , au sein de laquelle diffuse le solvant, initialement à la concentration C_0 , et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de solvant est donnée par la relation (1.6). Par résolution de l'équation différentielle (1.5) grâce aux transformées de Laplace :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 \cdot t\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{h}\right) \quad (1.6)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion

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

t : durée de vieillissement

h : 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

La masse totale d'eau M_t dans le matériau à un instant t est obtenue par intégration de la variable C sur l'épaisseur du matériau, et sur une aire A soumise au flux :

$$M_t = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} A \cdot C(x, t) dx \quad (1.7)$$

Si l'on note M_s la masse d'eau absorbée après un temps infini, l'équation (1.6) s'écrit alors :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 \cdot t\right) \quad (1.8)$$

C'est généralement cette équation qui est la base des modèles de cinétiques de diffusion. La considération du paramètre M_t est intéressante puisque ce dernier correspond à la masse d'eau absorbée à un instant donné de vieillissement, et dont la mesure est accessible expérimentalement par pesée. Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique.

Une représentation schématique de la courbe $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$ est donnée par la 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.

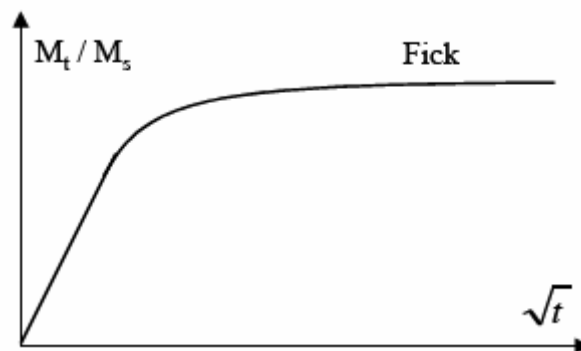


Figure I-2 : Courbe d'absorption Fickienne [1]

Il est parfois utile, notamment pour la détermination des paramètres de diffusion, de considérer des expressions simplifiées aux temps courts ou aux temps longs :

- Lorsque $M_t / M_s < 0,5$ (temps courts), l'équation (1.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \quad (1.9)$$

- Lorsque $M_t / M_s > 0,6$ (temps longs), l'équation (1.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{h^2}\right) \quad (1.10)$$

Il existe aussi des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer, qui proposent une expression simplifiée de l'équation (1.8) [4].

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \exp\left(-7,3 \left(\frac{D.t}{h^2}\right)^{0,75}\right) \quad (1.11)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell qui cherchent à modéliser les phénomènes de vieillissement de composites époxy-fibres de carbone [5].

Des essais expérimentaux permettent de tracer des courbes similaires à celle de la Figure I-2. Il est alors possible de connaître M_s et d'accéder au coefficient de diffusion D . Cependant, les échantillons habituellement utilisés en laboratoire n'ont pas une longueur et une largeur infiniment grande devant leur épaisseur si bien qu'un facteur correctif doit être introduit. La correction prend en compte l'eau qui pénètre par les faces latérales de l'échantillon à l'aide d'un coefficient β dépendant de la géométrie de l'échantillon [3, 5-7]

$$\beta = 1 + \frac{h}{b} + \frac{h}{l} \quad (1.12)$$

Avec, b et l sont respectivement la largeur et la longueur de l'échantillon. La relation (1.9) s'exprime alors de la manière suivante :

$$\frac{M_t}{M_s} = \beta \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \quad (1.13)$$

Les lois de Fick permettent donc, à partir d'une hypothèse physique simple, de calculer les cinétiques de diffusion à l'aide de deux paramètres accessibles expérimentalement. Cette simplicité explique leur très large utilisation pour la modélisation des transports d'eau dans les polymères et composites [8].

I.2.2 Influence du taux d'humidité relative

En milieu atmosphérique, c'est l'humidité relative qui constitue le solvant cité dans le paragraphe précédant. De nombreux travaux [1,9-11] ont montré que la prise en masse à saturation M_s , est une fonction croissante de l'humidité relative (HR%). La prise en masse à saturation M_s est donnée par la relation (1.12).

$$M_s = a.(HR\%)^b \quad (1.12)$$

Avec :

a : constante dépendant de la nature du polymère.

b : un exposant généralement voisin de l'unité.

Pour les matériaux composites à matrice époxydiques renforcés par des fibres de carbone, b est proche de 1, et pour les résines époxydes il est compris entre 1,3 et 1,8 [12].

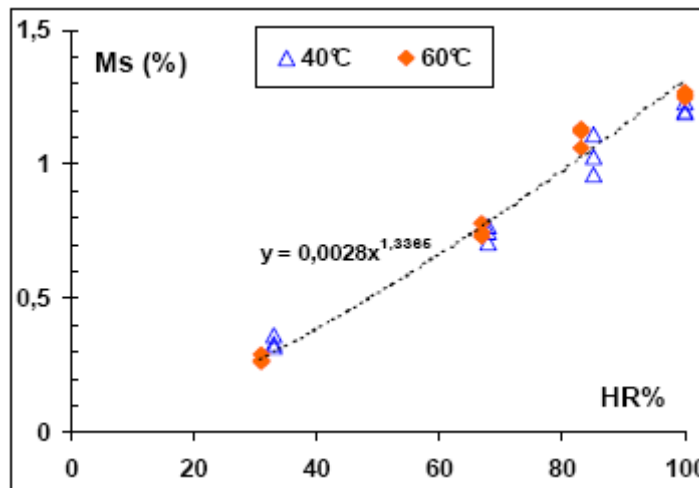


Figure I-3 : Prise de masse à saturation M_s en fonction du taux d'humidité relative pour une résine époxydique [1].

De même que pour les matériaux immergés dans des solvants, le coefficient de diffusion D pour les matériaux en milieu atmosphérique reste constant pour une température donnée et est indépendant du taux d'humidité relative. Autrement dit, le taux d'humidité n'a aucun effet sur la cinétique de diffusion. Ceci a été rapporté par Mercier [1].

I.2.3. Influence de la température

Tous les auteurs, dont Loos [13] et weitsman [14], ont confirmé l'influence de la température sur les cinétiques d'absorption. Ces auteurs [13] et [14] ont rapporté que la pente initiale des courbes d'absorption augmente avec la température et que le coefficient

de diffusion d'eau D est extrêmement sensible à la température. Ainsi, l'absorption est thermiquement activée et la relation d'Arrhenius permettant de décrire la relation entre D et T est traduite par l'équation 1.13 :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.13)$$

Où :

E_a : énergie d'activation de la diffusion

D_0 : constante (indice de perméabilité)

T : température d'essai

R : constante des gaz ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

D'autre part, la dépendance du niveau de saturation M_s de la température, est beaucoup moins claire. Certains auteurs trouvent un niveau semblable pour différentes températures, alors que d'autres obtiennent un niveau qui augmente avec la température. Ainsi et contrairement aux résultats rapportés par Dubois [15] montrant une relation entre M_s et la température, Shen et Springer [16] ont constaté qu'en immersion et en milieu atmosphérique, la masse à saturation M_s n'est pas fonction de la température de l'eau ou de l'air humide. Selon Mercier [1], M_s dépend essentiellement du degré d'humidité du milieu ambiant et dans une moindre mesure de la température et des sollicitations mécaniques appliquées. Une élévation de température va favoriser les phénomènes de reprise d'eau brutale et éventuellement de la perte de matière. Il est cependant difficile de donner une température critique à partir de laquelle sont observés ces phénomènes. Cela dépend en particulier de la nature du matériau testé [1].

1.2.4. Diffusion non Fickienne

L'évolution des cinétiques de sorption d'eau des polymères ou composites à matrice polymère présente dans de nombreuses circonstances des écarts par rapport au comportement Fickien [1,17], figure 1-4. Dans certains cas, ces écarts prennent l'allure d'une déviation négative de la courbe de sorption (courbe 4, figure 1-4). Ce phénomène résulte de l'élimination de matière due à l'hydrolyse de la résine, les microcavités formées sont aussitôt occupées par l'eau (pression osmotique) de plus faible densité que la résine. Des déviations positives (courbes 1, 2 et 3 de la figure 1-4) peuvent également apparaître à partir de l'instauration d'un pseudo-palier de saturation (résines polyester), elles sont dues en particulier au fait que lors de l'hydrolyse, d'une résine polyester par exemple, chaque coupure se traduit par l'incorporation d'une molécule d'eau dans le réseau et par la

formation de fonctions hydrophiles (alcool et acide) qui vont augmenter la quantité d'eau que va pouvoir absorber le réseau ($\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$) [17].

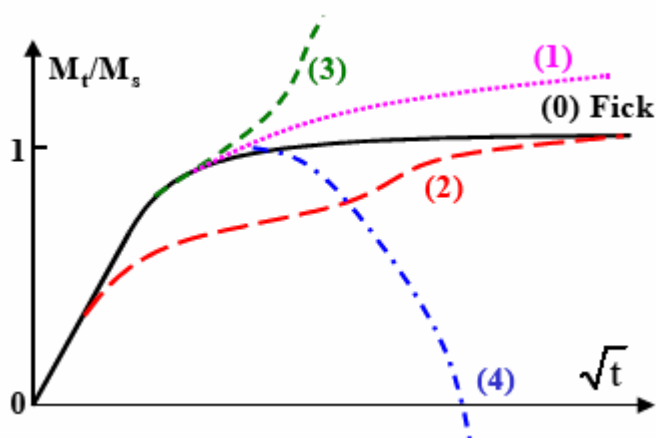


Figure I-4 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne [18].

- La courbe (o) correspond au comportement fickien.
- La courbe (1), caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré [19]. L'équilibre n'est jamais atteint.
- La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir [1, 20-21].
- Le cas (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, qui est généralement accompagnée de déformations importantes et d'endommagements au sein du matériau [1, 22]
- Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau après une certaine durée de vieillissement [9, 21, 23]. Ce cas de figure peut être attribué à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes polymères et évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau.

En raison de la grande variété de structures moléculaires des polymères, et de la diversité des structures en composites à matrice organique, il est difficile de suggérer des causes spécifiques pour les différents cas évoqués ci-dessus. Cependant, la synthèse des données de la littérature suggère que les cas (0) et (2), où le matériau parvient à une saturation en eau vis à vis du milieu environnant, se produisent généralement pour des

conditions peu sévères : vieillissement en humidité relative ou en immersion à faible température. Les cas (3) et (4) correspondent, eux, plus fréquemment à des processus d'absorption dans des conditions plus sévères, en immersion, à des températures élevées et parfois sous des contraintes externes élevées. Ils sont plus fréquents pour les composites que pour les résines pures. [1].

I.2.5. Comparaison résine pure / résine renforcée (matériau composite)

La présence des fibres accélère la prise d'eau du matériau. Plusieurs auteurs [21, 24], font part d'un comportement souvent fickien pour les résines pures alors qu'il apparaît des prises de poids brutales (liées à une fissuration qui entraîne une infiltration d'eau excessive) et/ou des pertes de matière pour le composite avec la même résine et dans les mêmes conditions d'essai. De plus, il peut apparaître des dégradations pour les résines mais pour des conditions plus sévères que pour le composite.

I.3. Interaction solvant-polymère

I.3.1. Mécanismes d'hydrophilie

La nature plus ou moins polaire d'un polymère (selon les groupements chimiques qui le constituent) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires, comme l'eau [1]. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, on parle d'absorption. Dans le cas des polymères amorphes et en raison de l'absence de toute structure cristalline, l'espace entre les chaînes moléculaires est important comparé à la taille des molécules d'eau. Ces dernières peuvent se déplacer dans les interstices. De plus dans les composites, leur déplacement est facilité par les porosités et les défauts de cohésion qui peuvent apparaître aux interfaces fibre-matrice [1].

L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Dans la littérature, on trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogène [1].

Au sein d'un stratifié verre/résine, l'eau peut pénétrer suivant différents mécanismes: diffusion à l'intérieur de la résine (par interaction ou dans le volume libre), diffusion dans les défauts présents dans la matrice (vides, porosités, fissures) ou capillarité le long de l'interface fibre/matrice. Vis à vis des chaînes macromoléculaires d'une résine thermodurcissable la molécule d'eau est petite. Elle a une forte tendance à former des

liaisons hydrogène soit avec ses propres molécules soit avec d'autres groupes polaires. Au niveau chimique, l'absorption d'eau d'une résine sera alors fonction de la polarité de sa structure moléculaire, de son degré de réticulation ou de la présence d'espèces hydrophiles [25]. Par ailleurs, la salinité de l'eau peut modifier la diffusion. Des essais réalisés pour comparer les cinétiques d'absorption en eau douce et en eau de mer ont montré que les essais en eau douce sont plus « agressifs » que ceux réalisés en eau de mer [26]. De même Springer et al. [27] ont, en effet, remarqué que la quantité d'eau absorbée à la saturation diminue lorsque la concentration en NaCl dans l'eau augmente. Cela s'explique par la formation de cluster « constitués de plusieurs molécules d'eau liées entre eux par des liaisons hydrogènes » dans l'eau salée dont le volume spécifique est supérieur à celui de l'eau libre [26-28]. Autrement dit, l'eau distillée est un environnement plus sévère pour le vieillissement des composites à matrices organiques car les molécules d'eau diffusent plus librement [25].

I.3.1.a. Approche structurale

Suivant la polarité des groupements chimiques constituant le polymère, ce dernier sera plus ou moins susceptible d'absorber de l'eau. On peut classer les groupements suivant leur polarité :

- les groupements très peu polaires sont les groupements hydrocarbonés comme -CH-, -CH₂-, -CH₃, les cycles aromatiques,
- les groupements modérément polaires sont : -O-, -O=C-, -O=C-O-, -C≡N,
- les groupements polaires sont ceux susceptibles de créer une liaison hydrogène avec l'eau : -O=C-NH-, -O=C-OH, -OH, -NH-.

Il peut y avoir une coopération de deux groupements hydrophiles pour fixer une molécule d'eau (Fig. I-5).

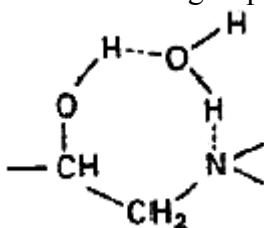


Figure I-5 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires [1].

I.3.1.b. Approche volumétrique

Le « volume libre » est assimilé à la place laissée entre les molécules et non occupée par les vibrations des atomes les constituant [29]. En simplifiant le concept de volume libre, cette

approche évoque la présence possible de molécules d'eau dans les volumes disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau tridimensionnel [1].

I.4.Mécanismes de dégradation

La diffusion de l'eau est à l'origine du vieillissement des matériaux et leur dégradation fait intervenir une grande plage de phénomènes physiques et chimiques [30].

I.4.1. Vieillissement physique

Il est reconnu qu'en dessous de sa température de transition vitreuse T_g , un polymère n'est généralement pas dans un état d'équilibre thermodynamique. En effet, au cours d'un refroidissement, le matériau se fige avec un excès de volume libre et d'enthalpie au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est un phénomène réversible, résulte alors d'une restructuration progressive des molécules dans le polymère vers une configuration plus stable et se traduit par un gain de ductilité ou un gonflement du matériau [31].

Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [1,32]. Les groupes polaires du polymère vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de plastification. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Les propriétés mécaniques (généralement les modules d'Young et de cisaillement), ainsi que l'évolution de la température de transition vitreuse T_g sont les plus étudiées. Dans la plupart des cas, on constate une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ainsi qu'une baisse de T_g . Le phénomène est réversible [1].

La plastification s'accompagne aussi de gonflements, qui dans le cas des composites, conduit à l'apparition de contraintes interfaciales qui peuvent produire des déchaussements de fibres et des délaminages. Ce phénomène est d'autant plus important que la résistance de l'interface est faible [25]. La figure I-6 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère.

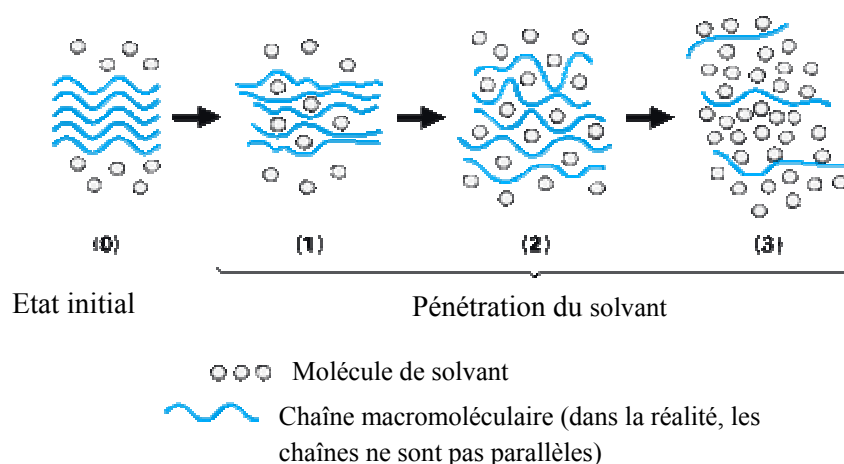


Figure I-6 : Pénétration d'un solvant dans un polymère [1].

I.4.2. Vieillissement chimique

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère : l'hydrolyse [1] (figure. I-7). Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques à long terme est la dégradation de la résine et de l'interface par hydrolyse. L'hydrolyse est activée thermiquement et est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques : ions OH^- , H^+ , métaux de transition, d'où l'influence de la composition du milieu réactionnel dans le vieillissement. Le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une masse supérieure à la masse initiale de l'échantillon même après séchage [1].

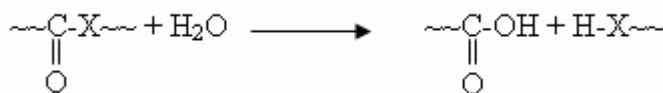


Figure I-7 : Réaction d'hydrolyse [33].

Où : $\text{X} = -\text{O}-$ (polyesters, époxy durcis par anhydrides) ; $-\text{NH}-$ (polyamides, polyuréthanes) etc.

Il peut y avoir aussi des coupures de chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvant libres dans le réseau et pouvant diffuser vers le milieu extérieur (Figure I-8) [1]. On parle dans ce cas de lessivage. Il se crée alors un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Ce

lessivage peut être mis en évidence directement par gravimétrie en absorption de solvant (augmentation puis diminution de la masse globale de l'échantillon).

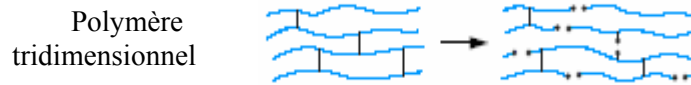


Figure I-8 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires [1].

Le phénomène d'osmose qui a préoccupé la construction navale de plaisance dans les années 1980 est une illustration du phénomène d'hydrolyse. Vis à vis de l'extérieur, le gel-coat forme une membrane semi-perméable qui va permettre le passage de l'eau au niveau de la matrice. Les produits d'hydrolyse formés s'accumulent dans les défauts de structure et entre les nœuds de réticulation de la matrice. Au niveau de ces sites privilégiés, les molécules solubles emprisonnées se retrouvent alors sous pression osmotique ce qui conduit au final à la formation de cloques [34]. Le processus d'osmose peut être illustré par le modèle schématique, figure I-9

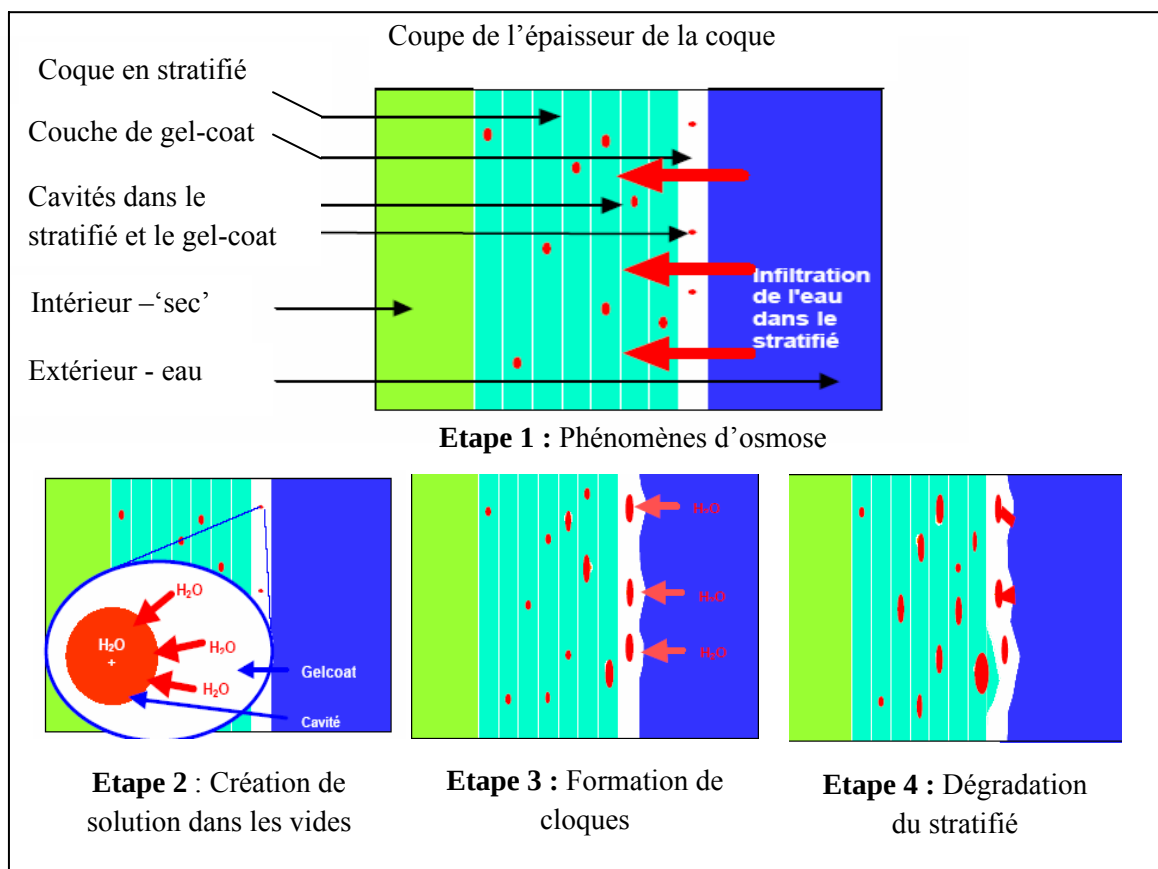


Figure I-9 : Modèle schématique du processus d'osmose [35]

Par ailleurs, dans le cas d'une résine thermodurcissable, la masse molaire peut affecter significativement sa vitesse d'hydrolyse. Pour une même composition chimique et des conditions de mise en œuvre identiques, Mortaigne [36] a montré que la vitesse d'hydrolyse d'un stratifié verre/polyester dépend de la masse molaire en nombre M_n de la résine. Plus la masse molaire est faible et plus la vitesse d'hydrolyse du composite est élevée (Figure I-10).

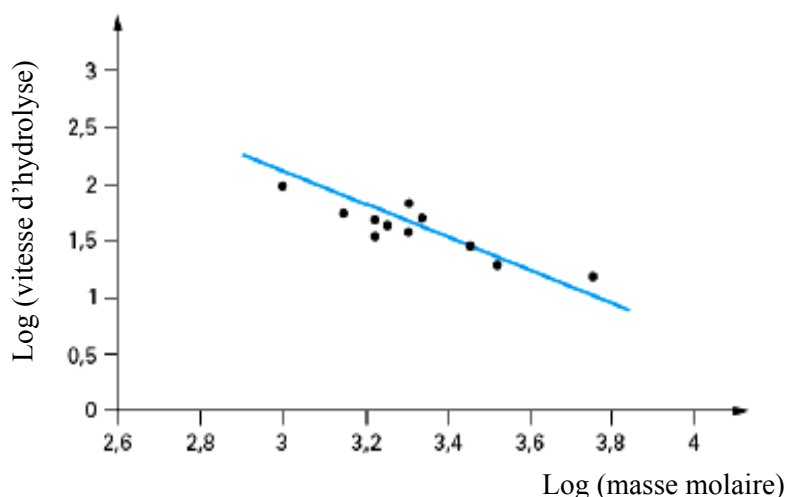


Figure 1-10 : Influence de la masse molaire en nombre M_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre [36].

En utilisant un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, M. Hakkarainen et al [37] ont réussi à prédire les propriétés à long terme de composites en polyester renforcés de fibres de verre ayant subi un vieillissement accéléré par une exposition à une atmosphère humide (80% d'humidité relative) et chaude (température de 40°C et 60°C). Ils ont identifié plusieurs molécules de faible poids moléculaire dans le matériau vieilli.

L'autre point important est la dégradation de la liaison fibre/matrice. L'interface, siège du transfert des charges de la matrice aux renforts, est en effet un maillon essentiel dans le processus d'endommagement des composites. Son hydrolyse favorise la propagation des fissures et l'apparition de délaminages [34].

I.4.3. Dégradation de l'interface fibre-matrice

Des résultats d'étude des effets de l'eau sur l'adhésion entre les fibres et la matrice ont été rapportés par Lebel [38]. La résistance au cisaillement de l'interface fibre-matrice est réduite à une valeur presque nulle en 400 heures lors d'une exposition à de l'eau à une

température de 75°C, alors qu'une exposition à de l'eau à 60°C ne provoque qu'une diminution de 40 à 50% après 13000 heures d'immersion, et à 22°C, la perte de résistance n'est que de 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 1-11 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.

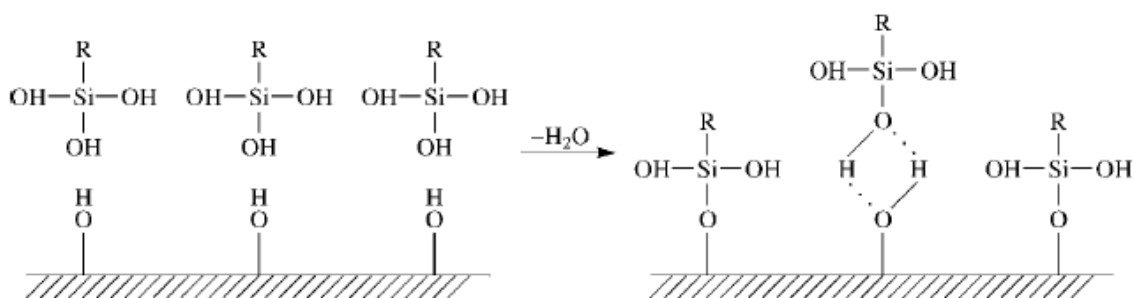


Figure I-11 : réaction chimique en présence de l'agent de couplage [39].

I.4.4. Dégradation des fibres

Le mode de dégradation du verre, en milieu humide, dépend de sa composition chimique. Dans le cas des verres alcalins, on observe le phénomène de lixiviation du verre. Il s'agit de l'extraction des ions alcalins superficiels (Na, Al, B, Ca, etc.) et leur remplacement par des protons. La consommation des protons entraîne l'augmentation progressive du caractère basique du milieu. La lixiviation des ions peut, pour les fibres de verre, conduire à la formation de microfissures, ce qui diminue la résistance mécanique de la fibre. Pour des verres très alcalins, l'altération du verre est généralisée et rapide. Dans le cas inverse, la dégradation est plus lente et localisée aux endroits où les ions ont été lixiviés [40].

I.5. Evolution des propriétés en flexion

Les variations des propriétés de flexion suite à un à un vieillissement en milieu marin ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [25, 38, 41-42]. Perrot [25] a effectué des essais de flexion 3 points sur quatre types de résines renforcées. Après 9 mois de vieillissement en eau de mer à trois températures différentes 20°C, 40°C et 60°C. Il a observé une baisse de contrainte apparente de rupture pour les échantillons vieillis à 20°C : 12% à 22% selon le type de résine. A 40°C, la baisse est comprise entre 24% et 29% et elle

se situe entre 47% et 60% pour 60°C. Pour les trois températures (figure I-12), il a constaté que l'essentiel de la chute de la contrainte de rupture se produit durant les deux premiers mois de vieillissement.

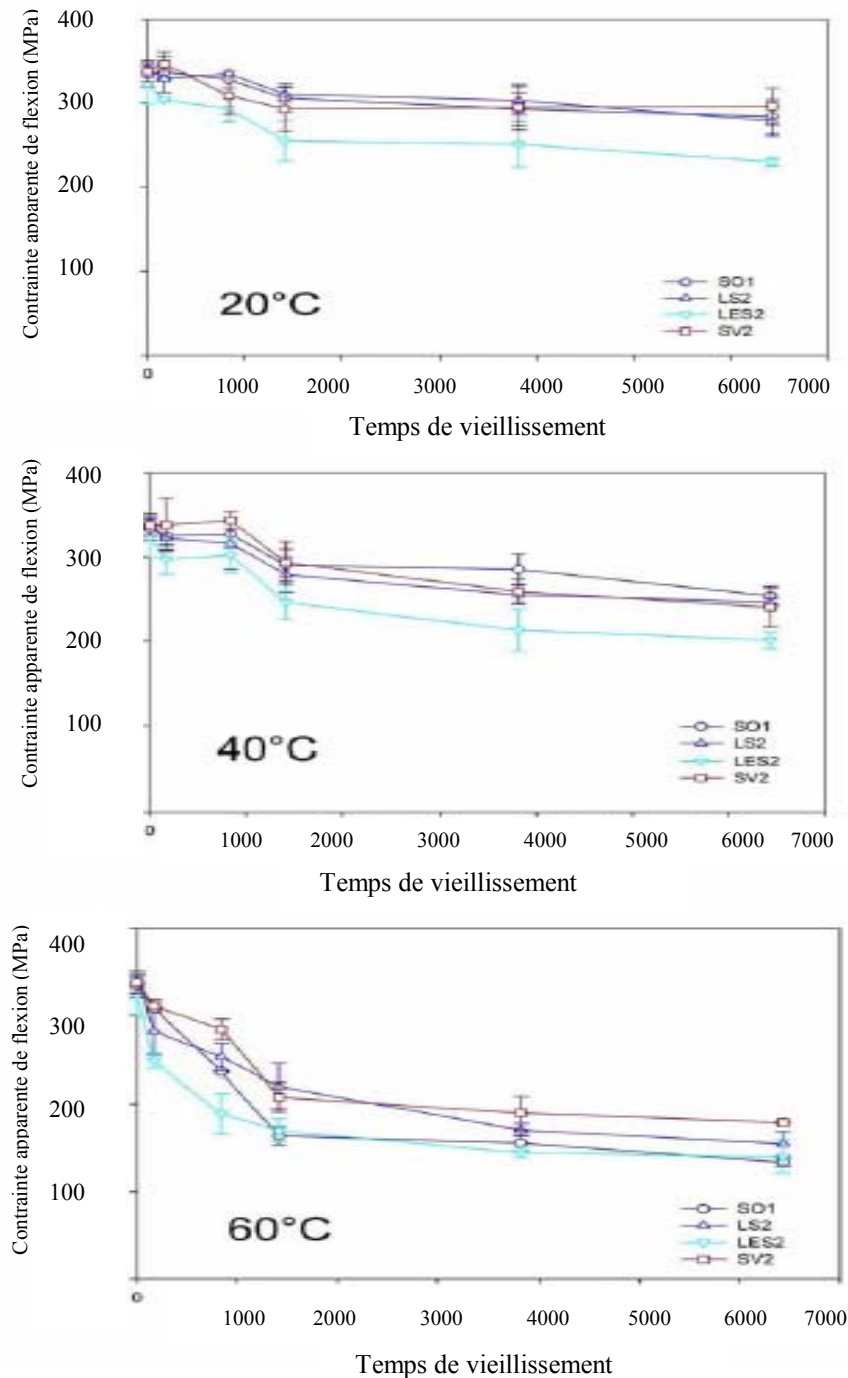


Figure I-12 : Evolution de la contrainte apparente de rupture en flexion des stratifiés en fonction de la température d'immersion [25].

I.6. Evolution des propriétés après séchage

Lebel [38] a rapporté que le séchage des composites vieillis par immersion peut engendrer la récupération en partie de certaines caractéristiques. L'auteur, en effectuant un séchage de 1500heures à 65°C de composites verre/ polyester recouverts de gelcoat vieillis en immersion dans de l'eau douce à 65°C pendant 1500heures, a constaté que les composites ont pu retrouver une bonne partie de la résistance de l'interface fibre–matrice et une partie des propriétés en flexion. De plus, il a enregistré une augmentation de température de transition vitreuse (T_g).

I.7. Corrélation entre vieillissement naturel et accéléré

Afin de s'assurer de la résistance au vieillissement des composites, de nombreux travaux ont été réalisés [43-50]. Gutierrez et al [51] ont entrepris des essais de vieillissement naturel (21 ans) sur des résines polyesters et époxy avec différents types de renforts. Ces essais permettent de décrire dignement le comportement du matériau, mais une durée aussi longue reste l'inconvénient majeur. C'est pourquoi des essais de vieillissement accélérés furent menés en parallèle dans différents environnements (eau bouillante, eau de mer naturelle et synthétique et en eau douce) à des températures variant de 20°C à 70°C pour des durées allant de 4 heures jusqu'à 8000 heures. Pour le polyester, ils ont observé une symétrie très nette entre vieillissement naturel et accéléré. Ainsi, ils ont constaté que 1000 heures de vieillissement accéléré provoquent la même dégradation que 15 ans en conditions naturelles (figure I-13).

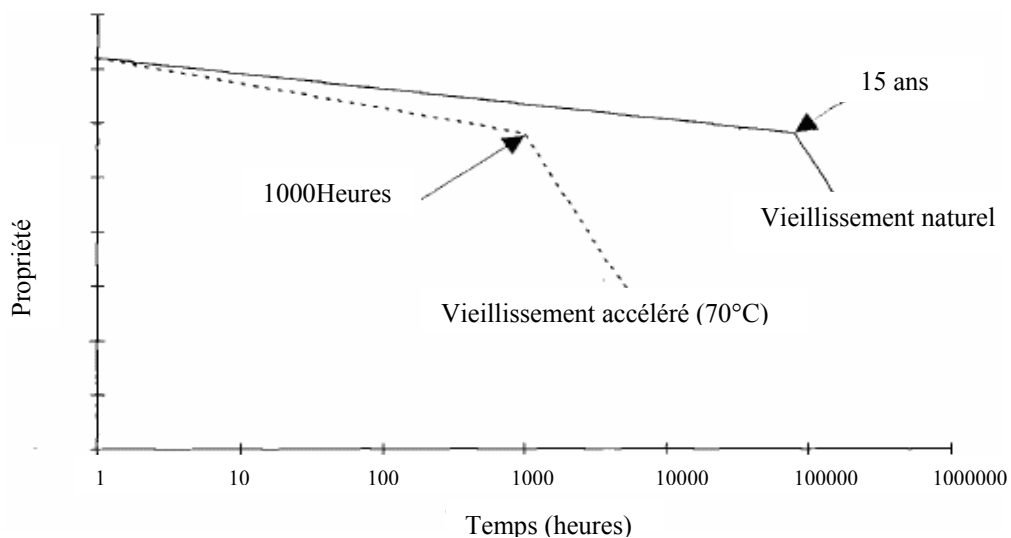


Figure I-13 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithmique » [51]

De même, ils ont noté que, quelque soit le type de vieillissement, on obtient toujours le même type de courbes.

Même si les facteurs de corrélation entre vieillissement naturel et accéléré ne sont pas toujours connus puisqu'ils diffèrent suivant la nature des matériaux, les essais de vieillissement accéléré permettent de sélectionner ou valider plus rapidement un matériau [52].

I.8. Conclusion

Au vu de la recherche bibliographique détaillée ci-dessus, il apparaît clairement que peu de travaux consacrés à l'étude de vieillissement hygrothermique ont été réalisées pour les composites verre/polyester, matériaux connaissant un grand essor au niveau de notre pays. C'est pourquoi, nous avons choisi, pour la présente étude, un composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre.

Chapitre II :

Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

II.1. Introduction

Il faut rappeler que le matériau utilisé dans la présente étude est un stratifié en verre/polyester insaturé de séquence [mat300/mat450/mat600/2[mat600/roving500/mat600]] recommandée par les experts maritimes pour la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance. Ce chapitre est constitué de trois parties : une première partie présente le matériau de l'étude et son mode d'élaboration, une deuxième partie expose le mode de vieillissement artificiel appliqué dans cette étude. Quant à la troisième partie, elle expose les techniques expérimentales de caractérisation utilisées avant et après vieillissement telles que les essais mécaniques et les techniques d'analyse physicochimiques.

II.2. Présentation des matériaux

II.2.1. Constituants

La résine polyester insaturée utilisée est une (RESIMER 55 E-1323 d'EUROMERE) à base d'acide orthophtalique. Quant au gelcoat, c'est un (EUROGEL GCP) chargé en pigments blancs, il s'agit d'une résine polyester à base d'acide isophtalique. Ces résines sont catalysées à l'aide d'une solution de peroxyde, nommée PMEC 50. Il s'agit d'une solution à 50 % par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphthalate 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).

Tableau II-1 : Caractéristiques de la résine RESIMER 55 E-1323

Caractéristiques avant ajout de catalyseur		Caractéristiques après ajout de catalyseur	
Densité	1,11	Retrait en volume	6,5%
Teneur en styrène	32%	Dureté Barcol	40-50
Viscosité à 28°C	500 cPo environ	Résistance de rupture de flexion	90MPa
Indice thixotropie	1,8 à 2	Module d'élasticité en flexion	3,1GPa
Couleur	Bleu	Température de fléchissement sous charge	75°C

Tableau II-2 : Caractéristiques du Gel-coat EUROGEL GCP

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

Tableau II-3 : Caractéristiques du catalyseur PMEC 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

Les renforts utilisés sont en fibres de verre E 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 courtes réparties aléatoirement et de masse surfacique 300 g/m², 450 g/m² et 600 g/m². Quant au roving, c'est un Taffetas de masse surfacique 500 g/m². Les fiches techniques de ces différents renforts sont présentées en annexe B.

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	50	0,6

II.2.2. Elaboration des matériaux

II.2.2.1. Résine seule

L'élaboration des éprouvettes en résine a été faite à température ambiante en introduisant dans la résine 2% de PMEC 50 conformément aux indications des fiches techniques du

fournisseur. La transformation de la résine est effectuée par coulée dans des moules en silicone conçus selon les dimensions requises par les normes ISO 527 pour la traction (figure II-1a), NF T 51-001 pour la flexion (figure II-1b) et entre deux plaques pour l'élaboration des films. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et subissent par la suite une postcuisson à 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [25] qui 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.

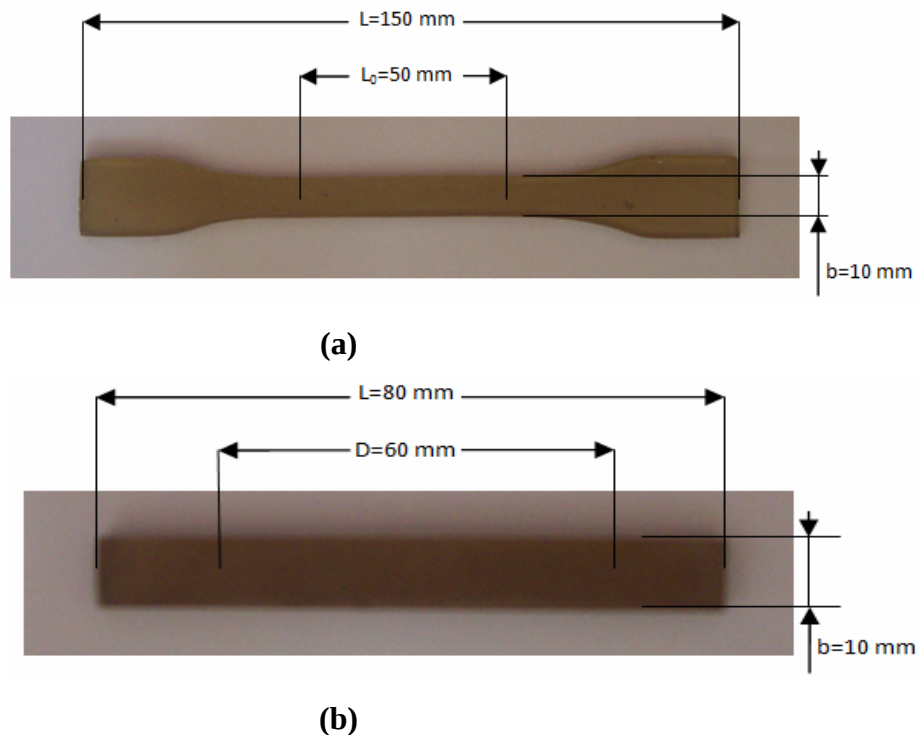


Figure II-1 : Eprouvettes d'essais en résine seule, **(a)** éprouvette de traction avec $h=3\text{mm}$, **(b)** éprouvette de flexion avec $h=4\text{mm}$.

II.2.2.2. Composite

Nous avons élaboré des plaques en composite verre /polyester gelcoatées de dimensions $(400 \times 400 \times (9,70 \pm 0,36)) \text{ mm}^3$ par le procédé moulage au contact qui consiste à appliquer une couche de gel-coat d'épaisseur $(0,28 \pm 0,05) \text{ mm}$ sur une plaque lisse et rigide à l'aide d'un pistolet, puis d'empiler les différentes couches imbibées de résine et les compactées manuellement à l'aide d'un rouleau débulleur jusqu'à obtention de la séquence désirée. En général, le taux de fibre est de 30% dans un pli mat et de 45% dans un roving. Quant au taux du PMEC, il est de 2% aussi bien pour la résine que pour le gel-coat. Après

conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les plaques sont démoulées et subissent par la suite une postcuisson à température ambiante pendant 2 mois.

Les éprouvettes sont préparées selon les normes ISO 527 pour la traction (figure II-2a) et NF T 51-001 pour la flexion (figure II-2b). Elles sont découpées des plaques suscitées 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.

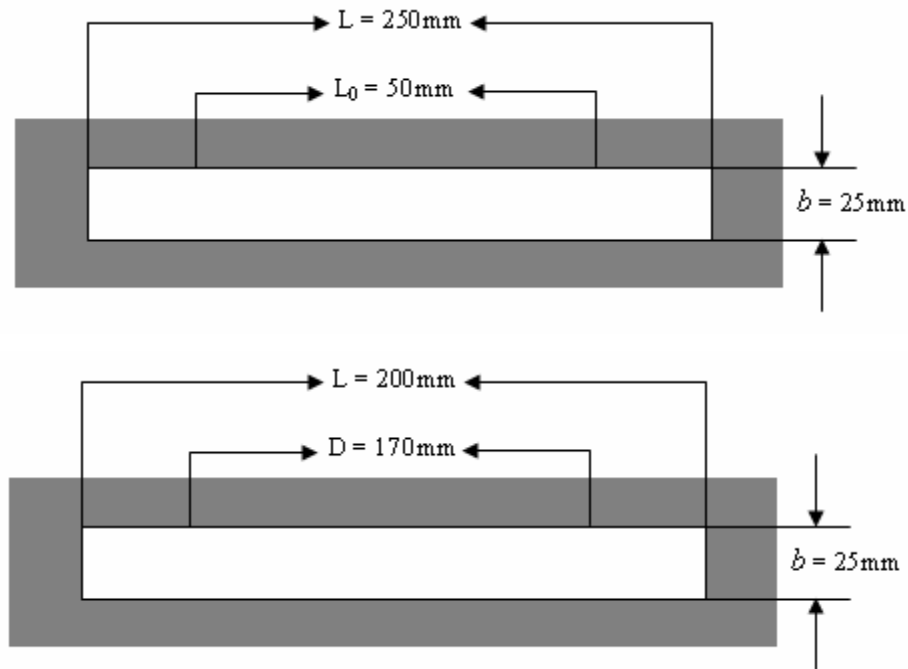


Figure II-2 : Eprouvettes d'essais en matériau composite, **(a)** éprouvette de traction avec $h=10\text{mm}$, **(b)** éprouvette de flexion avec $h=10\text{mm}$.

II.3. Conditions de vieillissement

Pour reproduire des conditions de vieillissement proches de celles rencontrées en utilisation réelle, un vieillissement accéléré a été réalisé au matériau afin d'évaluer son comportement sous un environnement marin.

Le mode de vieillissement que nous avons appliqué est basé sur les travaux réalisés et rapportés par les références [25] et [38]. Nous avons procédé par immersion des éprouvettes dans de l'eau de mer à température ambiante, 40°C et 60°C . Nous n'avons pas considéré des températures plus élevées car, en général à partir de 70°C des dégradations structurales peuvent avoir lieu dans ce type de résine [38].

Dans les conditions d'utilisation réelles, la diffusion de l'eau dans le matériau ne s'effectue qu'à travers le gel-coat. C'est pourquoi les faces latérales des éprouvettes ont été enduites d'une couche de paraffine pour les cas de vieillissement à la température ambiante

et à 40°C. Par contre, pour le cas de vieillissement à 60°C, ces surfaces latérales ont été recouvertes par un adhésif thermoplastique puisque la paraffine utilisée possède une température de fusion de 54°C. Cependant, et après trois jours de vieillissement seulement, l'adhésif s'est défait par dilatation sous l'effet de la température et nous n'avons pas pu nous procurer un adhésif qui adhère mieux au composite sans modifier sa structure chimique. Pour remédier à ce problème, nous avons introduit un facteur de correction dans le calcul des paramètres de diffusion pour corriger les effets de bords sur la cinétique de diffusion dans le cas des éprouvettes de résine seule et de composite vieilles à 60°C.

Le vieillissement accéléré a été réalisé dans des chambres climatiques de type BINDER.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Caractérisation préliminaire de la résine

II.4.1.1. Analyse rhéologique

II.4.1.1.a. Mesure de la viscosité

Le viscosimètre utilisé dans ce travail est de marque Brookfield modèle DV-III. 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. L'appareil permet de mesurer la viscosité d'un fluide à diverses vitesses de cisaillement, tout en affichant la température et le couple appliqué.

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.

II.4.1.1.b. 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 [53] 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 bêcher 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.

Ces essais ont été réalisés pour l'ensemble des conditions de températures et de concentrations en catalyseurs choisies dans le cadre de la présente étude.

II.4.1.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Des analyses infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type ThermoNicolet, série Nexus. 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.

Ces spectres sont réalisés en transmission sur une gamme de nombres d'ondes comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Pour déterminer la nature chimique de la résine RESIMER 55 E-1323, 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 transformations chimiques produites lors de la réticulation de la résine et les effets du vieillissement sous un environnement marin sur la structure chimique de la résine, des films en résine RESIMER 55 E-1323 sont élaborés par compression entre deux plaques en verre. Après conditionnement, les films ont été immergés dans l'eau de

mer à température ambiante, à 40°C et à 60°C pendant deux mois. Le spectre infrarouge a été fait avant et après immersion. Les films sont analysés en absorbance avec la résolution citée précédemment.

II.4.2. Caractérisation physique du matériau composite

Pour cette étude, la caractérisation physique du composite consiste en la détermination du taux de fibres et de la porosité.

➤ Taux de fibres

D'après la Norme NF T-102 et ISO 1172, le taux de fibres est déterminé après calcination du composite pendant 30 minutes dans un four à 625°C. Le four de calcination utilisé est de marque CARBOLITE. 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 (2.1) :

$$m_f = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} * 100 \quad (2.1)$$

➤ Le taux de porosité

Le taux de porosité exprimé en pourcentage volumique est donné par une mesure de densité et du taux de fibres sur un même échantillon. Il est calculé par la relation (2.2) :

$$V_0 = (1 - V_f - V_r) * 100 \quad (2.2)$$

Avec :

$$V_f = \frac{d_c}{d_f} \cdot \frac{m_f}{100} \quad (2.3) \text{ Taux volumique de fibres.}$$

$$V_r = \frac{d_c}{d_r} \cdot \left(\frac{100 - m_f}{100} \right) \quad (2.4) \text{ Taux volumique de résine.}$$

Où d_r , d_c et d_f sont respectivement les densités de la résine, du composite et des fibres.

II.5. Caractérisation mécanique

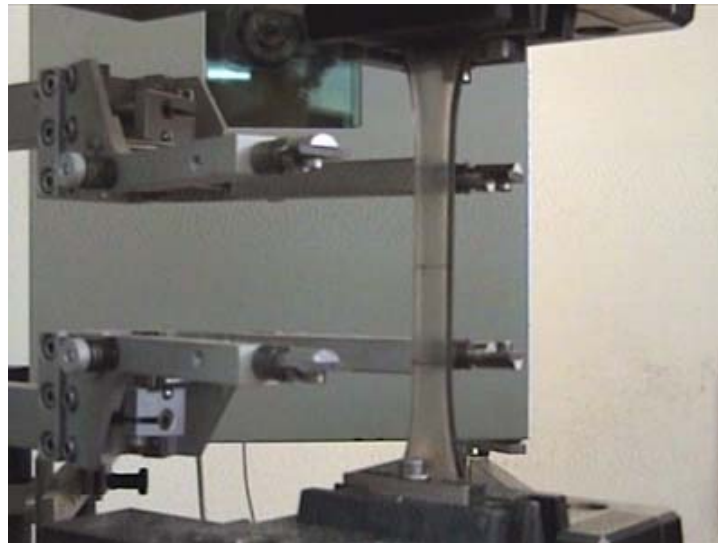
II.5.1. Essais de traction

Les essais de traction sont effectués sur une machine Zwick/Roell Z050, 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 et les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre placé sur la partie calibrée de l'éprouvette (figureII-5)).



(a)



(b)

Figure II-3 : Mise en place de l'éprouvette de traction avec extensomètre **(a)** Matériau composite, **(b)** Résine seule.

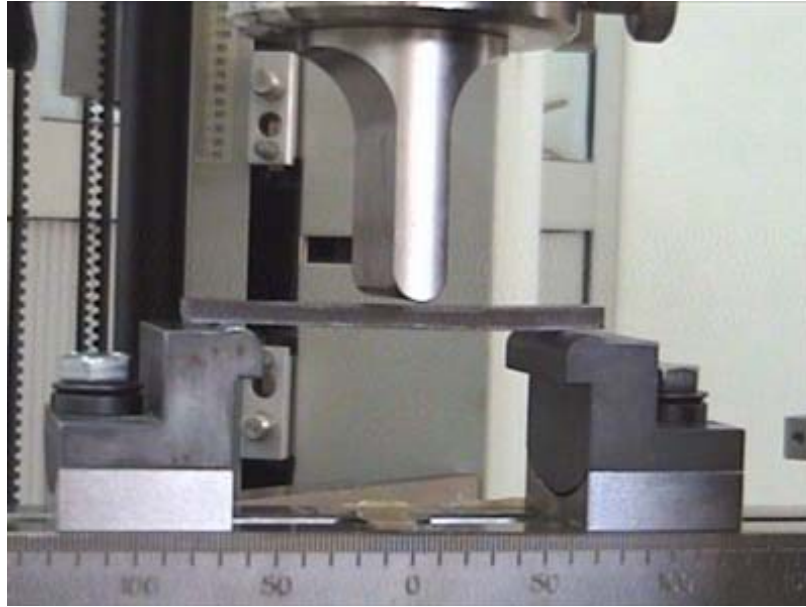
Les dimensions des éprouvettes sont mesurées avant l'essai et introduites dans le programme de mise en marche. Le logiciel de commande de la machine permet d'accéder directement au module de Young, à la contrainte maximale et à la déformation à la rupture. Une série de cinq éprouvettes est requise aussi bien pour la résine que pour le composite.

II.5.2. Essai de flexion trois points

La flexion a été sélectionnée parce qu'en pratique ces composites étudiés sont sollicités, surtout, en flexion. Les essais de flexion sont menés sur la même machine que celle utilisée en traction en changeant seulement le dispositif du montage d'essai (figure II-6). 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, température d'essai et vitesse de charge) que les essais de traction et testées en mettant la panne centrale sur la face gelcoatée.



(a)



(b)

Figure II-4 : Mise en place de l'éprouvette de flexion **(a)** Matériau composite, **(b)** Résine seule.

II.6. Suivi gravimétrique

L'une des méthodes les plus utilisées pour suivre l'absorption d'eau dans un matériau est la gravimétrie. Cette dernière consiste à suivre l'évolution de la masse des échantillons vieillis en fonction du temps.

Les échantillons sont, tout d'abord, marqués, pesés, puis immergés dans les bacs d'eau de mer pour vieillir à la température voulue. Les échantillons sont sortis des bacs de vieillissement, essuyés par un chiffon doux en surface, puis pesés en utilisant une balance de type Precisa (XT 220A) qui permet une précision de mesure de 0,1 mg, avant d'être remis dans les chambres climatiques. Cette opération est faite d'une manière régulière, tous les Dimanches et les mercredis. En se référant à la masse initiale de chaque échantillon, la valeur de la prise en masse (en % par rapport à la masse initiale) au cours du vieillissement est calculée comme suit :

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.5)$$

Où :

m_0 : Masse initiale de l'échantillon.

m_t : Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement.

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

II.7. Conclusion

Une étude de vieillissement accéléré impose de travailler sous des conditions de sollicitation plus endommageantes qu'en milieu réel. En se basant sur la littérature et les conditions réelles d'utilisation, nous avons choisi de faire vieillir le matériau de la présente étude en eau de mer à trois températures différentes. Une température de 60°C a été choisie pour accélérer le phénomène de vieillissement sans altérer le matériau et les deux autres températures permettent d'obtenir des résultats plus proches de ceux potentiellement rencontrés dans les conditions réelles d'utilisation.

Les techniques de caractérisation citées dans ce chapitre vont permettre de mieux connaître le matériau à son état initial et nous servir à établir des comparaisons après vieillissement.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différents essais expérimentaux réalisés dans le cadre de la présente étude : phénomène de vieillissement de la résine polyester et du composite verre/polyester par l'effet de température et dans un environnement marin. Nous commençons tout d'abord par donner les résultats des essais préliminaires de la résine seule (analyse rhéologique et chimique) et du composite (taux de fibres) non vieillis. Nous présentons, ensuite, les résultats en rapport avec le vieillissement, à savoir, les résultats de gravimétrie ainsi que ceux des différentes caractérisations (chimique et mécanique).

III.2. Caractérisation préliminaire de la résine

III.2.1. Analyses rhéologiques

III.2.1.1. Résultat de la réactivité

L'ajout du peroxyde P MEC à la résine préaccélérée, 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-1.

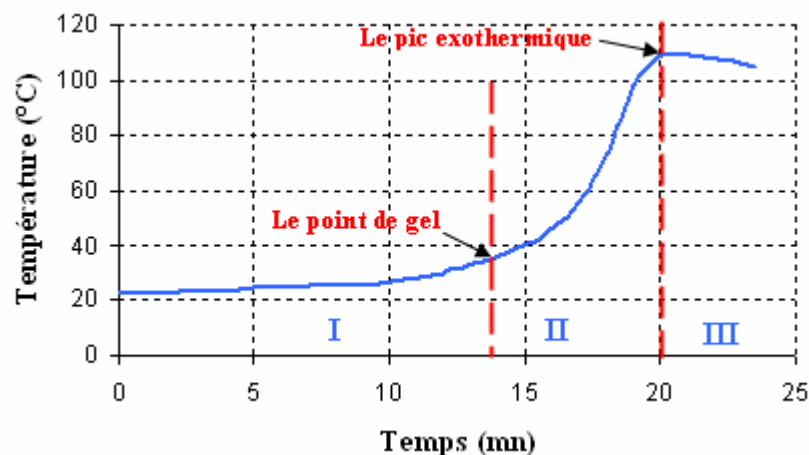


Figure III-1 : Réactivité d'un polyester insaturé élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur.

Le thermogramme résultant du test de réactivité peut être subdivisé en trois zones : La zone I traduit la phase d'induction et la détermination de la fin de cette phase est primordiale car elle correspond à la mise en œuvre du matériau et son débullage. Dans notre cas, le point d'inflexion qui est le point de gel ((13,45±0,20) minutes) est déterminé sur la base des travaux d'Adami [53] qui fait correspondre ce point à une température de 36°C. S'en suit la zone II qui 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 à trois tests de réactivité reproductif à $(109,5 \pm 0,7)$ °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 poursuivie jusqu'à retour à température ambiante.

III.2.1.2. Détermination de la viscosité

Les viscosités moyennes demandées pour le procédé moulage au contact sont en général comprises entre 10 Poises et 5 Poises [54]. En fait, ces limites (10 Poises et 5 Poises) correspondent, respectivement, à la difficulté d'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 ($\approx 21^\circ\text{C}$) pour une vitesse de rotation de 50 tours/min est de $(6,61 \pm 0,11)$ Poises (valeur moyenne de trois essais). Cette valeur de la viscosité nous convient bien puisque elle est dans l'intervalle des viscosités requises pour notre procédé d'élaboration.

III.2.1.3. Spectre FT-IR de la résine à l'état liquide

Le spectre FT-IR de la résine à l'état liquide est illustré par la figure II-3. Pour l'interprétation des différentes bandes de ce spectre, nous avons utilisé les tables de spectres infrarouges en s'inspirant, aussi, de l'étude effectuée par Belloul [54] sur le même matériau.

Nous observons des bandes entre 3080 cm^{-1} et 3030 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des C-H aromatiques, et des bandes d'absorption entre 1650 cm^{-1} à 1450 cm^{-1} indiquant la présence du cycle aromatique.

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée à 1728 cm^{-1} et la liaison C-O correspondante est détectée à 1240 cm^{-1} . Quant à la série des bandes entre 1050 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , elle correspond aux déformations symétriques de C-O-C. La bande d'absorption située à 982 cm^{-1} correspond à l'élongation C=C du polyester, alors que celle du styrène se retrouve à 914 cm^{-1} .

Les bandes de vibration caractéristiques de la fonction alcool sont détectées entre 3600 et 3200 cm^{-1} et celles propres à la fonction acide sont observées entre 3200 et 2500 cm^{-1} .

Il faut noter que, dans la limite de détection de la technique, les principales bandes du spectre du produit correspondent bien aux fonctions attendues.

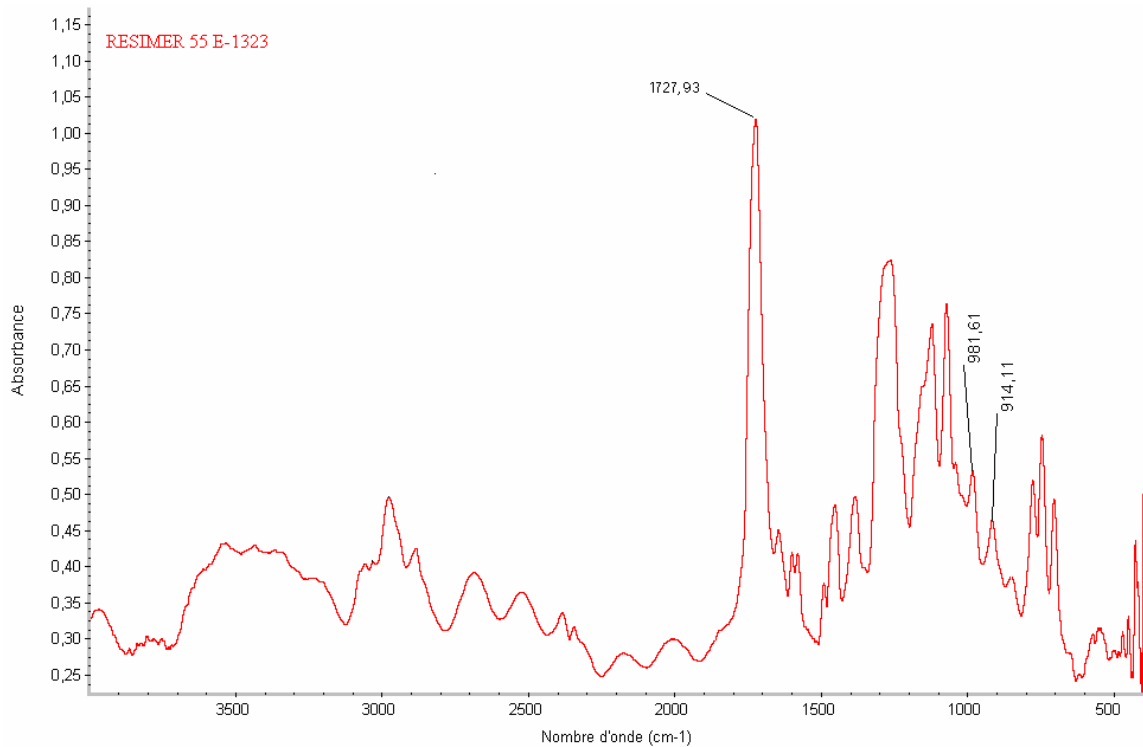


Figure III-2 : Spectre d'absorption IR de la résine RESIMER 55 E-1323 à l'état liquide.

NB Des essais de diffraction en Rayons X effectués par Belloul [54] pour le même matériau ont permis d'identifier la nature des charges ajoutées au moment de la fabrication. Il s'agit du cobalt à 0,06% et du silicium à 0,687%, en plus de traces d'autres éléments chimiques tels que le sodium, le magnésium, le calcium et l'aluminium. La connaissance de la présence des charges dans notre résine est leur type est importante car il est établi qu'une exposition à un vieillissement en immersion dans un solvant conduit à la dissolution de ces charges, ce qui peut donner lieu à une perte de masse du matériau [38].

III.2.1.4. Spectre FT-IR de la résine réticulée

L'analyse de la réticulation se fait par comparaison du spectre de la résine à l'état liquide et celui des films de résine (déjà réticulé). A titre d'explication, nous présentons et discutons l'exemple illustré par la figure III-3.

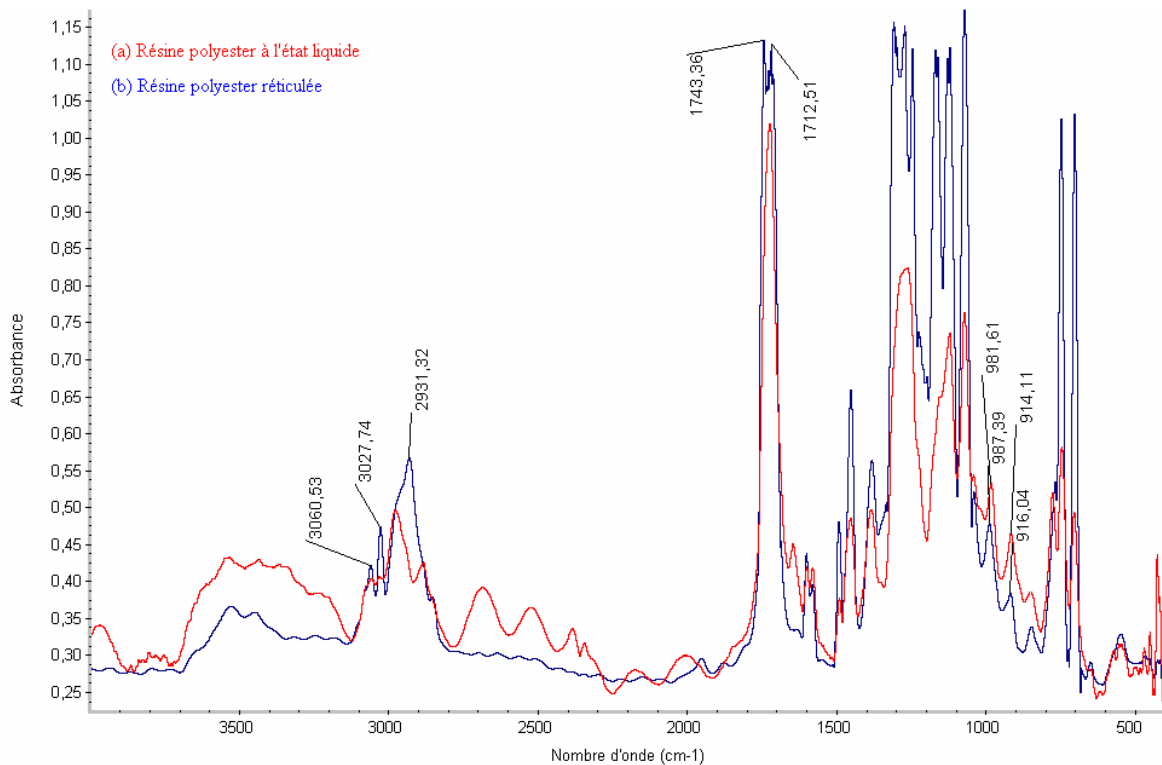


Figure III-3 : Comparaison des spectres infrarouge : **(a)** résine liquide, **(b)** film élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur.

En sachant que l'intensité des pics est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant, nous avons pu déduire que la conversion en doublets styrène et polyester n'a pas eu lieu en totalité dans le cas du matériau de la présente étude. Nous constatons bien que les intensités se trouvant à 916 cm^{-1} et à 987 cm^{-1} , correspondant aux doublets styrène et polyester sur le spectre (a) diminuent sur le spectre (b) sans s'annuler. Cela signifie que le taux de réticulation s'est bien amélioré par l'augmentation en température de post-cuisson mais la conversion n'est pas totale. Ceci est bien conforme aux résultats rapportés par la littérature.

III.3. Caractérisation du matériau composite

III.3.1. Résultats du test de calcination

Le taux de porosité et sa distribution dans le composite dépendent de nombreux facteurs tels que, le type de résine, le taux et l'orientation du renfort et les paramètres technologiques liés aux procédés de fabrication. Smith [55] a indiqué que le taux de porosité dans les composites pour les structures marines est généralement au-dessous de 5%.

Les résultats obtenus pour cette étude en tenant en compte des différentes densités rapportées par Belloul [54] sont résumés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Résultats du test de calcination

d_r	d_c	d_f	m_f	V_f	V_r	V_0
1,2	1,4	2,5	34,7 %	19,4 %	76,2 %	4 %

Le taux de porosité trouvé conforme avec celui indiqué par Smith [55] pour les structures marines.

III.4. Résultats des essais de Gravimétrie

La cinétique d'absorption a été établie en utilisant des essais de gravimétrie qui ont permis de donner l'évolution de la prise en masse des échantillons en fonction du temps de vieillissement. Il faut rappeler que les échantillons en résine seule et renforcée ont subi un vieillissement en eau de mer à trois températures différentes (température ambiante, 40°C et 60°C) pendant une durée de 2 mois.

Rappelons que la prise en masse M_t en (%) est donnée par l'équation (3.1)

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Où :

m_0 : Masse initiale de l'échantillon.

m_t : Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement.

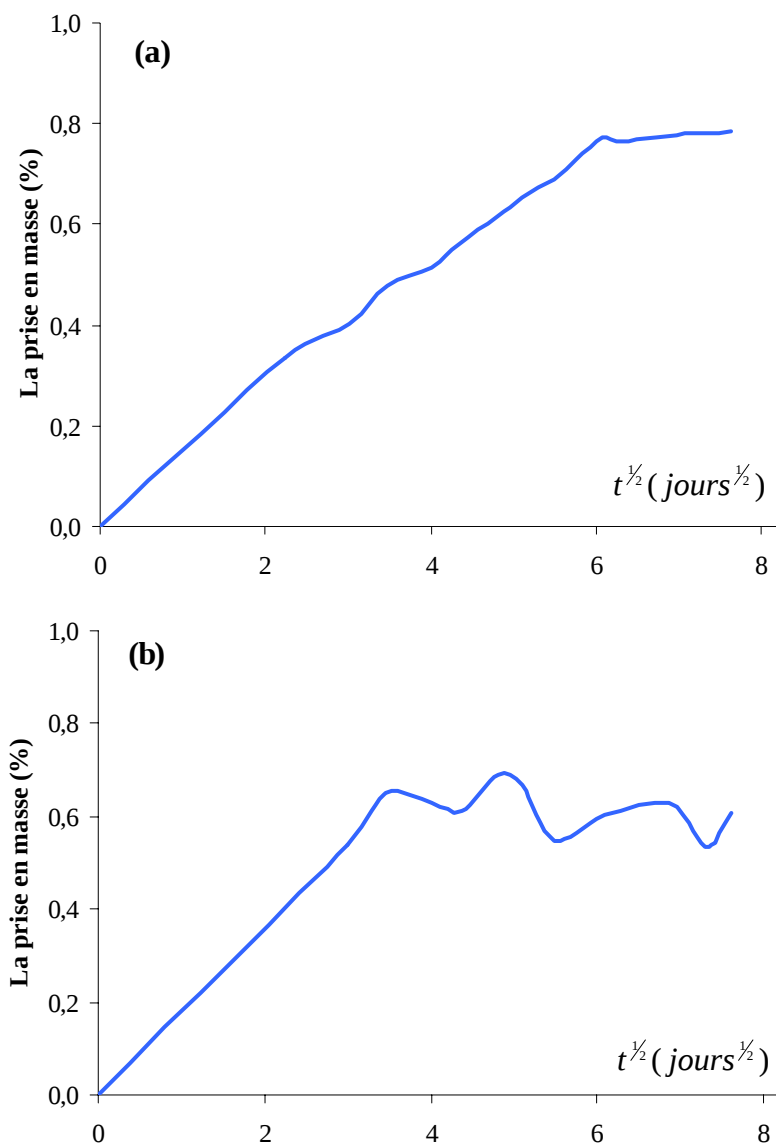
M_t : Prise en masse au temps t (en %.)

III.4.1. Résine seule

Les résultats de la cinétique d'absorption pour la résine seule sont illustrés par les diagrammes de la figure III-4. Cette figure montre que pour des temps courts, la cinétique de diffusion est Fickienne pour les trois environnements de vieillissement. On remarque qu'après l'augmentation quasi linéaire de départ, la prise en masse connaît un ralentissement « pseudo-palier de saturation ». On remarque, aussi, qu'à température ambiante, la diffusion est lente et le pseudo-palier de saturation n'est atteint qu'après 51 jours de vieillissement. Pour des temps de vieillissement plus longs, la diffusion connaît

une non linéarité et devient non Fickienne en particulier pour les températures de 40°C et 60°C. Selon la littérature, cette déviation de la diffusion traduit des phénomènes de perte en masse et de reprise d'absorption. La perte en masse serait due à une dissolution du styrène et d'autres éléments présents dans la résine ou à des coupures de chaînes après hydrolyse de la résine [17, 38].

Lebel [38] dans son étude de vieillissement sur un composite en verre/ polyester a rapporté que la dégradation d'une résine polyester produit généralement une solution acide. Cet acide, en diffusant à l'intérieur du matériau, augmente son hydrophilie et favorise les phénomènes de reprise d'absorption.



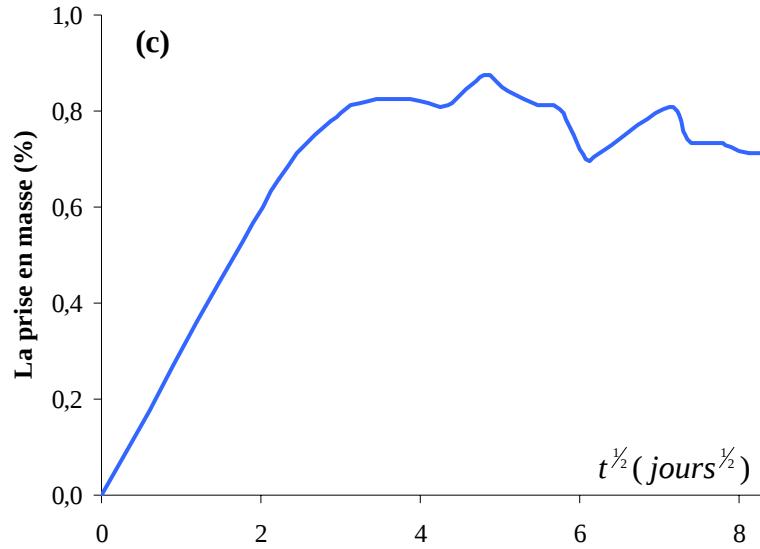
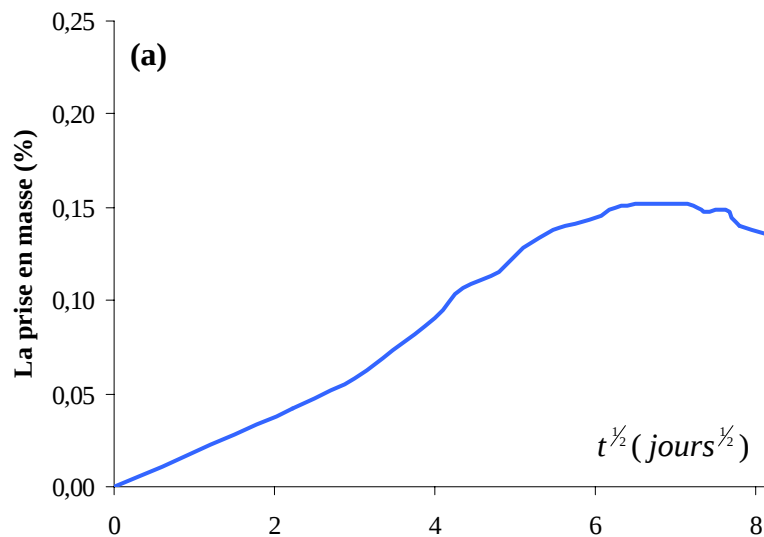


Figure III-4 : Cinétique d'absorption de la résine seule en immersion dans l'eau de mer à différentes températures : **(a)** à température ambiante, **(b)** à 40°C et **(c)** à 60°C.

III.4.2. Matériau composite

Les courbes de prise en masse du matériau composite sont illustrées par les diagrammes de la figure III-5.



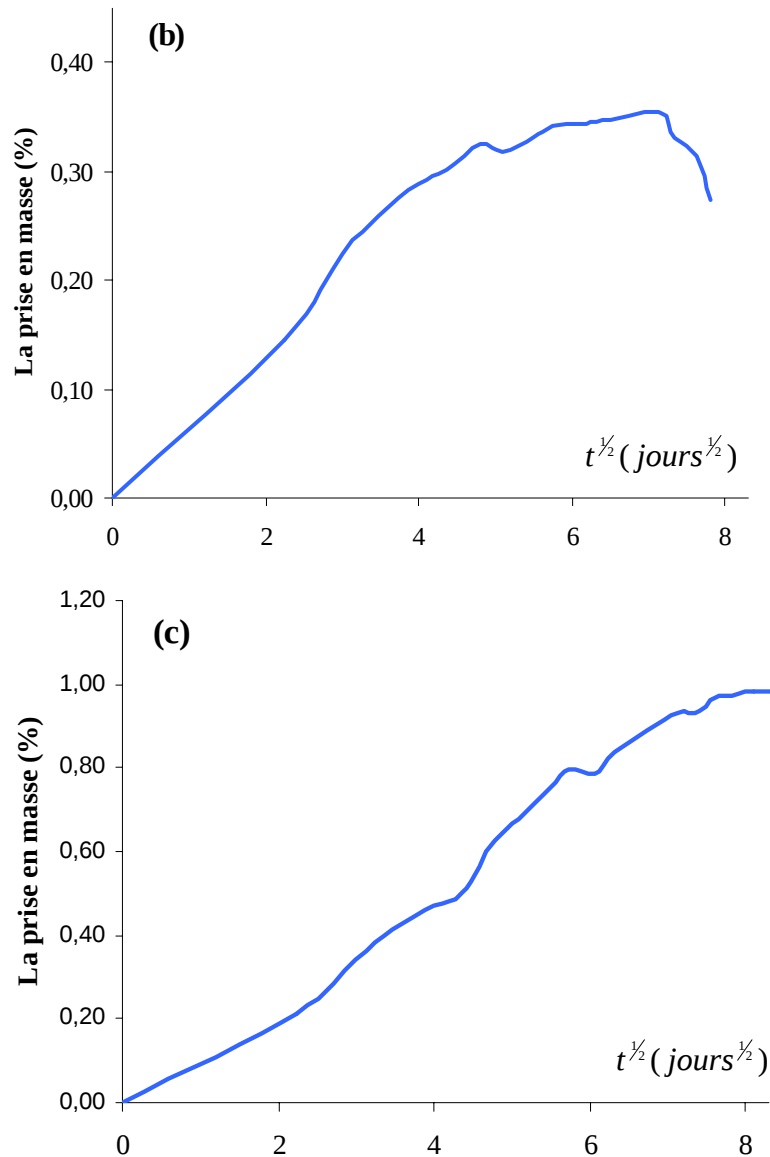


Figure III-5 : Cinétique d'absorption du composite en immersion dans l'eau de mer à différentes températures : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C.

De même que pour la résine seule, pour les premiers temps de vieillissement, la diffusion est caractérisée par une absorption de type Fickien, figure III-5. Par contre, avec l'augmentation du temps de vieillissement, les diagrammes de la figure III-5 traduisent des phénomènes de reprise d'absorption, plus intenses au départ, ralentis par la suite et connaissant même des pertes pour des temps très longs, pour les cas d'immersion à la température ambiante et à 40°C. Cette évolution diverge de celle rapportée par Lebel [38] qui a parlé d'une évolution Fickienne pour tout le temps de vieillissement. Quant à Perrot [25], il a rapporté que pour les composites la cinétique de diffusion n'est pas Fickienne.

Par ailleurs, Popineau [10] a rapporté que pour des températures élevées, des paliers de saturation très courts se produisent en fin de l'absorption Fickienne et sont suivis par une reprise d'absorption plus importante, ce qui concorde avec nos résultats, où des pseudo-paliers de saturation (à 15 jours d'immersion) sont remarquables sur le diagramme de la figure III-5c (60°C).

III.4.3. Détermination des paramètres de diffusion

Pour chaque température de vieillissement, la valeur de M_s (Prise en masse à saturation). a été déterminée sur la partie stable (palier de saturation) de la courbe de prise en masse. Quant au coefficient de diffusion, il a été déterminé selon l'équation (3.2) rapportée par Kootsookos et al [41]. Il est fonction de la pente de la courbe de prise en masse et du taux d'absorption.

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_s} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 / \beta^2 \quad (3.2)$$

Avec :

h : Epaisseur de l'échantillon.

M_s , M_1 et M_2 sont respectivement les taux massiques d'absorption à saturation, au temps t_1 et au temps t_2 .

β : Un facteur de correction qui prend en compte l'eau pénétrant par les faces latérales dans le cas des échantillons non recouverts.

Les résultats des paramètres de diffusion obtenus pour les trois environnements de vieillissement sont présentés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Prise en masse à saturation (M_s) et coefficients de diffusion (D)

	Environnement de vieillissement	$D(mm^2 / s)$	$M_s (\%)$
Résine	Immergée à température ambiante	$2,47.10^{-8}$	0,65
	Immergée à 40°C	$7,32.10^{-8}$	0,54
	Immergée à 60°C	$8,19.10^{-8}$	0,80
Composite	Immergée à température ambiante	$4,13.10^{-7}$	0,14
	Immergée à 40°C	$4,18.10^{-7}$	0,29
	Immergée à 60°C	$5,63.10^{-7}$	0,47

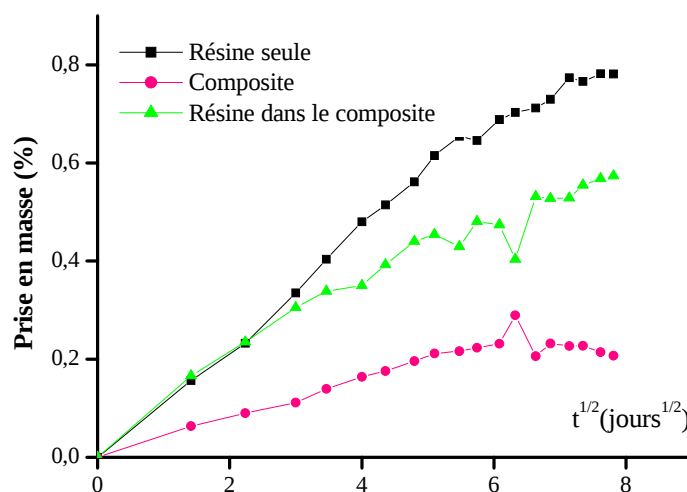
III.4.4. Discussion de la diffusion dans le composite

Les résultats relatifs à la diffusion que nous venons de donner dans le paragraphe III.2.3 sont des résultats globaux de diffusion dans le composite et nécessitent d'être mieux détaillés en rapport avec les constituants du composite.

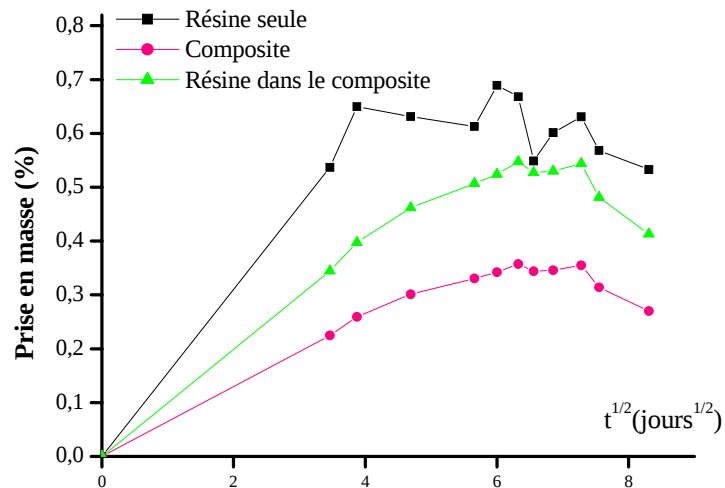
La diffusion de l'eau dans les matériaux composites répond à des mécanismes complexes qui font intervenir la matrice, les fibres, les interfaces fibre-matrice, les défauts et les porosités [25]. Pour illustrer les effets des fibres et des interfaces sur la cinétique d'absorption du composite, nous avons tracé les courbes de prise en masse de la résine seule, la résine dans le composite et du composite (Figure III-6).

Selon Perrot [25], la prise en masse de la résine dans le composite peut être normalisée suivant la proportion de la matrice dans le composite, elle est donnée par le rapport entre la prise en masse du composite et le taux massique de la matrice.

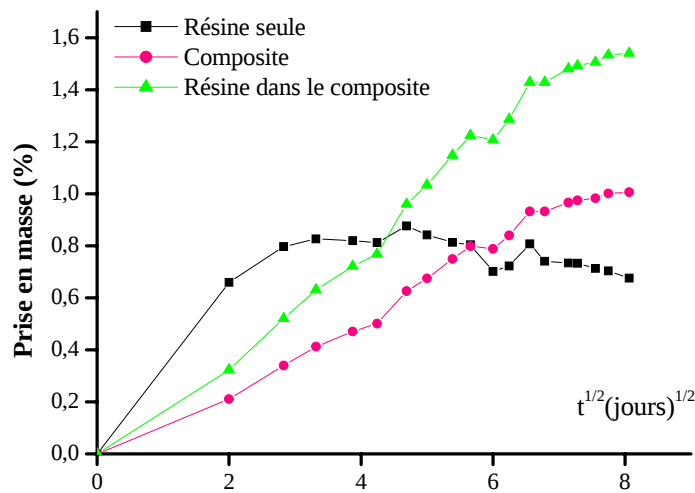
La figure III-6 montre que la prise en masse de la résine seule est supérieure à celle de la résine dans le composite pour les échantillons vieillis à faible température (ambiante et 40°C). A 60°C, la prise en masse de la résine seule est toujours supérieure à celle de la résine dans le composite pour une durée d'immersion allant jusqu'à 22 jours, puis la tendance s'inverse avec l'âge de vieillissement, c'est-à-dire que c'est la prise en masse de la résine dans le composite qui devient supérieure à celle de la résine seule. Selon Gellert et al [42] et Perrot [25], cette différence entre la prise en masse de la résine seule et de la résine dans le composite suggère la présence d'autres mécanismes de diffusion probablement dus aux fibres et aux interfaces.



(a)



(b)



(c)

Figure III-6 : Prise en masse de la résine seule, du composite et de la résine dans le composite en immersion dans l'eau de mer à différentes températures : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C.

Les prises en masse attribuées aux fibres et aux interfaces sont estimés d'après les travaux de Gellert et al [42] et Perrot [25] en soustrayant la prise en masse de la résine seule à la prise en masse de la résine dans le composite, figure III-7. Cette dernière figure décrit l'évolution de la prise en masse attribuée aux fibres et aux interfaces en fonction du temps. Elle montre que les fibres et les interfaces fibre-matrice ne connaissent pas d'absorption pour les faibles températures (ambiante et 40°C). Par contre, pour une température d'immersion de 60°C, elles connaissent une absorption continue dès le 22^{ème} jours de vieillissement (figure III-7c). Cette figure montre que pour les premiers jours d'immersion, la prise en masse est négative, phénomène physiquement impossible. Cela

veut dire que la formulation proposée par Gellert et Perrot [42, 25] ne doit pas être appliquée pour les premiers jours d'immersion où l'absorption se trouve retardée par les fibres.

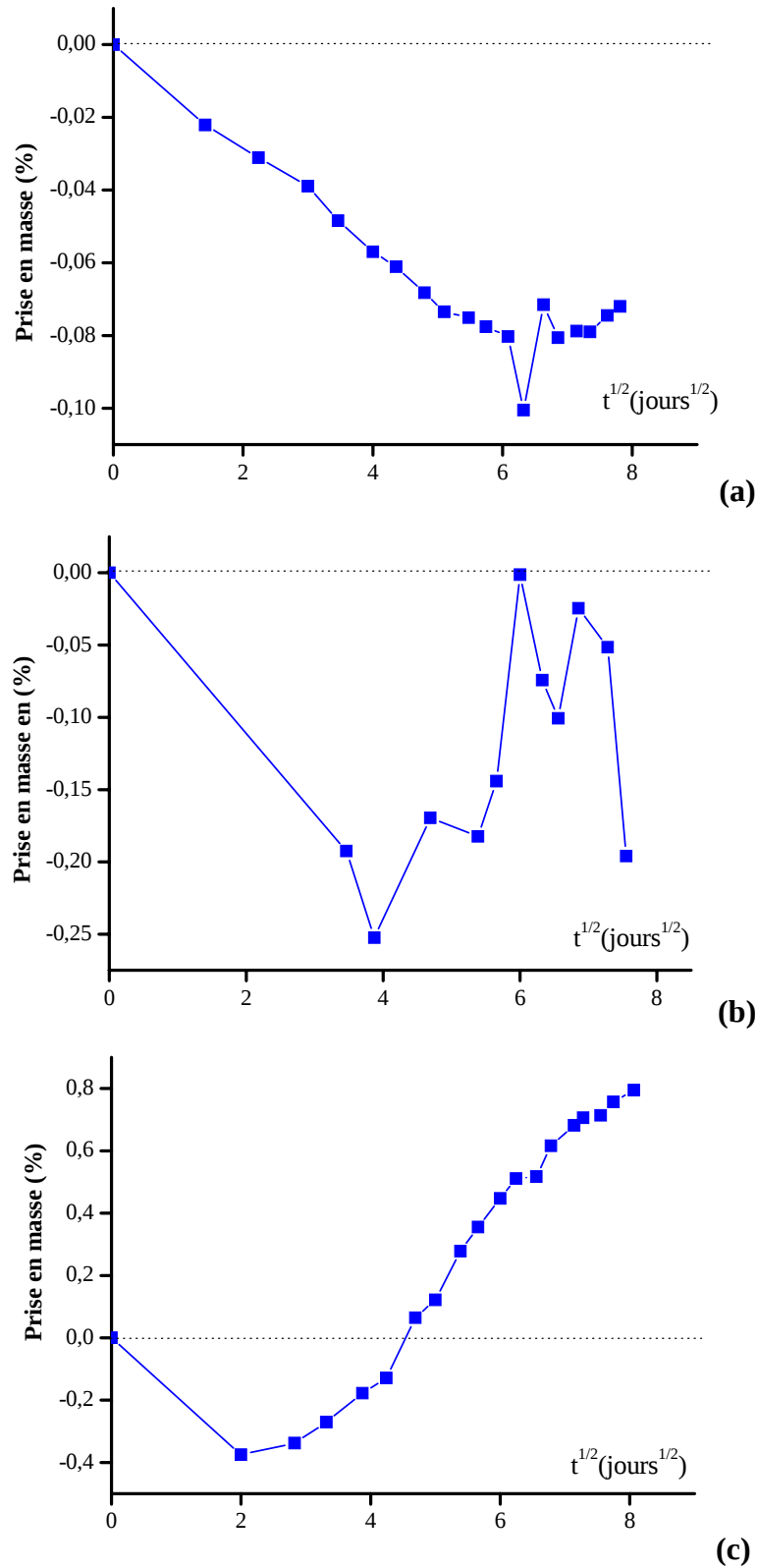


Figure III-7 : Prise en masse attribuée aux fibres et aux interfaces à différentes températures d'immersion : (a) à température ambiante, (b) à 40°C et (c) à 60°C.

Gellert et al [42] ont expliqué l'augmentation de la prise en masse observée à 60°C par le phénomène d'osmose à l'interface fibre-matrice par les oxydes alcalins lixiviant de la fibre de verre en présence de l'eau en formant une solution de sel concentré. Ce gradient de concentration conduirait d'avantage à la diffusion de l'eau vers l'interface.

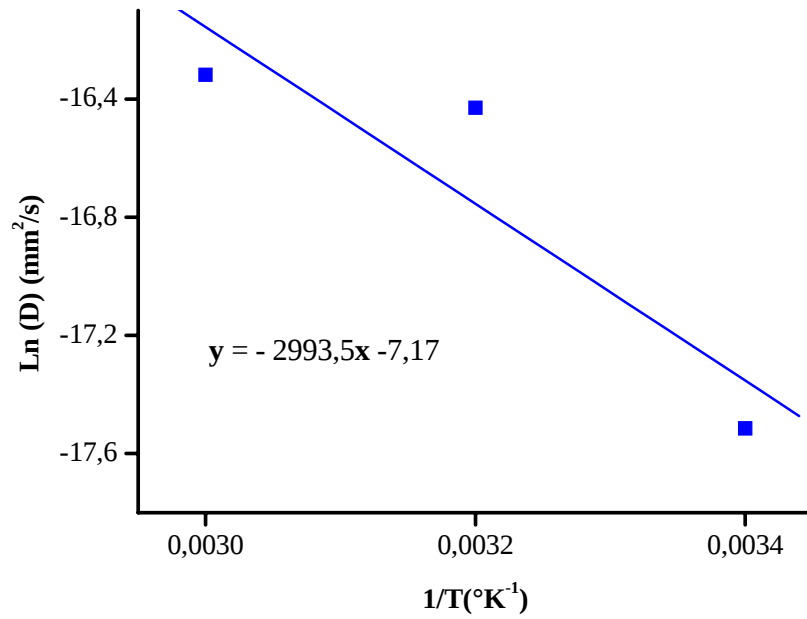
Il faut rappeler que quelque soit la température de vieillissement, la prise en masse atteint un pseudo-palier de saturation compris entre 0,65 et 0,80% pour la résine et entre 0,14 et 0,47% pour le composite (figure III-3 et III-4). La vitesse avec laquelle le pseudo-palier est atteint dépend de la température d'immersion. Plus la température est élevée plus le pseudo-palier de saturation est atteint rapidement. La cinétique de diffusion semble bien être un processus thermiquement activé. En outre, La durée du plateau avant la reprise d'absorption pour des temps d'immersion plus longs dépend aussi de la température, plus la température est élevée, plus le plateau est court [10]. Ce phénomène est bien traduit par la courbe III-5c où un pseudo-palier très court a été enregistré avant une reprise en masse très importante par le composite.

Les résultats du tableau III-2 montrent aussi que le coefficient de diffusion (D) augmente avec l'augmentation de la température de vieillissement. Cependant, la dépendance de la prise en masse à saturation (M_s) de la température est moins claire dans le cas de la résine alors que pour le composite, elle augmente avec la température.

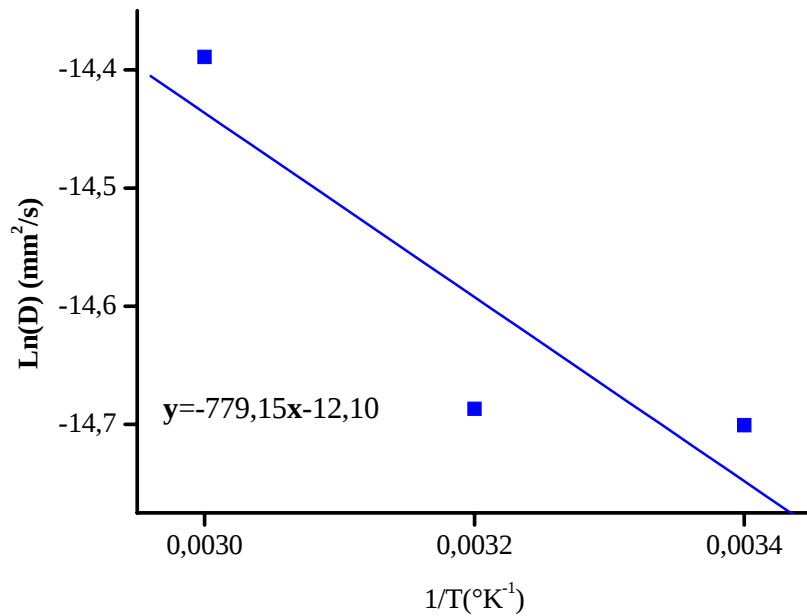
Quant à l'énergie d'activation du processus de diffusion, elle a été évaluée en considérant une relation de type Arrhenius (3.3) (chapitre I).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

En traçant $\ln(D)$ en fonction de $(1/T)$, une droite de pente négative $(-\frac{E_a}{R})$ est obtenue. Dans le cas de la présente étude, $\ln(D)$ en fonction de $(1/T)$ tracée pour la résine seule et le composite est illustrée par la figure III-8.



(a)



(b)

Figure III-8 : Evaluation de l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau de mer dans : (a) la résine et (b) le composite.

L'énergie d'activation E_a ainsi calculée vaut **24,89 KJ/mole** pour la résine et **6,48 KJ/mole** pour le composite.

III.5. Observations visuelles

Parmi les conséquences du vieillissement en milieu marin sur le matériau composite de la présente étude, le changement d'aspect fut très net. Ce dernier se traduit par une perte de la brillance du gel-coat. Nous avons constaté qu'après deux mois d'immersion dans l'eau de mer, le gel-coat des échantillons vieillis à 60°C avait complètement perdu sa brillance. Alors que, pour les échantillons vieillis à température ambiante et à 40°C aucun changement n'a été aperçu.

Par contre, un changement de couleur a été observé sur la résine pour l'ensemble des températures d'immersion (figure III-9). Ça varie d'un jaune clair pour les faibles températures à un marron jaunâtre pour une température de 60°C.

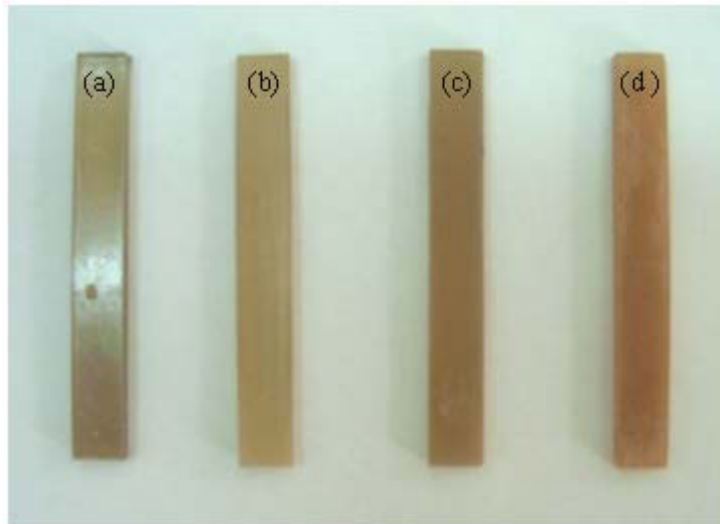


Figure III-9 : Changement de couleur d'une résine polyester au cours du vieillissement en immersion : (a) non vieilli, (b) vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 40°C, (d) vieilli à 60°C.

III.6. Caractérisation chimique après vieillissement par FT-IR

Une analyse par infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée sur les films polyesters vieillis 2 mois durant dans l'eau de mer aux températures : ambiante, 40°C et 60°C. Les spectres d'absorption obtenus pour l'ensemble des températures d'immersion sont représentés par la figure III-10.

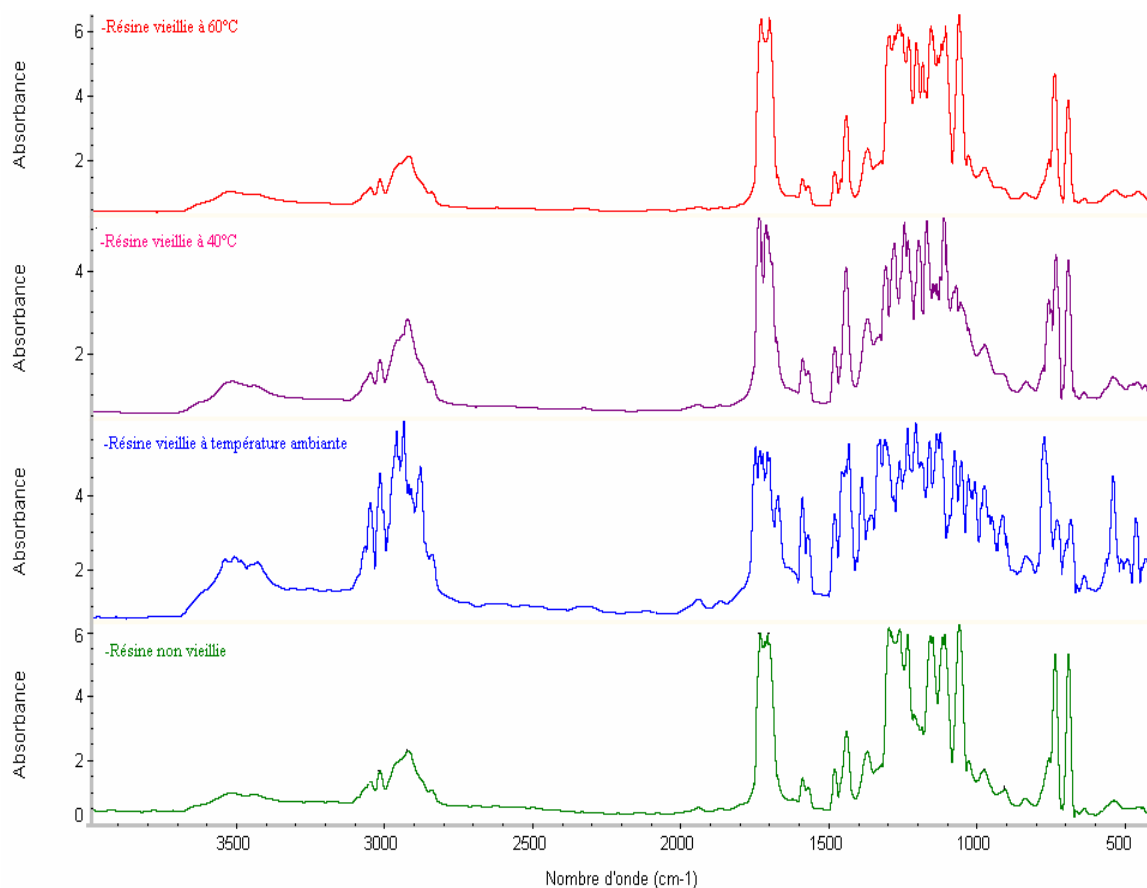
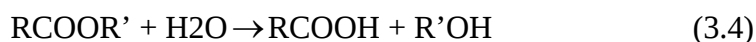


Figure III-10. Spectres Infrarouges des films polyester non vieilli et vieilli à différentes températures.

L'interprétation des différents spectres obtenus sera faite par comparaison avec celui du film polyester non vieilli.

Pour le spectre d'absorption du film polyester vieilli à température ambiante, nous constatons qu'il y'a une croissance de l'intensité des bandes de vibration correspondant à la fonction alcool (entre 3434 cm^{-1} et 3552 cm^{-1}) et des bandes de vibration propres à la fonction acide (entre 2854 cm^{-1} et 3060 cm^{-1}). Nous constatons également un évident changement dans l'intensité et la forme des bandes d'absorption correspondant au groupement carbonyle de la fonction ester détectés entre 1735 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} et celles de la série des bandes entre 1050 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} correspondant à la déformation C-O-C. Ces différences entre le spectre non vieilli et vieilli à température ambiante introduisent une sorte de dégradation chimique qui survient dans la résine polyester insaturé en présence de l'eau par formation d'acide et d'alcool [17] :



Cela veut dire que le phénomène d'hydrolyse de la résine polyester a été bien mis en évidence par le spectre du film vieilli à température ambiante.

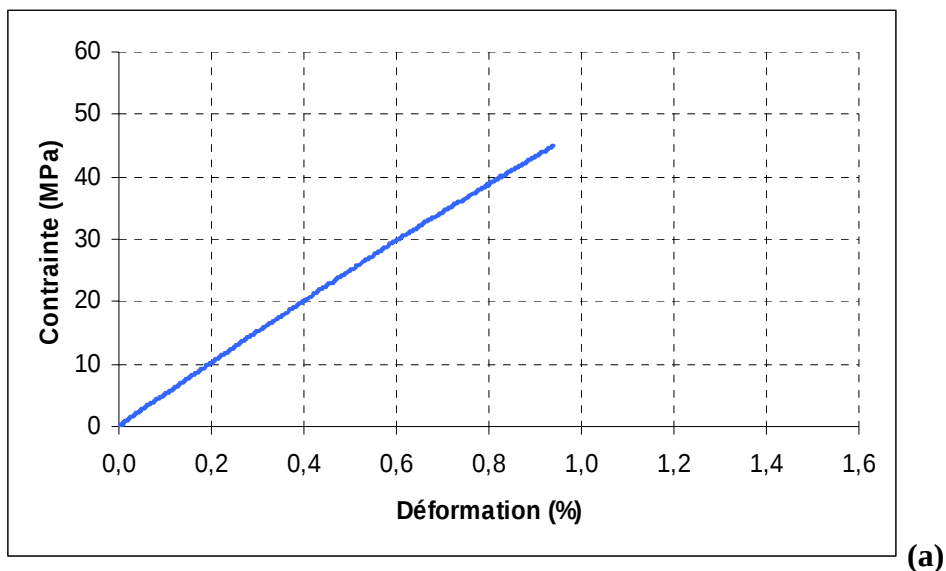
Dans le cas du film vieilli à 40°C, nous observons presque les mêmes variations des bandes caractéristiques propres aux fonctions acide, alcool et ester que celle du film vieilli à température ambiante mais d'une manière moins importante. En revanche, aucun changement n'a été observé sur le film vieilli à 60°C, bien que logiquement on s'attendait à l'inverse, puisque la dégradation devrait être plus prononcée pour les températures les plus élevées. Ce résultat contraire à nos prédictions pourrait être expliqué par la présence des fibres dans les échantillons composite qui ont été immergés dans le même environnement de vieillissement que les films et qui agissent comme des agents neutralisant de l'acide en relâchant les cations des métaux les constituant [38].

III.7. Caractérisation mécanique

Nous rappelons que les essais mécaniques (traction et flexion trois points) sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/min. Avant chaque essai mécanique, les éprouvettes sont sorties de l'eau d'immersion, laissées 30 minutes à température ambiante, puis essuyées.

III.7.1. Evolution des propriétés en traction

Le comportement en traction de la résine seule avant et après vieillissement en eau de mer et sous effet de température est représenté par la figure III-11.



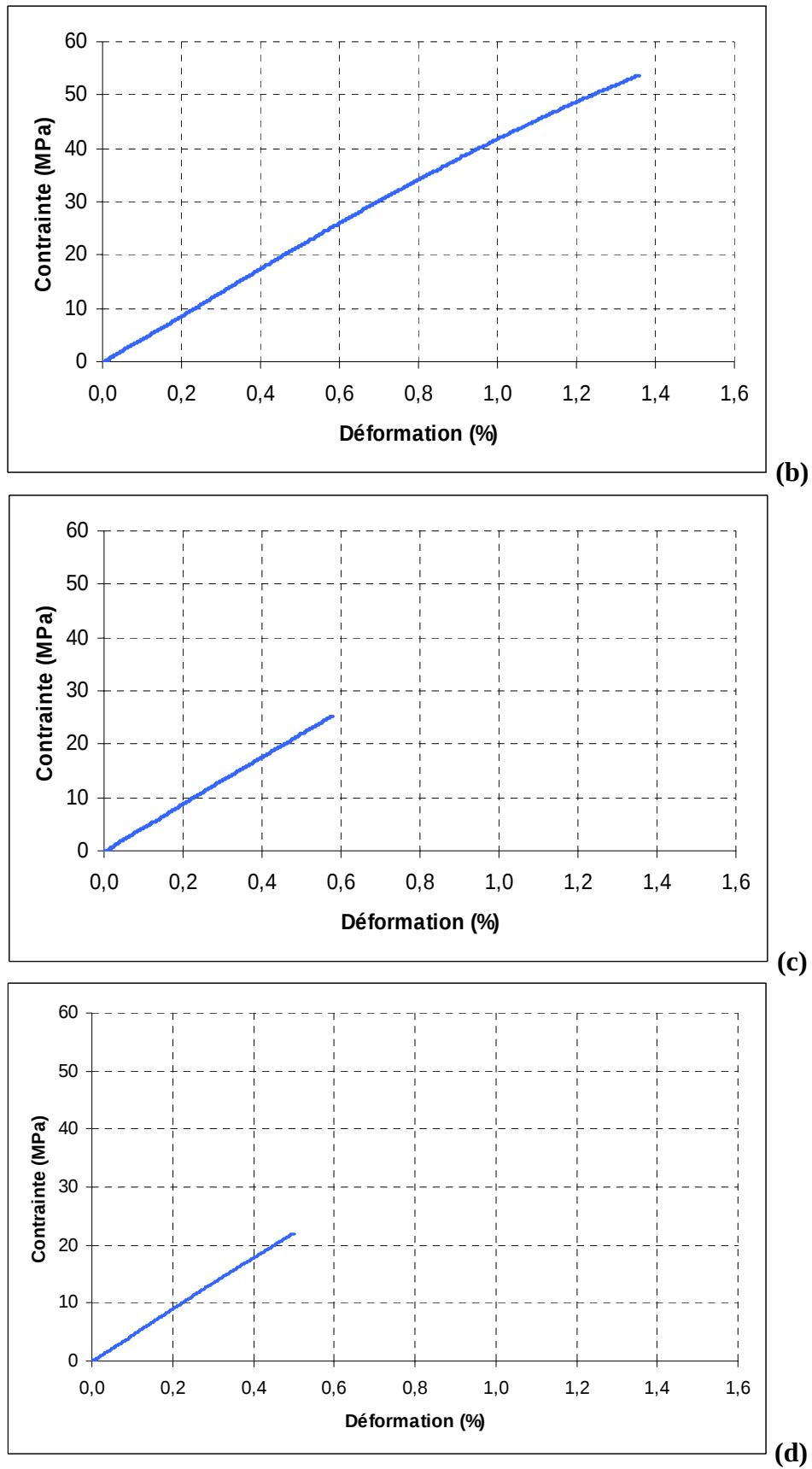
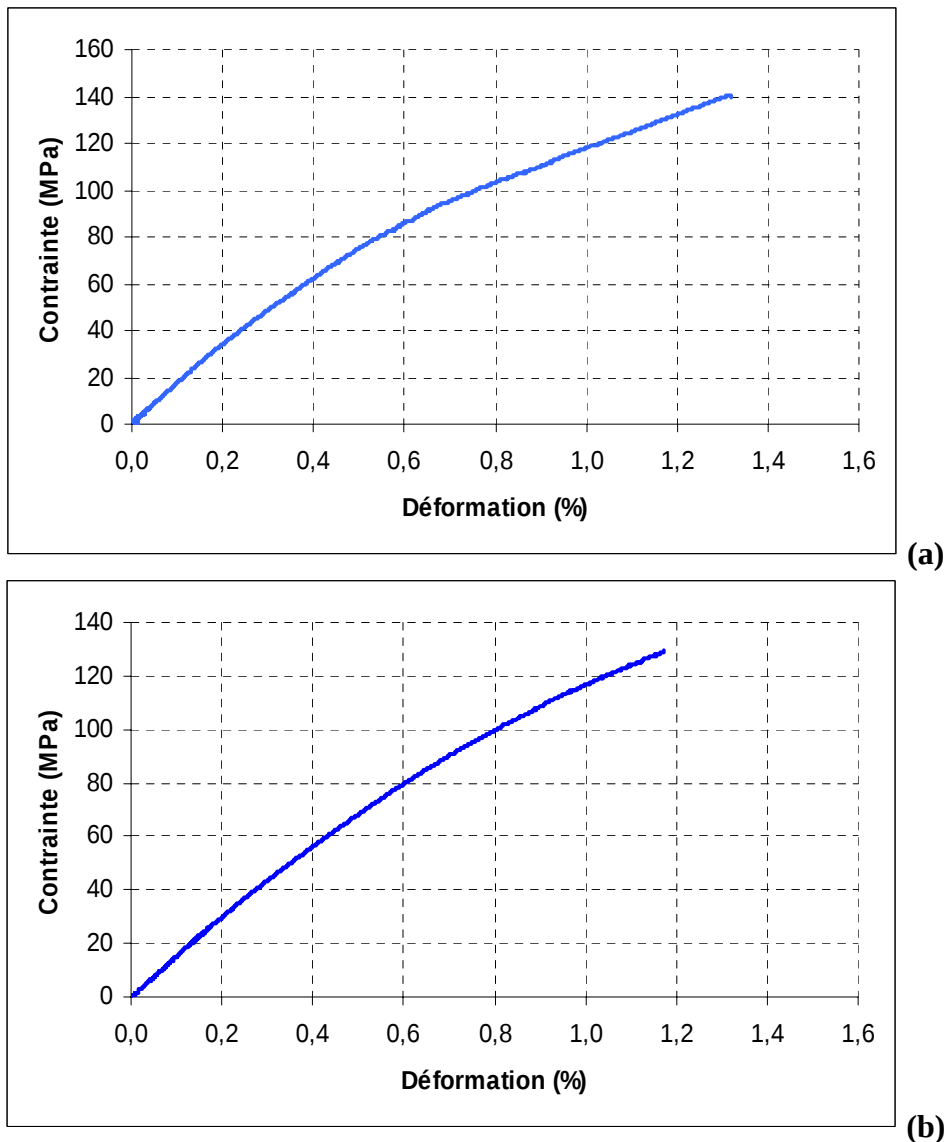


Figure III.11. Courbes contrainte–déformation de la résine seule : (a) Non vieillie, (b) Vieillie à température ambiante, (c) vieillie à 40°C, (d) Vieillie à 60°C.

D'après la figure III-11, nous constatons que les courbes contrainte/déformation de la résine seule vieillie et non-vieillie ont la même évolution traduisant un comportement quasi-linéaire et une rupture fragile, sauf pour le cas de celle vieillie à la température ambiante qui a enregistré, en fin de chargement, une certaine non-linéarité.

Quant au composite, les courbes contrainte-déformation des éprouvettes non vieilles et de celles vieilles et illustrées par la figure III-13 semblent être quasi identiques avec un comportement bien linéaire en début de chargement puis non linéaire par la suite jusqu'à la rupture. Cependant, la partie linéaire paraît moins large que celle non-linéaire.



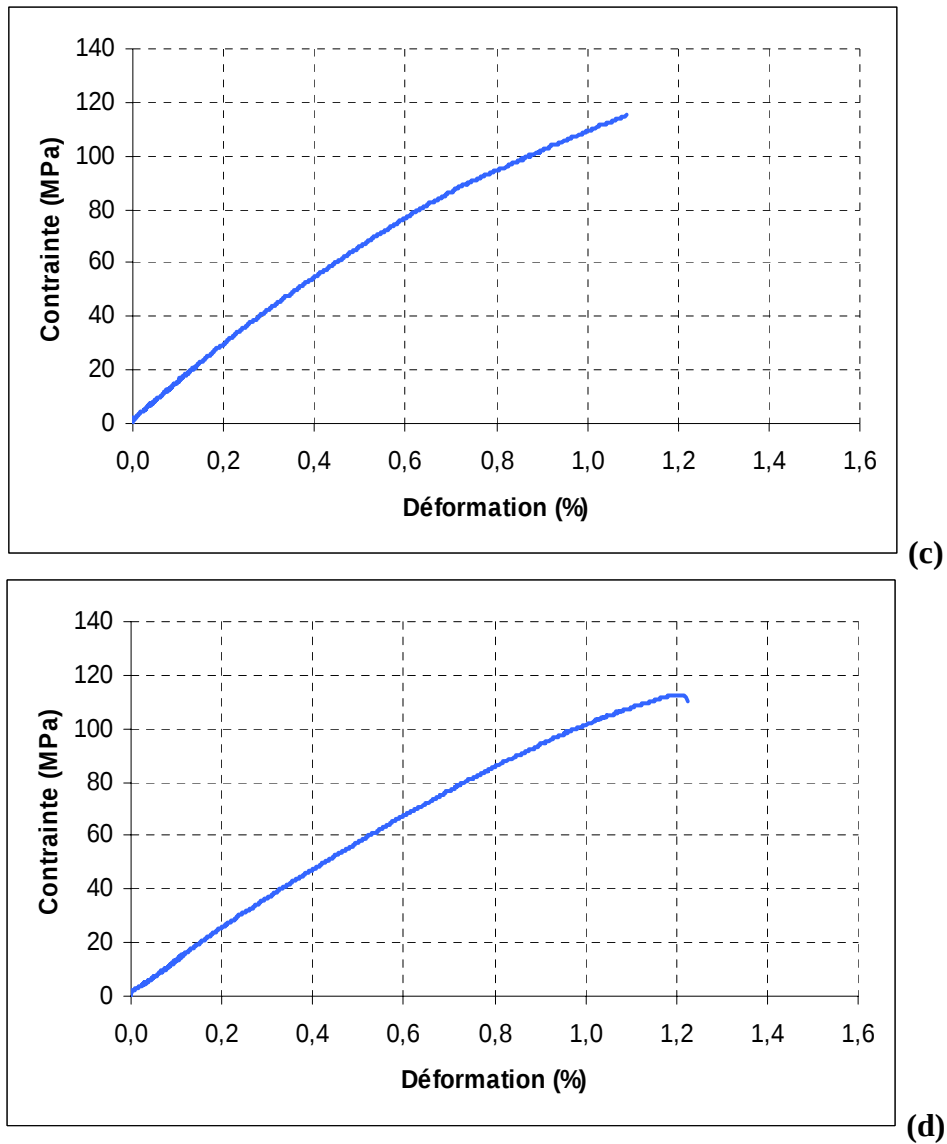


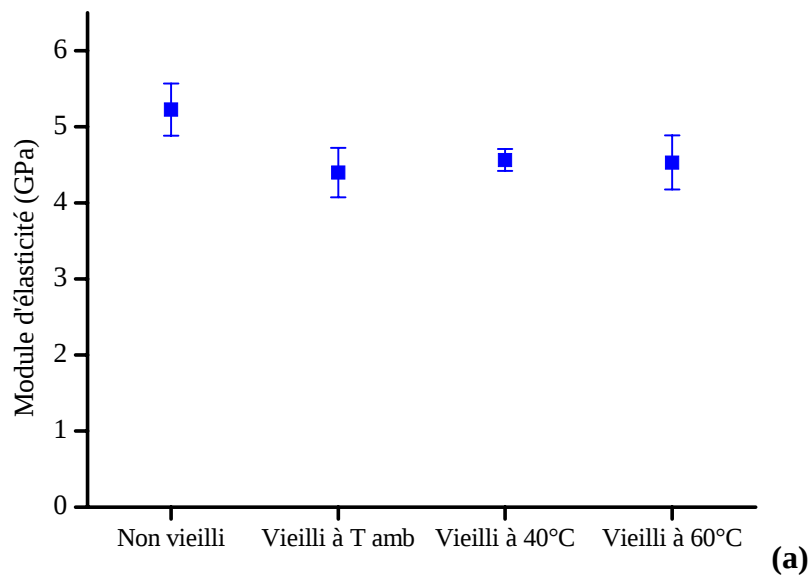
Figure III.12. Courbes contrainte–déformation du matériau composite : (a) Non vieilli, (b) Vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 40°C, (d) Vieilli à 60°C.

Les valeurs des constantes de l'ingénieur calculées (E : module d'élasticité, σ_R : contrainte à la rupture et ε_R : déformation à la rupture) sont résumées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de la résine seule et du composite vieillis

Traction		E (GPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
Résine	Non vieillie	$5,05 \pm 0,32$	44 ± 4	$0,91 \pm 0,11$
	Immergée à température ambiante	$4,38 \pm 0,23$	$53,26 \pm 6,08$	$1,33 \pm 0,22$
	Immergée à 40°C	$4,27 \pm 0,51$	$26,16 \pm 3,39$	$0,61 \pm 0,05$
	Immergée à 60°C	$4,53 \pm 0,36$	$21,62 \pm 2,36$	$0,49 \pm 0,08$
Composite	Non vieilli	$15,26 \pm 0,73$	$129,76 \pm 7,19$	$1,31 \pm 0,10$
	Immergé à température ambiante	$14,57 \pm 0,97$	$124,40 \pm 3,80$	$1,16 \pm 0,06$
	Immergé à 40°C	$13,55 \pm 0,30$	$115,33 \pm 7,87$	$1,13 \pm 0,14$
	Immergé à 60°C	$12,20 \pm 0,15$	$111,85 \pm 2,94$	$1,23 \pm 0,04$

Sur la base de ces résultats, nous avons pu illustrer, par les figures III-13 et III-14, l'évolution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture de la résine seule et du composite en fonction la température de vieillissement.



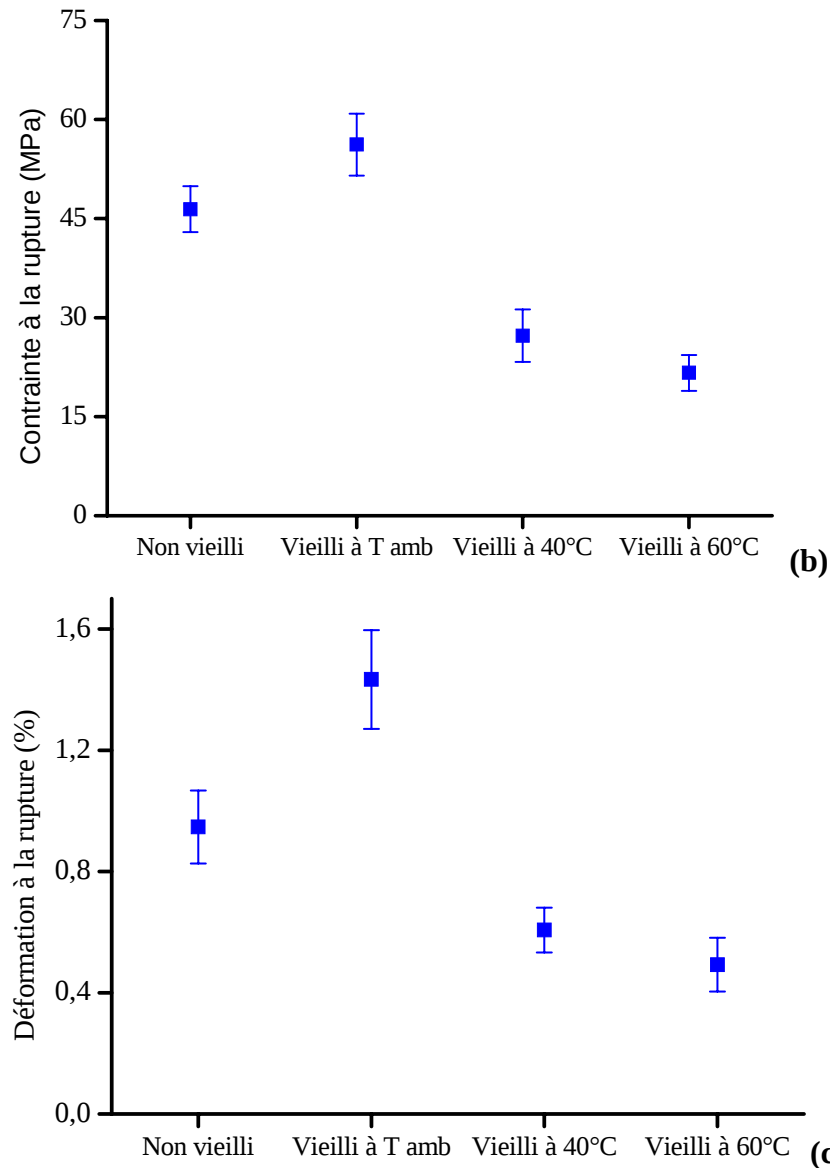
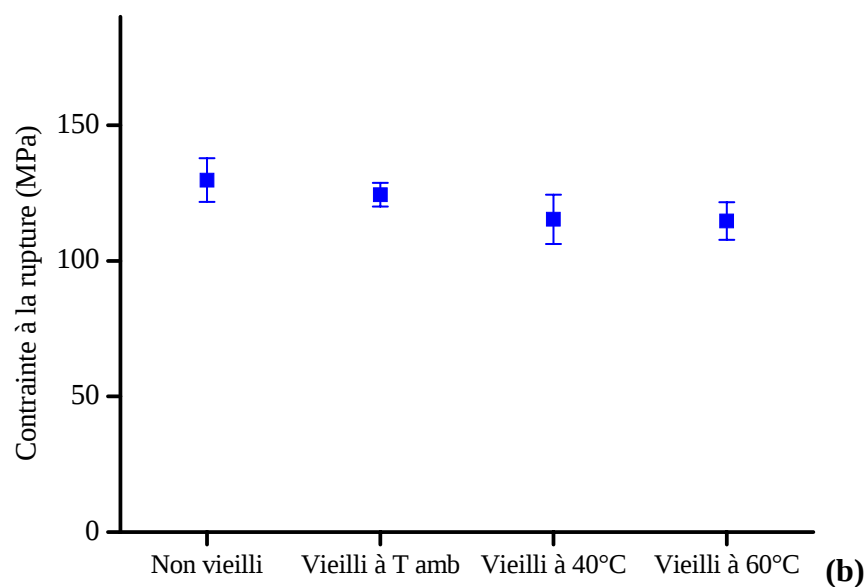
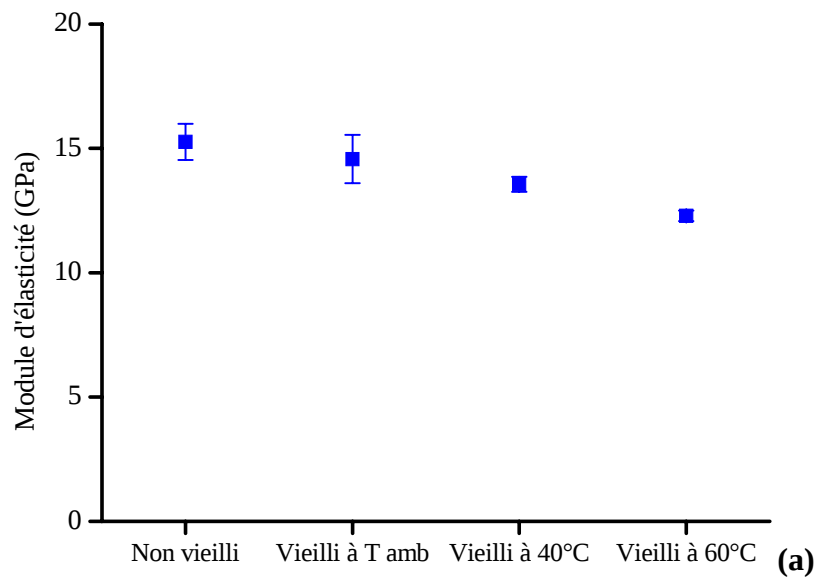


Figure III-13 : Evolution des propriétés en traction de la résine seule.

Ces courbes de la figure 13 montrent que la résine immergée dans l'eau de mer à la température ambiante gagne près de 21% en résistance et 46% en déformation à la rupture. Pour les températures supérieures à la température ambiante, ces deux caractéristiques, à savoir la résistance et la déformation à la rupture, enregistrent une diminution progressive qui atteint 51% pour la contrainte et 46% pour la déformation à la rupture à une température de 60°C. En revanche, le module d'élasticité paraît moins affecté que les deux paramètres précédents par l'immersion en eau de mer (diminution de 15% par rapport au non-vieilli) et non affecté par l'effet de température.

Pour ce qui est du comportement du composite vieilli, les résultats obtenus (figure III-14a) montrent une baisse progressive du module d'élasticité avec l'augmentation de la

température de vieillissement. Cette baisse atteint 20% à 60°C. Pour ce qui est de la figure III-14-b, elle montre une légère diminution ($\approx 11\%$) de la contrainte à la rupture en immersion sans que cette dernière soit affectée par la température. Quant à la déformation à la rupture (figure III-14-c), elle connaît une diminution de l'ordre de 11 à 14% après immersion à des températures faibles (de la température ambiante jusqu'à 40°C), puis elle augmente avec la montée en température (seulement 4% de perte à 60°C).



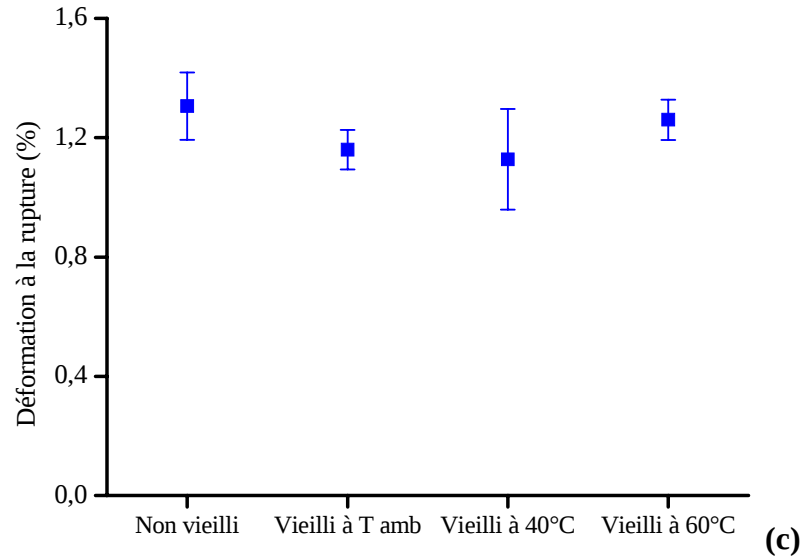
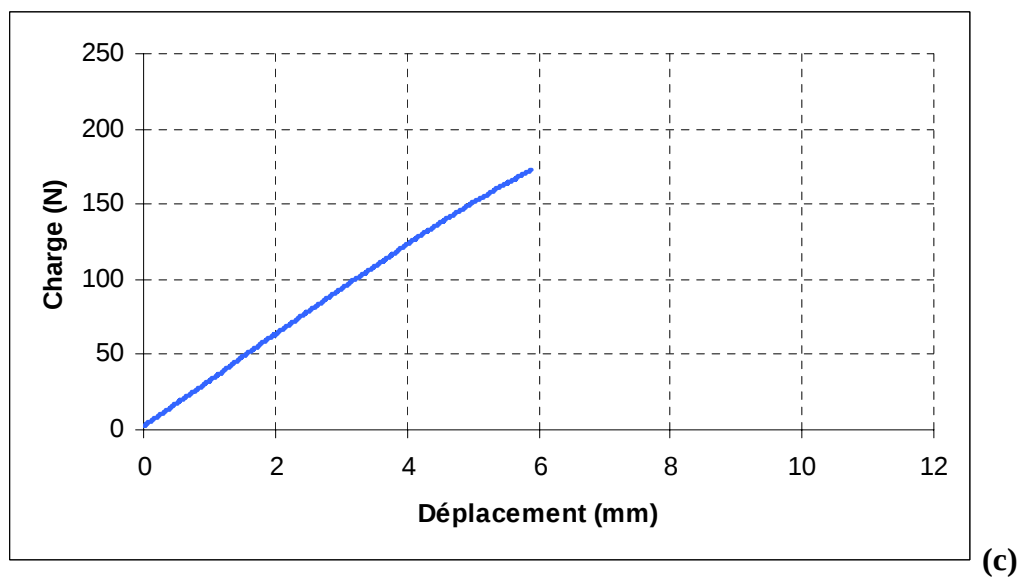
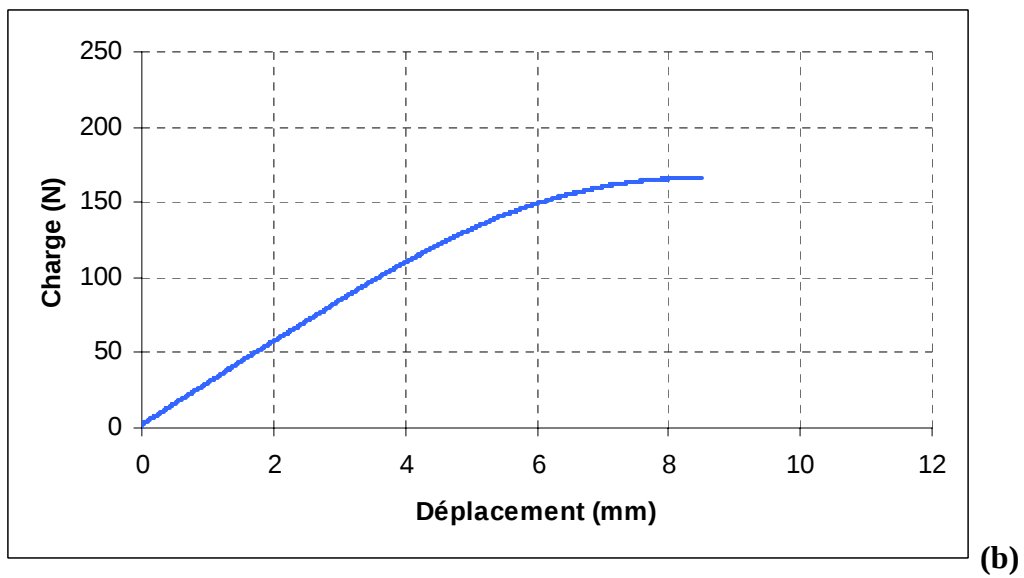
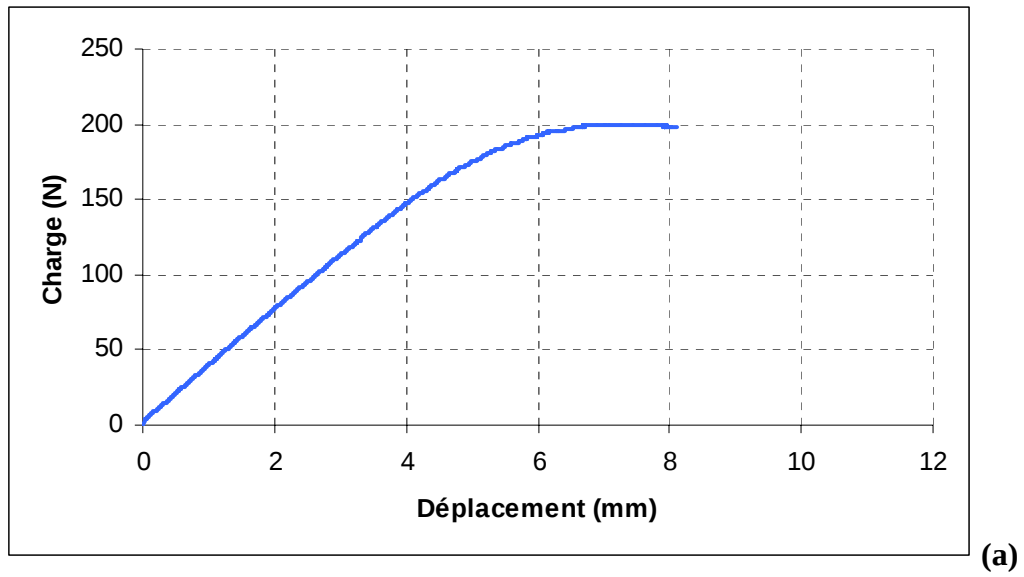


Figure III-14 : Evolution des propriétés en traction du matériau composite.

III.7.2. Evolution des propriétés en flexion

Les résultats de la flexion trois points sur la résine saine et après son vieillissement en eau de mer à différentes températures sont illustrés par les courbes de charge/déplacement de la figure III-15. Cette figure (III-15) montre que l'allure de la courbe charge/déplacement dépend plutôt de la température et non du milieu de vieillissement. Ainsi, pour de faibles températures (température ambiante), le comportement de la résine connaît deux phases, linéaire au départ puis non linéaire en s'approchant de la rupture et ce aussi bien pour les éprouvettes saines que pour celles vieilles dans l'eau de mer. Pour la résine vieillie à 40°C et à 60°C, nous constatons une sorte de fragilisation du matériau traduite par la disparition de la partie non linéaire avec une chute importante du déplacement à la rupture. Nous constatons, aussi, que le vieillissement dans l'eau de mer réduit la capacité en charge du matériau, car pour la même température de vieillissement (ambiante), la charge à la rupture se réduit d'environ 17%.



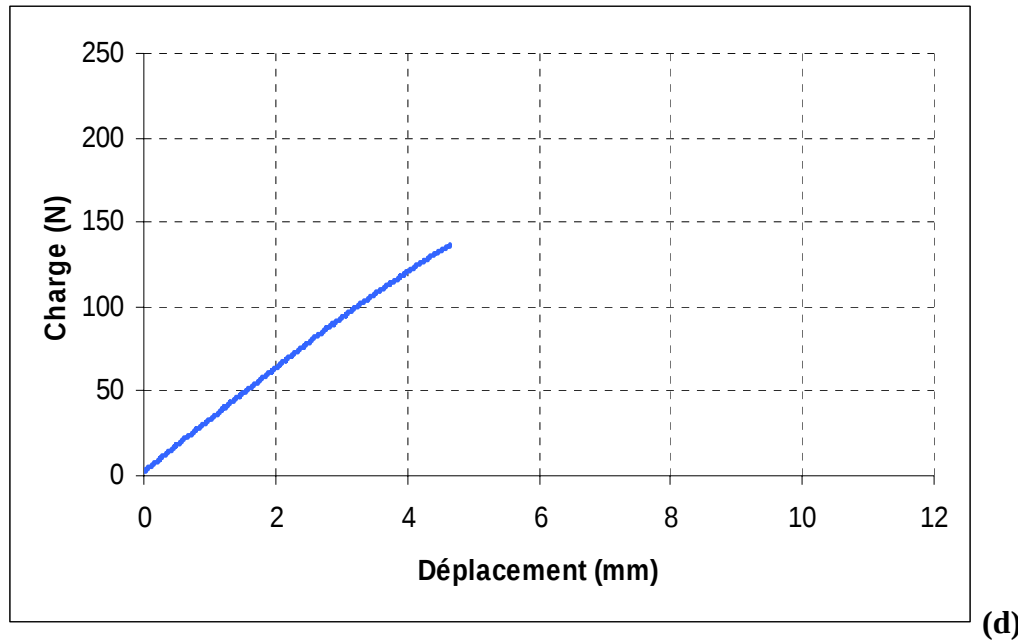


Figure III-15 : Courbes charge-déplacement en flexion trois points de la résine seule avant et après deux mois de vieillissement en eau de mer : (a) non vieillie, (b) vieillie à température ambiante, (c) vieillie à 40°C et (d) vieillie à 60°C.

Quant au comportement du composite sous flexion trois points, il est illustré par les courbes de charge/déplacement de la figure III-16. L'allure des courbes de charge/déplacement présente une forte similitude entre le comportement du composite sain et celui vieilli et la charge maximale enregistrée pour l'ensemble des cas correspond à un déplacement d'environ 15mm.

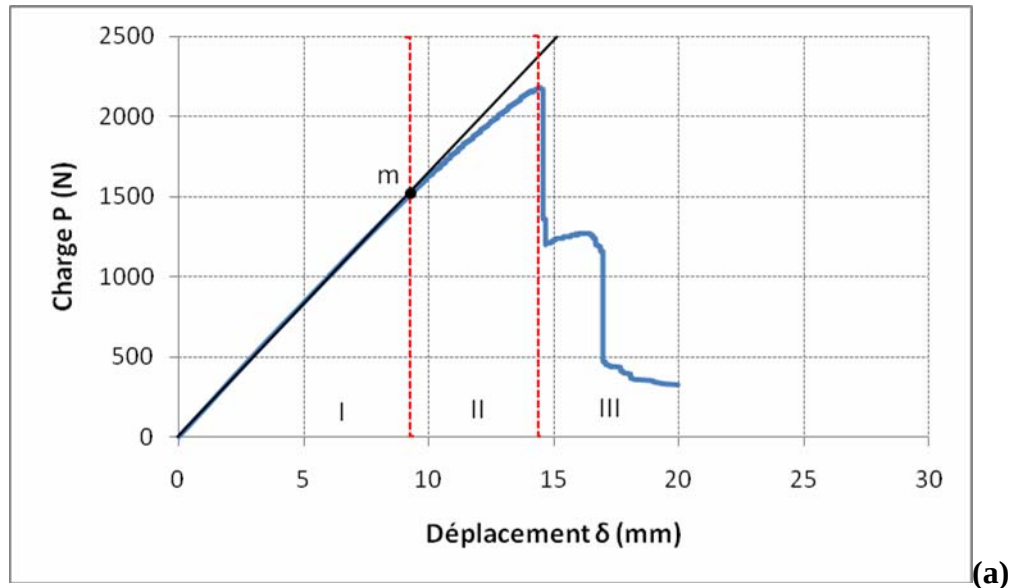
Commençons par expliquer le comportement du composite non vieilli sollicité en flexion, figure III-16-a. La courbe de charge/déplacement se compose de trois phases différentes I, II et III:

- 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 9^{ème} pli, le mat le plus tendu, et le début d'endommagement du roving 8^{ème} pli.
- La phase III, située au delà du sommet de la courbe, correspond à une ruine en forme d'escalier avec deux contre marches (chute brutale de la charge). En fait, chaque chute brutale de la charge représente la rupture d'un roving et comme la séquence de stratification comprend deux rovings, la courbe de charge présente

deux chutes brutales. Il faut comprendre qu'à la rupture du premier roving, il restera encore des ponts de fibres qui avec les mats (7^{ème} et 6^{ème} plis) et le roving (5^{ème} pli) vont constituer une résistance traduite par le palier situé entre les deux chutes de charge. Après la rupture du deuxième roving (5^{ème} pli), les plis restants sont tous des mats qui constituent une faible rigidité traduite par une chute rapide de la charge se terminant par la ruine du matériau.

Pour le composite vieilli, les deux premières phases (I et II) de comportement restent identiques à celles du non-vieilli. En revanche, la phase III, bien qu'elle traduit le même comportement, la rupture paraît quasi progressive avec des paliers moins prononcés que dans le cas du matériau non vieilli. Cela explique une faible résistance des plis mats.

Nous constatons, aussi, que la portance maximale est affectée aussi bien par le milieu que par la température de vieillissement. En fait, pour la même température (ambiante), le composite vieilli dans l'eau de mer connaît une réduction de sa portance maximale d'environ 16%.



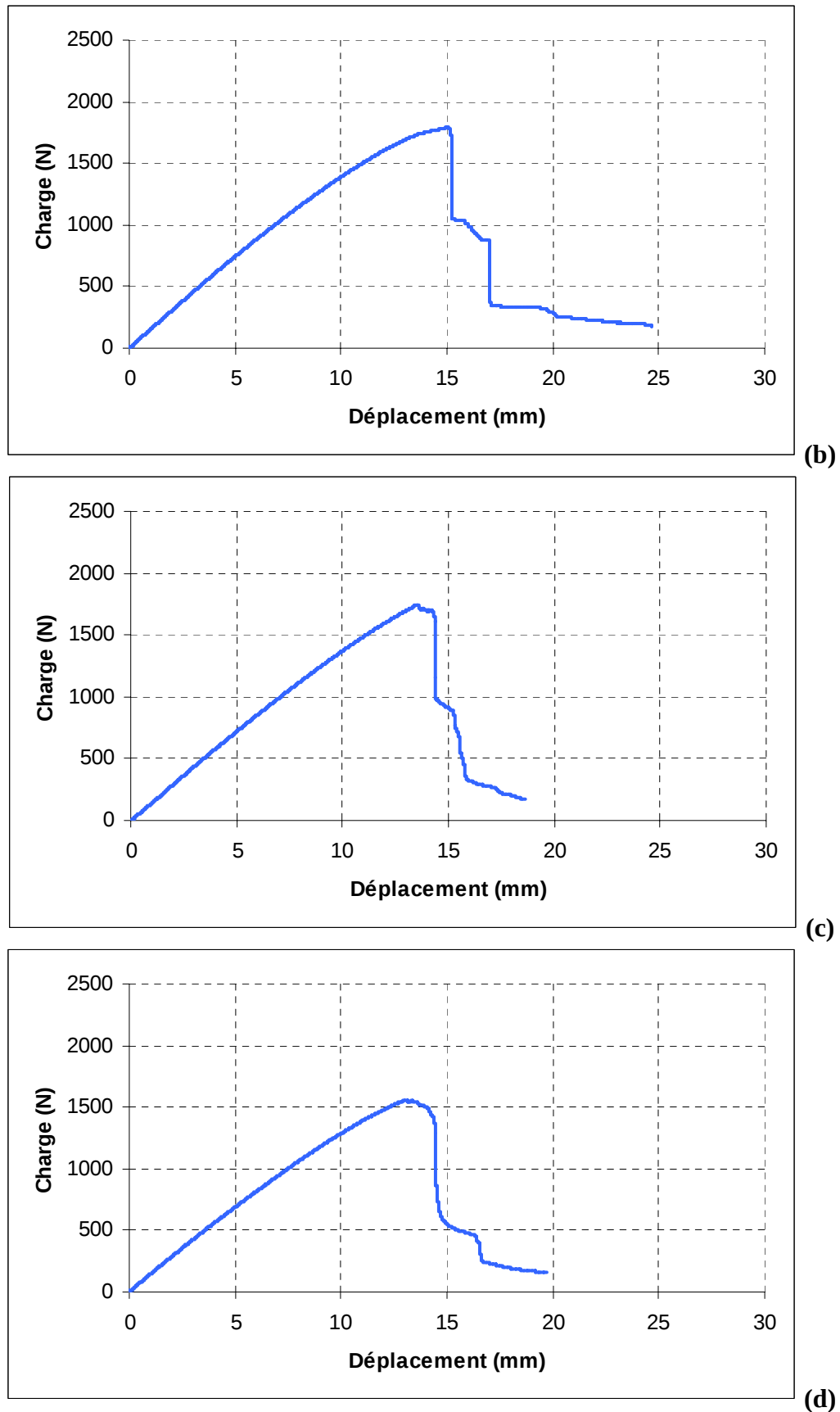


Figure III-16 : Courbes charge-déplacement du matériau composite : (a) non vieilli, (b) vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 40°C et (d) vieilli à 60°C

L'évolution des propriétés mécaniques de flexion de la résine seule et du composite sont résumées dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Evolution des propriétés mécaniques de flexion de la résine seule et du composite après immersion en eau de mer pendant 2 mois

Flexion		charge à la rupture (N)	Déplacement à la rupture (mm)
Résine seule	Non vieilli	213,66±15,50	8,32±1,47
	Immergée à température ambiante	182,20±14,38	8,49±0,46
	Immergée à 40°C	195,13±19,81	6,53±0,56
	Immergée à 60°C	108,45±23,85	3,81±0,77
Composite	Non vieilli	1992,07±164,08	14,42±0,31
	Immergé à température ambiante	1870,09±73,53	15,20±0,76
	Immergé à 40°C	1749,57±31,71	14,10±0,79
	Immergé à 60°C	1506,79±74,25	13,95±0,68

III.7.3. Discussion

L'évolution du comportement mécanique de la résine seule et du composite soumis à un vieillissement en eau de mer à différentes températures a été caractérisé par des essais de traction et flexion trois points. Les résultats obtenus se résument comme suit :

- Un gain en résistance à la traction a été enregistré pour la résine vieillie à température ambiante. Cela peut être attribué à l'évolution de l'état de réticulation de la résine, l'énergie thermique apportée par l'eau de mer favorise la poursuite de la réaction de polymérisation [25].
- Un gain de ductilité pour la résine vieillie à température ambiante. Ce gain pourrait s'expliquer par la pénétration des molécules d'eau dans le polymère qui vont agir sur la résine. Elle vont par exemple casser des liaisons secondaires intermoléculaires comme des liaisons entre sites polaires, car l'eau est elle-même très polaire [10]. Cette 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.
- Des pertes en résistance et en ductilité enregistrées lors des essais de traction. Cela peut être la conséquence d'un vieillissement chimique du matériau. La réaction

d'hydrolyse qui est une coupure de chaînes macromoléculaires par le solvant entraîne une fragilisation à long terme [33]. En outre, des parties entières de chaînes peuvent être coupées et lessivées par le solvant. Il peut alors se créer des microporosités, des fissures et des cloques, ce qui entraîne une diminution importante des propriétés mécaniques [10].

- Après rupture du premier roving, le reste de la séquence de stratification résiste moins bien que dans le cas moins vieilli. En effet, on assiste à une ruine très rapide qui ne donne pas la possibilité à la distinction de l'apport de chacun des plis restants dans le comportement. Il faut rappeler que la présence de l'eau dans la matrice due à une exposition hygrothermique affecte la qualité du lien fibre-matrice [56] Et cela pourrait bien être l'une des causes de la rapidité de ruine mentionnée ci-dessus et qui a été confirmé par l'essai de gravimétrie qui a révélé une absorption des fibres et des interfaces fibre-matrice et par analyse chimique qui a mis en évidence une dégradation des fibres.

III.8. Conclusion

L'objet de ce chapitre a été la caractérisation chimique, physique et mécanique d'une résine polyester et d'un composite stratifié verre/polyester vieillis en milieu marin à différentes températures.

Les résultats obtenus ont montré que la cinétique d'absorption est Fickienne pour la résine seule et le composite aux premiers temps de vieillissement. Par contre, à long terme, la cinétique n'est plus Fickienne. Ceci pourrait être dû en partie à une dégradation irréversible du matériau. En effet, l'analyse chimique par infrarouge à transformée de Fourier a mis en évidence cette dégradation.

Pour les faibles températures d'immersion, les résultats obtenus montrent que la prise en masse est nulle pour les fibres et les interfaces fibre/matrice. Pour ces températures, seule la résine est concernée par l'absorption de l'eau de mer. Cependant, à 60°C, une absorption attribuée aux fibres et aux interfaces a été enregistrée. Cette absorption a affecté les propriétés mécaniques du matériau en engendrant des pertes de résistance et de ductilité.

Cependant, bien qu'il y ait eu absorption au sein de la résine, les résistances mécaniques restent peu affectées ou même améliorées pour certains cas. Cela explique qu'en parallèle un phénomène bénéfique s'est produit. Il s'agirait bien de l'augmentation du taux de réticulation.

Quant à l'effet du vieillissement sur l'aspect extérieur du matériau, il a été constaté qu'un changement de couleur se produit en fonction de la température d'immersion et le gel-coat perd de sa brillance.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement à long terme d'un composite en verre/polyester, utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance, vieilli dans l'eau de mer à différentes températures.

Pour ce, une étude théorique nous a permis de présenter :

- Les différents types de diffusion probables dans un polymère en contact avec un solvant et les types de vieillissement éventuels engendrés.
- L'effet du milieu ambiant sur le mode de diffusion dans les matrices polymériques.
- L'effet de renforts sur le vieillissement des composites à matrice polymérique.
- Une recherche bibliographique consacrée au vieillissement du verre/polyester dans l'eau de mer.

Ensuite, nous avons décrit le procédé d'élaboration du matériau destiné à la présente étude, et détaillé les différentes techniques de caractérisation.

Les résultats obtenus montrent que l'immersion dans l'eau de mer provoque le vieillissement du verre/polyester. Pour des temps courts d'immersion, l'absorption de l'eau de mer suit la loi Fickienne aussi bien pour la résine seule que pour le composite. La spectroscopie infrarouge a confirmé une activation des phénomènes de dégradation chimique (hydrolyse de la résine et de l'interface fibre/matrice, dégradation des fibres).

Ce phénomène de dégradation pourrait être à l'origine d'une perte de résistance et de ductilité détectées par les essais mécaniques des échantillons immergés à de fortes températures (60°C). Il pourrait être aussi à l'origine de l'augmentation du taux d'absorption enregistrée pour des immersions dépassant les 22 jours.

Dans les bateaux de pêche et de plaisance. Il est important que le gelcoat conserve son éclat au cours des années. Après deux mois d'immersion en eau de mer, nous avons constaté une perte de brillance du gelcoat pour le composite et un changement de couleur pour la résine.

En perspectives, nous pensons qu'il serait utile de prévoir un travail complémentaire qui traitera de :

- Une caractérisation chimique plus poussée afin d'identifier toute évolution dans la structure du matériau (analyse de l'eau d'immersion au cours de vieillissement,...).

- Un suivi de l'évolution de la densité de réticulation, du pH, des propriétés viscoélastiques
- Une étude de la réversibilité des effets de vieillissement.
- Influence du traitement de surface de la fibre sur le vieillissement.
- Une prise en compte des paramètres susceptibles d'influencer le vieillissement en milieu marin, tels que la présence d'oxygène, les rayonnements UV,...
- Etude du comportement dynamique du matériau vieilli.
- Etude de la possibilité d'entretien et de réparation du matériau.

Annexes

Annexe A : Les résines polyesters [25]

A.1. Généralités sur les résines polyesters

Les résines polyester sont les résines les plus utilisées en construction navale de plaisance en raison de leur faible coût et de leur facilité de transformation.

Les formulations des résines polyesters de stratification sont nombreuses afin de répondre à des besoins très variés. Pour la mise en oeuvre, elles doivent posséder une viscosité adaptée et une compatibilité suffisante (mouillabilité) pour bien imprégner les renforts. Ces paramètres sont des propriétés physiques qui dépendent directement de la composition et de la structure chimiques de la résine (masse moléculaire, fonctionnalité chimique, ...). Autrement dit, les formulations doivent être adaptées au type de procédé de transformation, à la complexité de la pièce à mouler et au temps de cycle désiré. Au sein du composite, la résine devenue matrice permet au final de garantir des fonctions essentielles telles que :

- assurer la géométrie de la pièce
- transférer les charges vers les renforts
- protéger les renforts vis-à-vis de l'environnement extérieur

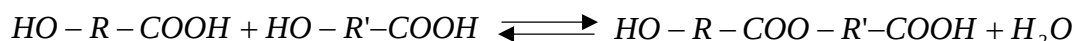
Pendant la mise en oeuvre, les résines de stratification passent successivement de l'état liquide à l'état de gel puis à l'état solide. Ce processus caractéristique des résines thermodurcissables est appelé réticulation et correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel réalisé par des pontages chimiques entre molécules. Comme leur nom l'indique, les thermodurcissables sont transformées par la chaleur et conduisent à la réalisation d'un solide infusible et insoluble. La réaction de réticulation est néanmoins irréversible et le recyclage est extrêmement difficile en fin de vie.

A.2. Synthèse et formulation des résines polyester

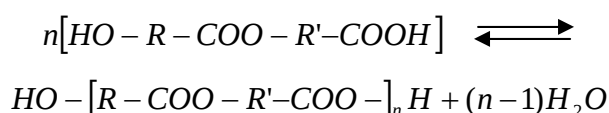
A.2.1. Principe

Au nom de résine polyester insaturée est associé la dissolution d'un pré-polymère polyester dans un diluant réactif copolymérisable. La synthèse de telles résines est effectuée par l'industrie chimique et nécessite des moyens industriels lourds pour assurer la production de quantités importantes. Le pré-polymère est tout d'abord synthétisé à température élevée (150 à 180°C) par polyestérification d'acides ou d'anhydrides saturés ou insaturés avec des polyols. Cette réaction est réversible, sa vitesse et son degré de conversion dépendent de l'extraction de l'eau formée.

La première étape est la réaction d'estérification entre les diacides et les polyols selon l'équilibre suivant :



La seconde étape est la polycondensation du monoester qui conduit à la formation de chaînes linéaires de polyester:



Ensuite, lorsque les réactions d'estérification et de condensation sont terminées, le polyester est refroidi à une température intermédiaire permettant d'introduire un inhibiteur puis le diluant réactif. L'inhibiteur a pour fonction d'éviter le gel et d'ajuster la réactivité du polyester. A température ambiante, le pré-polymère polyester est un solide. En revanche, les diluants ou monomères utilisés (par exemple le styrène) sont liquides à température ambiante et jouent aussi le rôle de solvant. En ajustant le taux de monomère, le polyester solide est transformé en un liquide dont la viscosité est adaptée à l'utilisation souhaitée. On parle alors de résine polyester c'est à dire un pré-polymère polyester mis en solution dans un monomère réactif.

A.2.2. Nature et fonctions des espèces chimiques en présence

Les résines polyester offrent un choix quasi-infini de synthèses et leurs propriétés finales sont conditionnées par la nature et les proportions des constituants utilisés pour leur fabrication.

Les structures chimiques des principaux composés rentrant dans la synthèse des résines polyester sont présentées dans la Figure A.1.

Habituellement, les résines conjugent des acides saturés et insaturés. Le diacide insaturé le plus utilisé dans les polyesters est l'anhydride maléique. Les acides saturés ont pour fonction d'espacer les pontages entre les différentes chaînes qui se forment, au moment de la copolymérisation, à partir des doubles liaisons (insaturations) des acides insaturés.

Le principal acide saturé est l'acide phtalique que l'on trouve généralement sous sa forme anhydride : l'anhydride orthophtalique (OPA). D'autres acides sont aussi utilisés : l'acide isophtalique (IPA) qui améliore la résistance à l'hydrolyse, la résistance chimique et la tenue en température ; l'acide adipique (AA) pour augmenter la souplesse et la résistance aux chocs ; l'acide téréphtalique (TPA) qui confère aux résines une bonne résistance

chimique et en température ; des acides chlorés ou bromés qui permettent d'accroître la résistance au feu. Généralement, plus la proportion d'acide saturé est grande, plus les pontages entre les chaînes de polyester sont éloignés, moins la résine est réactive et plus elle est souple.

Les principaux polyols employés pour réagir avec les acides sont le propylèneglycol (PG), le dipropylèneglycol (DPG) et le diéthylèneglycol (DEG). Le propylèneglycol est un diol classique qui assure au polyester insaturé une solubilité en toute proportion dans le styrène. Le dipropylèneglycol et le diéthylèneglycol apportent de la souplesse à la résine : légère chute du module d'Young et augmentation de l'allongement à rupture en traction.

Au sein d'une résine polyester, le diluant réactif permet la mise en solution du polyester et participe à la copolymérisation en tant qu'agent de réticulation. Le styrène est le monomère réactif le plus utilisé en raison de sa bonne compatibilité avec les pré-polymères, de sa température d'ébullition relativement élevée et de son coût attractif. La proportion de styrène varie de 30 à 45 % en masse suivant les formulations de résines et influence de manière importante les performances des polyesters.

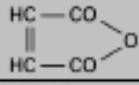
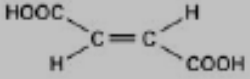
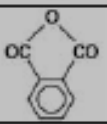
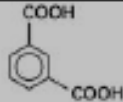
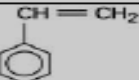
Anhydride maléique	
Acide fumarique	
OPA	
IPA	
AA	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
TPA	
PG	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
DPG	$(\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$
DEG	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Styrène	

Figure A.1 : Principaux composés chimiques utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturées [25].

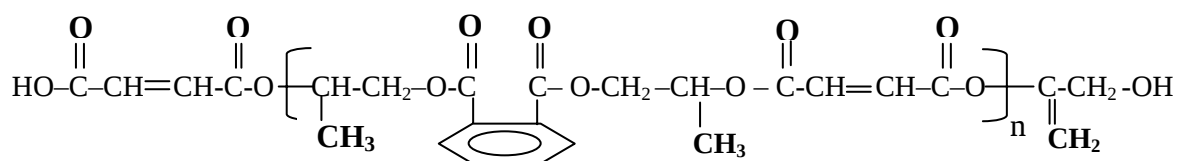


Figure A.2 : Formule chimique d'une résine polyester standard [39].

Annexe B : Fiches techniques des produits de base

➤ Fiche technique I



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, colour less 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 II**
RESIMER 55E
Résine polyester tropicalisé

RESIMER 55E-1323 est accélérée. La solution d'accélérateur 1323 est incorporée dans la résine.

Mise en œuvre

Les meilleurs résultats sont obtenus en travaillant à des températures comprises entre 24°C et 32°C.

Pour les résines stockées pendant plusieurs semaines, il est recommandé d'homogénéiser le contenu des bidons avant l'emploi.

Ne catalyser que des quantités pouvant être mises en œuvre durant le temps de vie en pot, tenant compte des températures et des doses de promoteurs utilisées.

La solution d'accélérateur 1323 peut être incorporée dans un fût, et les quantités catalysées pourront être réglées avec des doses de catalyseur comprises entre 1% et 3% de PMEC 50, permettant d'ajuster aussi les temps de prise en gel aux besoins de la pièce à mouler.

Propriétés de la RESIMER 55E

Caractéristiques de la résine RESIMER 55 E-1323

Caractéristiques avant ajout de catalyseur		Caractéristiques après ajout de catalyseur	
Densité	1,11	Retrait en volume	6,5%
Teneur en styrène	32%	Dureté Barcol	40-50
Viscosité à 28°C	500 cps environ	Résistance de rupture de flexion	90 MPa
Indice thixotropie	1,8 à 2	Module d'élasticité en flexion	3,1GPa
Couleur	Bleu	Température de fléchissement sous charge	75°C

Stockage

RESIMER 55E doit être stockée dans un endroit frais. Au delà de 30°C, la RESIMER 55E aura une durée de vie limitée.

Sécurité

RESIMER 55E est inflammable et irritante pour la peau

➤ **Fiche technique III****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 œuvre

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	Résistance de rupture en flexion	83,3 MPa
Indice thixotropie	Environ 5,5	Module d'élasticité en flexion	3,44 GPa
Couleur	Blanc	Flèche (Flexion)	2,9%
Couvrant	A partir de 400 gr/mm ² (selon coloris)	Résistance de rupture en traction	38,6MPa
		Module d'élasticité en traction	1,19GPa
		Flèche (Traction)	5,4%

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.

Properties

TECHNICAL DATA (nominal values)

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	
Product code	weight g/m ²	weave	ratio	Thickness (mm) ISO 4603	
9631 R12-500	500	Plain	56/44	0,45	

Storage

M501 and Woven roving products must be stored in a cool, dry area. The recommended temperature is between 10 and 35°C and the relative humidity between 35 and 75%. If the product is stored at low temperature (below 15°C), it is recommended to condition the material in a workshop at least 24 hours before use.

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

C.1. Essai de traction



Figure C-1 : Début de blanchiment de la surface de l'éprouvette.



Figure C-2 : Rupture totale de l'éprouvette

C.2. Essai de flexion

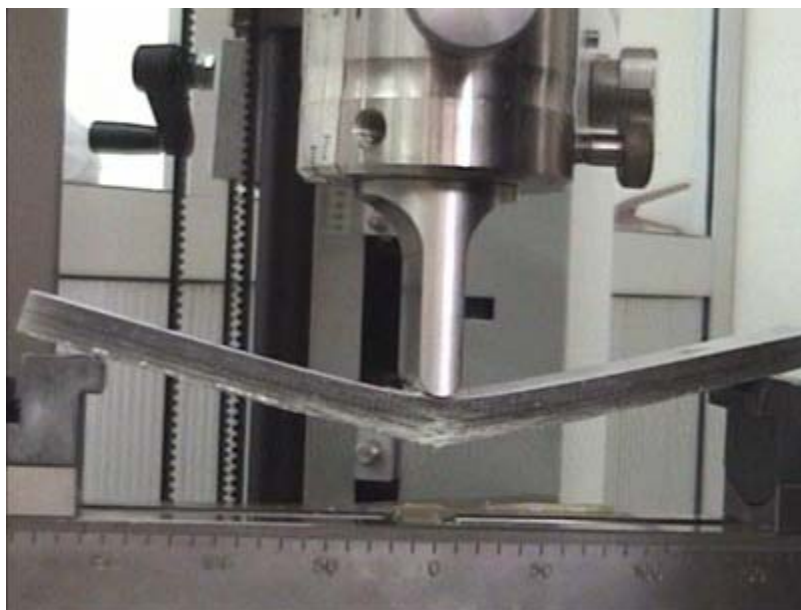


Figure C-3 : Photo représentant la première chute de la charge.

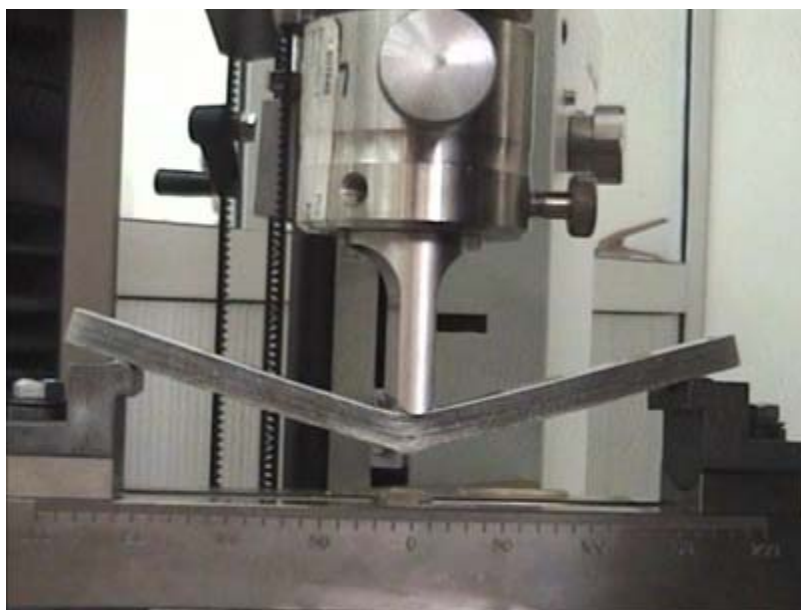


Figure C-4 : Photo représentant la deuxième chute de la charge.

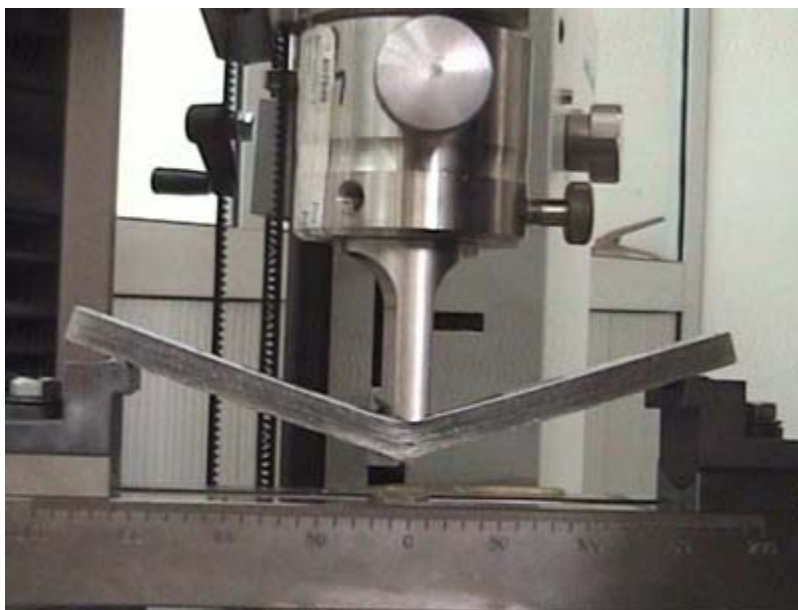


Figure C-5 : Photo représentant fin de l'essai de flexion.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. Mercier. "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thèse, Paris, 2006, 231p
- [2] J. Crank. "The Mathematics of diffusion". Oxford University Press, 2nd edition reprinted. 1983.
- [3] A. Guieu. "Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : Adhésion et vieillissement" ; thèse ENSMP, Avril 2002, p 109-118.
- [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] J. Weiss, C. Bord. "Les matériaux composites". CPE Edition (Edition de l'usine nouvelle), Paris, 1983.
- [7] Gibbs and Cox. "Marine Design Manual for Fiberglass Reinforced Plastics". McGraw-Hill Book Compagny, New York, 1960.
- [8] P. ZINCK. "De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interfaces polyépoxyde-fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles Micro et Macro", Thèse, Lyon, 1999, 197p
- [9] P. Bonniau. "effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites a matrice organique". Thèse, Mars 1983.
- [10] S. Popineau. " Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux colles type aluminium/composite ". Thèse, ENSMP, 2005, 249p.
- [11] B. Dewimille. "Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde".Thèse, ENSMP, Juillet 1981.
- [12] A.C. Loos, G.S. Springer. "Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air". J. Composites Materials, vol. 13, 1979, p131.
- [13] A.C. Loos, G.S. Springer. "Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air". Ed. G.S. Springer, Environmental effects of composite Materials, 1981, pp 34-49.
- [14] Y. Weitsman. "Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate". Journal of. Applied Mechanics, 44(4), 1977, pp 571-76.

- [15] N. Dubois. "Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites". Stage Mastère, Septembre 2003.
- [16] 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.
- [17] S. Huguet. "Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère", Thèse, INSA de Lyon, 2002, pp 14-54.
- [18] Y.J.Weitsman. "Moisture in composites: Sorption and Damage". Fatigue of composites materials, Elsevier Science Pub., 1991, pp 385-429.
- [19] Y.J.Weitsman, Ya-J.Guo. "A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites". Composites Sc. & Technology, 62, 2002, pp.889-908.
- [20] JN. Dewas. In "Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d'Eau dans les matériaux composites type Carbone-Epoxy". Suresnes, 1982.
- [21] B. Dewimille. "Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde".Thèse, ENSMP, Juillet 1981.
- [22] A. Chateauminois. "Effects of hydrothermal aging on the durability of glass/epoxy composites". Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM9), Madrid, 1993.
- [23] 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.
- [24] I. Ghorbel. "Mécanismes d'endommagement des tubes verre-résine pour le transport d'eau chaude : influence de la ductilité de la matrice". Thèse, Ecole des Mines de Paris, Juillet 1990.
- [25] 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". Thèse, Paris, 2006, pp 1-235.
- [26] D Choqueuse, P Davies. "Durabilité de polymères et composites pour application sous-marine", Revue des Composites et des Matériaux Avancés : Durabilité des composites, 12, 2002, pp.25-50.

- [27] G. Springer, B. Sanders, R.W. Tung, "Environmental effects on glass fibre reinforced polyester and vinylester composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 14, 1980.
- [28] QIAN Ping, YANG ZhongZhi. "Application of the ABEEM/MM model in studying the properties of the water clusters (H₂O)_n (n=7–10)". *Science in China Series B: Chemistry*, vol 50, n°2, april 2007, p190-204.
- [29] E. Morel, V. Bellenger and J. Verdu, in "Relations Structure-Hydrophilie des Réticulats Epoxyde-Amine. Edited by Pluralis, Paris, 1984, pp 598-614.
- [30] P. Davies, D. Choqueuse, A. Roy, "Fatigue and durability of marine composites". *Fatigue in Composites*, 27, ed. CRC, 2003, pp 709-729.
- [31] D. Leveque, A. Schieffer, A. Mavel, N. Chemineau, J. Maire. "Analyse multiechelle des effets du vieillissement sur la tenue mécanique des composites à matrice organique". *ONERA, Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 12, 2002, pp 139-162.
- [32] K. A. Hodd, C. H. Lau and W. W. Wright. In "The Water Absorption of Model Epoxy resin Networks Cured with Aromatic Amines", Prague, République Tchèque, 1986, pp 391-406.
- [33] J. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud. "Matières plastiques : Structure-Propriétés, Mise en oeuvre, Normalisation". Edition Nathan, 9, Paris, pp 5-49.
- [34] Gibbs and Cox. "Marine Design Manual for Fiber glass Reinforced Plastics". McGraw-Hill Book Compagny, New York, 1960.
- [35] Gelshield Plus : Manuel d'application. "Compréhension et évaluation de l'Osmose", International peinture SA, Akzo Nobel, 2003, pp 4-14.
- [36] B. Mortaigne, "Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude". *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [37] M Hakkarainen, Guillaume Gallet, Sigbritt Karlsson. "Prediction by multivariate data analysis of long-term properties of glass fiber reinforced polyester composites". *Polymer Degradation and Stability*, 64, 1999, pp 91-99.
- [38] J. Lebel. "Etude des effets de l'humidité sur les composites recouverts de gelcoat". *Mémoire de maîtrise des sciences appliquées*, Ecole polytechnique de Montréal, Septembre 1999, pp 1-97.
- [39] SOO-JIN PARK, JOONG-SEONGJIN et JAE-ROCK 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, pp. 1677–1689
- [40] N. Bouchonneau. "Etude du comportement des systèmes d'isolation thermique pour les grands profondeurs d'eau" ; thèse IFP Paris, 2007, pp 1-200.
- [41] A. Kootsookos, A.P. Mouritz. "Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites". *Composites Science and Technology*, 64, 2004, pp 1503–1511.
- [42] E.P. Gellert, D.M. Turley. "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications". *Composites: Part A* 30, 1999, pp 1259–1265.
- [43] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger. "Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites". *Composites Science and Technology*, 59, 1999, pp 2329-2337.
- [44] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicodemo, L. Nicolais, L. Iaccarino and S. Roccotelli, "Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin". Butterworth & Co (Publishers) Ltd, *Composites*. October 1982, pp.406-410.
- [45] M. Kawagoe, Y. Doi. "Effects of absorbed water on the interfacial fracture between two layers of unsaturated polyester and glass". *Journal of Materials Science*, 36, 2001, pp 5161-5167.
- [46] E. A. Faitel'son, V. P. Korkhov, A. N. Aniskevich, and O. A. Starkova. "Effects of moisture and stresses on the structure and properties of polyester resin". *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 40, n°1, 2004, pp 57-66.
- [47] C. Baley, Y. Grohens, F. Busnel and P. Davies. "Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. Relation between Glass Fibre/Polymer Interfaces and Interlaminar Properties of Marine Composites". *Applied Composite Materials*, 11, 2004, pp 77–98.
- [48] K. K. Phani, N. R. Bose. "Temperature Dependence of Hydrothermal Ageing of CSM-Laminate During Water Immersion", *Composites Science and Technology*, 29, 1987, pp 79-87.
- [49] A. Hodzic, J.K. Kim, A.E. Lowe, Z.H. Stachurski. "The effects of water aging on the interphase region and interlaminar fracture toughness in polymer–glass composites". *Composites Science and Technology*, 64, 2004, pp 2185–2195.
- [50] N.Godin, S.Huguet, R.Gaertner. "Influence of hydrolytic ageing on the acoustic

- emission signatures of damage mechanism occurring tensile tests on a polyester composite: application of a kohonen's map". *Composites structures*, 72, 2006, pp 79-85.
- [51] J. Gutierrez, F. LE LAY, P. Hoarau. "Etude du vieillissement de composites verre résine en milieu marin ". *La construction navale en composites*. IFREMER, Actes de colloques n° 15, communication n° 33, Paris, décembre 1992, pp 346-354.
- [52] "Le vieillissement des polymères". *Laboratoire d'essais et d'évaluation en environnement, Centre d'animation régional en matériaux avancés (carma)*, Décembre 2003
- [53] 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". Thèse, Lyon, 2004, 189p.
- [54] N. Belloul. "Procédé de fabrication de structures en composite verre/polyester". *Mémoire de Magister, Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdes*, 2007, pp 1-70.
- [55] Smith, C.S., "Design of marine structures in composite materials". Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [56] P.K Mallick. "Composite Engineering Handbook", Marcel Dekker Inc. 1997