



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



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES

Faculté de Technologie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER II** en :

Filière : Génie des Procédés.

Option : Génie des Polymères.

Thème

**Caractérisation du composite verre/polyester
insaturé hydrodiluable : étude de la dégradation
hygrothermique**

Présenté par :

AMROUCHE El-ghalia
LOUNNACI Kamila

Devant le jury composé de :

Mme. OUSLIMANI Nassira	Maître de conférences	UMBB	président
Mr. KOUINI Benalia	Maître de conférences	UMBB	Examineur
Mme. BELLOUL Nabila	Maître de conférences	UMBB	Encadreur
Mr. DAOUAD Morsli	Chimiste	USTO	Co-Encadreur

2018/2019

Remerciements

Premièrement, nous remercions **ALLAH** tout-puissant de nous avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience de finir ces cinq années d'études et d'achever ce modeste travail.

À notre promotrice Mme **N. BELLOUL**. Nous vous remercions de nous avoir proposé ce sujet de mémoire et de nous avoir accueillies au sein du groupe polymères du laboratoire des recherches matériaux et environnement (LRME).

Aux membres de jury. Nous vous remercions de l'honneur que vous nous faites, en acceptant d'examiner ce travail.

À notre encadreur monsieur **M. DAOUD** chimiste à l'université de l'Oran. Nous vous remercions pour votre aide et la fourniture des matières. Nous vous remercions également pour l'aide que vous nous avez apportée pour la réalisation de ce travail. Vous nous avez fait le très grand honneur de diriger ce travail tout au long de son élaboration

À notre directeur de laboratoire (LRME) monsieur **ABAIIDIA**. Nous vous remercions premièrement pour nous avoir permis d'être des membres de votre équipe de recherche. Nous vous remercions pour vos nombreuses qualités humaines et professionnelles qui imposent une profonde admiration.

À tous les membres du laboratoire (LRME de l'UMBB). Nous citons madame **F. ADIM**, madame **N. GROUNI**, monsieur **KOUROUGLI**, et monsieur **MOUGARI**. Chacun a contribué à sa manière à la réalisation de ce travail.

À monsieur **ALLIOUCHE** le directeur du laboratoire de macromolécules (INH) et son équipe. Nous vous remercions pour votre aide dans la réalisation de test de caractérisation et votre esprit scientifique nous ont propulsés vers l'avant. Soyez tous assuré de notre reconnaissance et de notre profonde considération.

À monsieur le directeur du Laboratoire de LR-UMPE **A. BENMOUNAH**. Nos remerciements les plus profonds pour nous avoir accueilli au sein du laboratoire, et d'accepter notre demande pour faire le découpage.

À **AMI SAID** membre de l'unité de recherche, qui nous a aidé à réaliser ce travail et de nous guider tout au long de son élaboration. Nous vous remercions également pour l'aide que vous nous avez apportée pour le découpage de nos différentes plaques composites était à l'origine de l'avancement de notre travail. Nous vous sommes particulièrement reconnaissants pour votre patience, votre disponibilité et vos précieux conseils.

Merci à tous ceux qui de près ou de loin, ont conduit à la réalisation de ce mémoire.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

À ma MÈRE et à mon PÈRE, que dieu vous protège comme vous l'avez toujours fait pour nous. Je souhaite seulement que j'aie pu réaliser l'un de vos rêves en poursuivant mes études.

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

À toute ma famille

À mon binôme K.LOUNACI

À tous mes amis

Amrouche Ghalia

DEDICACES

Je dédie ce travail :

À mon PÈRE et à ma MÈRE, que dieu vous protège comme vous l'avez toujours fait pour nous. Je souhaite seulement que j'aie pu réaliser l'un de vos rêves en poursuivant mes études.

À toute ma famille

À mon binôme G.AMROUCHE.

À tous mes amis (surtout Kenza merrah)

LOUNACI KAMILA

Sommaire

Sommaire

Résumé.....	I
Listes des tableaux et des figures.....	III
Introduction générale.....	VI

Chapitre I : Études Bibliographiques

I.1.Introduction.....	2
I.2. Synthèse de composites à matrice résine polyester insaturée.....	2
I.2.1.Matrice.....	2
I.2.2.Renforts et charges	3
I.3.Présentation du matériau composite renforcé par des fibres de verre.....	4
I.3.1.Fibre de verre de renforcement	4
I.3.2.Résine poly ester insaturé.....	5
I.3.3.le moulage au contact.....	6
I.4. Porosité.....	8
I.5. Vieillessement hygrothermique.....	9
I.5.1. Définition.....	9
I.5.2. Diffusion fickienne.....	10
I.5.3. Diffusion non fickienne.....	14
I.6. Conclusion.....	16

Chapitre II : Études expérimentales

II.1.Introduction	17
II.2. Présentation des matériaux	17
II.2.1. Constituants.....	17
II.2.2. Élaboration des matériaux.....	18
II.2.2.1. Éprouvette résine hydrodiluable	18
II.2.2.2. Composites	21
II.3. Conditions de dégradation	22
II.3.1. Dégradation hygrothermique.....	22
II.4. Caractérisations.....	22
II.4.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	22
II.4.2. Suivi gravimétrique.....	23
II.4.3. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	24
II.4.4. Caractérisations mécaniques	24
II.4.4.1. Essais de traction.....	24

II.4.4.2. Essai de flexion trois points	25
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction.....	27
III.2. Caractérisations préliminaire des matériaux par IR.....	27
III.2.1. Spectre FT-IR des résines à l'état liquide.....	27
III.2. 2. Spectre FT-IR de la résine réticulée.....	30
III.3. Caractérisations mécaniques.....	30
III.3.1. Essais de traction.....	31
III.3.2. Essais de flexion trois points.....	33
III.3.3. Discussion des résultats des tests mécaniques.....	35
III.4. Vieillessement hygrothermique	36
III.4.1. Analyse gravimétrique.....	36
III.4.1.1. Résine seule.....	36
III.4.1.2. Matériaux composites.....	38
III.4.1.3. Discussion de la diffusion.....	42
III.4.2. Observations visuelles.....	45
III.4.3. Observation par microscope électronique à balayage (MEB) avant et après dégradation	46
Conclusions générales	51
Références bibliographique.....	55

Résumé

Résumé :

L'objectif du présent travail consiste à comprendre les mécanismes de dégradation hygrothermique d'un composite verre/polyester insaturé hydrodiluable et d'établir une comparaison avec les composites conventionnels en termes de comportements mécaniques. Les immersions sont réalisés dans l'eau de distillée et l'eau de mer à différentes températures,

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) de la résine a révélé la présence une différence entre la composition chimique de la résine polyester hydrodiluable et standard. Les tests mécaniques en traction et en flexion trois points ont montrés que l'ajout de la fibre de verre à la résine polyester hydrodiluable a amélioré ses caractéristiques par rapport à la résine seule, pour des valeurs proches à celles des composites verre/polyester standard ou époxy.

Les effets des différents milieux d'immersion sur le comportement des composites de l'étude sont bien mis en évidence par un suivi de l'absorption de l'eau. Les analyses gravimétriques ont montré un comportement pseudo fickien pour la majorité des échantillons immergés. Des observations microscopiques (MEB) ont confirmé la dégradation des interfaces fibres/matrice.

Mots clés : résine polyester, composite verre/polyester, dégradation hygrothermique, propriétés mécaniques.

Summary:

The objective of this work is to understand the hygrothermal degradation mechanisms of a water-soluble unsaturated glass / polyester composite and to compare with conventional composites in terms of mechanical behavior. The immersions are made in distilled water and seawater at different temperatures.

The Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis of the resin revealed the presence of a difference between the chemical composition of the water-soluble and standard polyester resin. Mechanical tensile and three-point flexural tests have shown that the addition of fiberglass to the water-based polyester resin has improved its characteristics compared to the resin alone, for values close to those of standard glass / polyester composites or epoxy.

The effects of the various immersion media on the behavior of the composites of the study are well evidenced by a monitoring of the absorption of water. Gravimetric analyzes showed pseudo-fickian behavior for the majority of submerged samples. Microscopic observations (SEM) confirmed the degradation of the fiber / matrix interfaces.

Key words: polyester resin, glass / polyester composite, hygrothermal degradation, mechanical properties.

خلاصة:

الهدف من هذا العمل هو فهم آليات تدهور الرطوبة الحرارية لمركب من الزجاج / البوليستر غير المشبع القابل للذوبان في الماء والمقارنة مع المركبات التقليدية من حيث السلوك الميكانيكي. مصنوعة الغمر في الماء المقطر ومياه البحر في درجات حرارة مختلفة

كشفت تحليل فوري للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للراتنج عن وجود فرق بين التركيب الكيميائي لراتنج البوليستر القياسي القابل للذوبان في الماء. أظهرت اختبارات الشد الميكانيكية وثني الانحناء الثلاث نقاط أن إضافة الألياف الزجاجية إلى راتنجات البوليستر القائمة على الماء قد حسنت من خصائصها مقارنة بالراتنج وحده ، لقيم قريبة من تلك الخاصة بمركبات الزجاج / البوليستر القياسية أو الايبوكسي.

يتضح بشكل جيد آثار مختلف وسائل الانغماس على سلوك مركبات الدراسة من خلال رصد امتصاص الماء. وأظهرت تحليلات الجاذبية السلوك الزائف فيقي بالنسبة لمعظم العينات المغمورة. أكدت الملاحظات المجهرية (SEM) تدهور واجهات الألياف / المصفوفة.

الكلمات المفتاحية: راتنجات البوليستر ، مركب زجاجي / بوليستر ، تدهور حراري ، خواص ميكانيكية

LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Molécules de catalyseur P MEC, sous forme de monomère (a) ou dimère (b).....3

Figure I.2 : Représentation schématique de la formation de réseau tri dimensionnel d'un polyester instaurer.....6

Figure I.3 : Procédé de moulage au contact.....7

Figure I.4 : Diffusion dans une plaque mince.....11

Figure I.5 : Courbe d'absorption Fickienne.....13

Figure I.6 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne.....15

Chapitre II

Figure II.1 : Résine polyester hydrodiluable avant et après ajout de l'eau et agitation respectivement à gauche et à droite.....19

Figure II.2 : Éprouvettes d'essais en résine UP hydrolysable, (a) éprouvette de traction, et (b) éprouvette de flexion, avec h=3~4mm.....20

Figure II.3 : Les défauts des éprouvettes lorsque un mauvais mélangeage.....21

Figure II.4 : Éprouvettes de composites pour les tests traction et flexion.....22

Figure II.5 : Mise en place de l'éprouvette de traction avec extensomètre.....25

Figure II.6 : Mise en place de l'éprouvette de flexion.....26

Chapitre III

Figure III.1 : Spectre d'absorption IR de la résine hydrodiluable avant l'ajout de l'eau à l'état liquide.....28

Figure III.2 : Spectre d'absorption IR de la résine hydrodiluable après l'ajout de l'eau à l'état liquide.....28

Figure III.3 : Spectre d'absorption IR de la résine standard polylite à l'état liquide.....29

Figure III.4 : Spectre d'absorption IR de la résine hydrodiluable élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur.....30

Figure III.5 : Évolution de module d'élasticité en traction pour différents matériaux.....32

Figure III.6 : Évolution de la déformation à la rupture en traction pour différents matériaux.....32

Figure III.7 : Évolution de la résistance maximale en traction pour différents matériaux.....33

Figure III.8 : Évolution de module d'élasticité en flexion pour différents matériaux.....	34
Figure III.9 : Évolution de déformation maximale en flexion pour différents matériaux.....	34
Figure III.10 : Évolution de contrainte maximale en flexion pour différents matériaux.....	35
Figure III.11 : Cinétique d'absorption de la résine hydrodiluable : en immersion dans l'eau de mer à deux températures et en immersion dans de l'eau distillée à deux températures.....	37
Figure III.12 : Cinétique d'absorption de la résine standard : en immersion dans l'eau de mer à deux températures et en immersion dans de l'eau distillée à deux températures.....	38
Figure III.13 : Cinétique d'absorption des différents matériaux composites en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée à deux températures : à température ambiante et à 60°C.....	40
Figure III.14 : Prise de masse de composite et résine hydrodiluable en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée à deux températures (température ambiante et 60°C).....	43
Figure III.15 : Prise de masse de composite et résine standards en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée à deux températures (température ambiante et 60°C).....	44
Figure III.16 : Prise de masse attribuée aux fibres et aux interfaces à température ambiante et à 60°C, dans deux milieux d'immersion : (a) dans l'eau distillée, (b) dans l'eau de mer.....	45
Figure III.17 : Changement de couleur du composite au cours du vieillissement en immersion : (I) dans l'eau distillé, (II) dans l'eau de mer, (a) non vieilli, (b) vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 60°C.....	45
Figure III.18 : Changement de couleur d'une résine au cours du vieillissement en immersion : (I) dans l'eau distillé, (II) dans l'eau de mer, (a) non vieilli, (b) vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 60°C.....	46
Figure III.19 : Observation au MEB du composite hydrolysable sur les deux surfaces.....	46
Figure III.20 : Observation au MEB de la résine hydrodiluable sur les deux surfaces.....	47
Figure III.21 : Observation au MEB du composite immergé dans l'eau de mer : (1) à 25°C et (2) à 60°C sur les surfaces : (a) 1 ^{ère} surface, (b) 2 ^{ème} surface, (c) le coté.....	48
Figure III.22 : Observation au MEB du composite immergé dans l'eau distillé : (1) à 25°C et (2) à 60°C sur les surfaces : (a) 1 ^{ère} surface, (b) 2 ^{ème} surface, (c) le coté.....	49

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine POLYLITE 442-100.....	17
Tableau II.2 : Caractéristiques du catalyseur PMEC 50.....	18

Tableau II.3 : Propriétés des fibres de verre de renforcement.....18

Chapitre III

Tableau III.1 : Évolution des propriétés mécaniques en traction de la résine et des différents composites.....31

Tableau III.2 : Évolution des propriétés mécaniques de flexion trois points de la résine et des différents composites.....33

Tableau III.3 : la prise en masse de palier de saturation pour la résine et les composites en %.....41

Introduction générale

Introduction générale :

Les composites verre/polyester sont des matériaux très sollicités dans les domaines structurels et même, on connaît divers applications pour un seul type de matériau. Cependant l'utilisation d'un solvant comme le styrène dans la composition de la résine polyester, reste un sérieux problème lié directement à la santé et à l'environnement. C'est pourquoi, une alternative de réduction de la quantité de styrène par l'ajout d'un agent diluant écologique s'est imposée et on a assisté à la naissance d'une nouvelle résine ayant l'eau comme agent de dilution.

Ce nouveau produit doit tout de même remplir les exigences des cahiers de charges afin de valider l'application dans les applications courantes des composites verre/polyester et cela, par des caractérisations physique, chimique et mécanique ou encore le comportement à long terme de ces matériaux selon le type de sollicitation.

C'est pourquoi, nous nous sommes fixé pour objectif de faire une caractérisation d'un composite verre/polyester hydrodiluable en terme de propriétés mécanique, de suivre sa dégradation hygrothermique en milieu marin et eau distillée et faire une comparaison avec les propriétés des composites conventionnels.

Le présent travail consiste dans un premier temps, à comprendre et étudier l'effet du vieillissement sur la structure chimique et sur le comportement mécanique des composites verre/polyester immergés dans de l'eau à différentes températures.

Ce travail comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur les matériaux composites structurels et l'aspect théorique du vieillissement des matériaux composites à matrice polymère, dans un environnement hygrothermique.

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. Il contiendra, aussi, tous les autres résultats obtenus sur la résine et le matériau composite vieilli et non vieilli ainsi que leurs discussions.

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

Chapitre I :
Études bibliographiques

I.1. Introduction :

Ce chapitre rassemble les éléments de la bibliographie nécessaire à la réalisation de ce travail, qui consiste à étudier des matériaux composites à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester, préparés par le procédé moulage au contact.

La première partie de ce chapitre porte sur une présentation brève des résines polyester insaturées ainsi que sa méthode d'élaboration.

La deuxième partie est consacrée au développement du comportement à la présentation des matériaux composites.

Enfin, la troisième partie porte l'étude de la dégradation des matériaux composites et des résines, et les techniques d'analyses utilisées.

I.2. Synthèse de composites à matrice résine polyester insaturée :

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs.

I.2.1. Matrice :

La résine polyester insaturée présente des propriétés médiocres si elle est utilisée seule, cependant, son assemblage à d'autres matériaux s'avérera plus intéressant et trouve d'ailleurs une multitude d'applications de la vie courante.

Le durcissement de la résine polyester insaturé contenant un monomère insaturé (généralement le styrène) est réticulé à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux initial à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible. La réaction est exothermique et la température de la résine augmente progressivement depuis le gel jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite lentement à la température ambiante.

Le durcissement sera d'autant plus rapide ou, si l'on préfère, le temps nécessaire dans le moule sera d'autant plus court que la courbe de température en fonction du temps se rapprochera davantage de la verticale. La réaction de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la nature et du dosage du système catalytique.

a. Catalyseur :

Le peroxyde éthylique méthylique cétone (PMEC) est le catalyseur le plus couramment utilisé pour activer la réaction de polymérisation. C'est un explosif puissant à base de peroxyde d'acétone ; des mesures de sécurité sont donc nécessaires lors de son utilisation et de son entreposage. À température ambiante, le PMEAC est liquide, incolore et a une texture huileuse [1]. Les formules chimiques sont rapportées sur la figure I.1 :

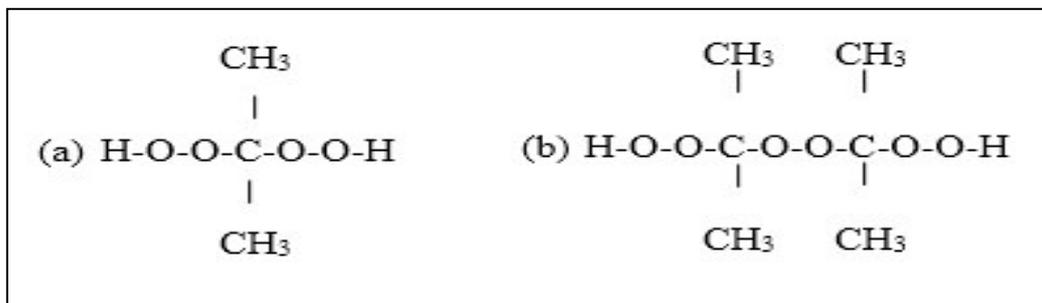


Figure I.1 : Molécules de catalyseur PMEAC, sous forme de monomère (a) ou dimère (b)

b. Accélérateur :

Pour obtenir un durcissement rapide à température ambiante, des accélérateurs de polymérisation sont utilisés. Cette substance est ajoutée en faible quantité au catalyseur pour augmenter l'activité [2]. Les accélérateurs sont principalement des sels métalliques comme l'octoate de cobalt ou la naphthénate de cobalt. Ces composés réagissent avec le catalyseur à température ambiante libérant des radicaux libres qui initient la réaction de polymérisation.

I.2.2. Renforts et charges :

Ce sont toutes des substances inertes, minérales ou végétales qui, ajoutées à un polymère de base, permettent de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien réduire le prix de revient du matériau transformé.

À l'inverse des matières thermoplastiques, les matières thermodurcissables ont toujours contenu des charges de nature et de forme variée, à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60 % en masse.

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, les substances utilisées comme charges pour le polymère devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- Compatibilité avec la résine de base ;
- Mouillabilité ;
- Uniformité de qualité et de granulométrie ;
- Faible action abrasive ;
- Bas prix de revient.

Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont [3] :

- Caractéristique mécanique élevée (rigidité, résistance à la rupture, dureté... etc.) ;
- Masse volumique faible ;
- Bonne compatibilité avec les résines ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Faible coût ; ... etc.

Dans la présente étude, nous allons nous intéresser aux matériaux à base de résine polyester insaturé hydrodiluable utilisant le styrène et l'eau comme agents de réticulation.

I.3.Présentation du matériau composite renforcé par des fibres de verre :

I.3.1.Fibre de verre de renforcement :

Le verre, sous forme massive, est caractérisé par une très grande fragilité attribuée à une sensibilité élevée à la fissuration. En revanche, élaboré sous forme de fibres de faible diamètre (compris entre 9 μ m et 24 μ m), le verre perd ce caractère et possède alors de bonnes caractéristiques mécaniques [4,5]. Les fibres sont élaborées à partir d'un verre filable, appelé verre textile, composé de silice, d'alumine, de chaux, de magnésie, etc. ces produits peu coûteux, associés à des procédés d'élaboration assez simples, confèrent aux fibres de verre un excellent rapport performances/prix, qui les place de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans les matériaux composites. Suivant leur composition, différents types de verres peuvent être obtenus ; dans la pratique, les verres de types E, utilisés dans cette étude, constituent la presque totalité du tonnage de verre textile produit actuellement [6,7].

Les fibres issues de la filière ne peuvent pas être utilisées pour former les fils de base du composite sans avoir subi un traitement d'ensimage destiné à assurer la cohésion entre elles, à les protéger contre les risques de détérioration par la manipulation et l'abrasion, à les isoler de l'humidité et à éviter la création de charges électrostatiques par frottement [8].

L'ensimage réalisé en sortie de filière, est une opération qui consiste à déposer à la surface des fibres un agent remplissant les fonctions précitées. En plus de ces exigences propres aux fibres elles mêmes, il a pour rôle de favoriser leur intégration dans la réalisation de composites. Lors de la mise en œuvre, l'ensimage doit faciliter l'imprégnation des fibres par la résine, c'est à dire augmenter le mouillage superficiel et assurer la pénétration de la résine au cœur des filaments. En usage, il doit favoriser la liaison verre/résine dont dépendent les performances mécaniques du composite, mais également le comportement du matériau au vieillissement, sa résistance à l'humidité et à la corrosion [9-11].

I.3.2. Résine poly ester insaturé :

Les résines Les résines polyesters insaturées (UP) sont des mélanges composés de ce qu'on appelle un pré polymère polyester (oligomères polymérisables) et d'un monomère vinylique.

Le pré polymère est. Un polycondensat d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs acides (et/ou anhydride de diacide), dont l'un au moins contient une double liaison éthylénique. Ce pré polymère est mis en solution dans un monomère insaturé, qui sert dans un premier temps de solvant et dont les insaturations éthyléniques sont susceptibles de réagir ultérieurement par copolymérisation radicalaire avec les doubles liaisons des prépolymères polyesters [12,14].

Ce mélange, désigné sous le nom de résine polyester insaturé, est stabilisé par des inhibiteurs afin d'éviter tout avancement d'une éventuelle réaction, sous l'action de la température ou de radiations lumineuses en assurant ainsi sa conservation au stockage [12].

Les polyesters insaturés sont les résines les plus utilisées, elles se présentent sous la forme d'une solution polyacide plus polyalcool qui se rigidifie sous l'action d'un catalyseur et de l'action de la chaleur. Elles présentent le grand défaut d'émettre des vapeurs de styrène au cours de la polymérisation et d'être difficiles à stocker [15].

L'apport d'un amorceur radicalaire à la résine UP en présence d'un accélérateur, conduit à la formation de matériaux réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants (figure I-2) [16].

Les résines UP sont rarement utilisées seules, elles sont mélangées à différentes charges dont le rôle est de faciliter la mise en œuvre ou d'améliorer certaines propriétés, comme la dureté, la réaction au feu, la thixotropie, la viscosité, le retrait, etc. [12,17].

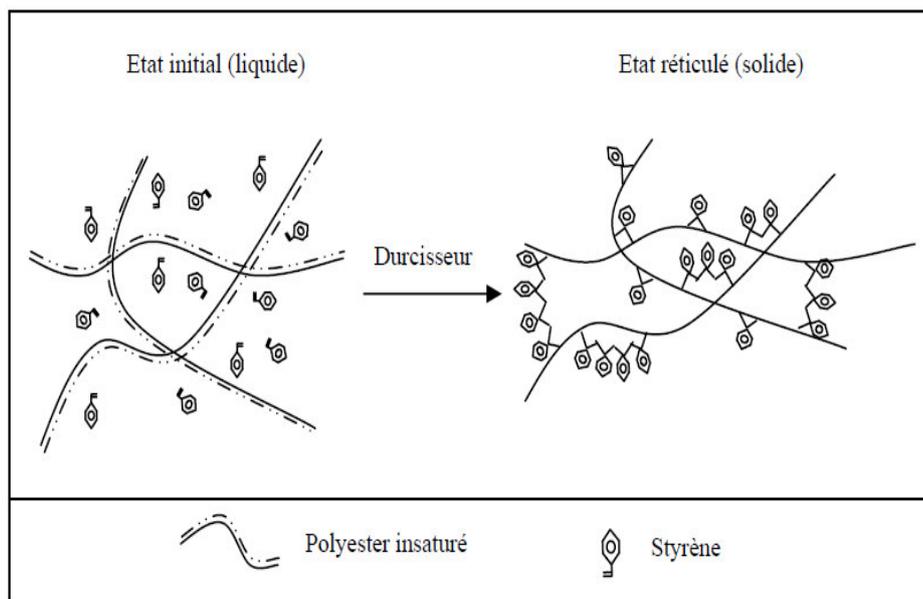


Figure I.2 : Représentation schématique de la formation de réseau tri dimensionnel d'un polyester instaurer [4]

I.3.3.le moulage au contact :

Appelé également moulage à la main (figure I-4), ce procédé s'effectue à température ambiante et sans pression. Il consiste à déposer sur un moule ouvert, des couches de renforts, enduites d'une résine liquide, accélérée et catalysée, pour être mises en forme progressivement au moyen d'un rouleau d'égaleur et de pinceaux. La pièce est démoulée après durcissement de la résine [17,18].

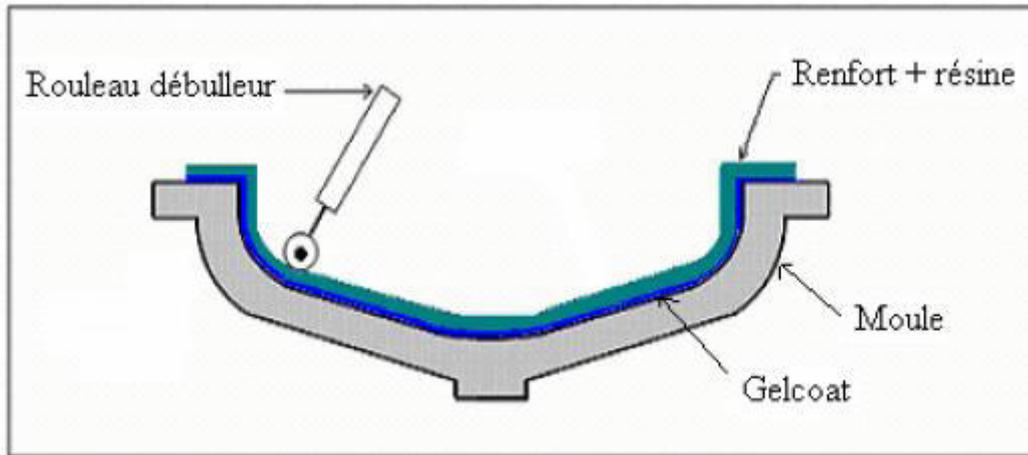


Figure I.3 : Procédé de moulage au contact

Il existe plusieurs sortes de moule : les moules en plâtre, en bois, en tôle, en résine polyester renforcée par des fibres de verre, etc., le choix de l'un ou de l'autre se fait selon la géométrie de la pièce, l'aspect de la surface recherché et le nombre de pièces à fabriquer [18].

Avant de débiter la stratification, il est nécessaire de recouvrir le moule d'un agent démoulant afin de faciliter le démoulage des pièces, puis d'appliquer à l'aide d'un pinceau ou d'un pistolet, une couche fine de gel-coat (résine polyester insaturé isophthalique) qui est responsable de l'aspect final de la surface de la pièce telle que la brillance et la couleur. Après gélification de cette couche, les différents plis de renfort sont disposés un par un en les imprégnant de résine et cela, jusqu'à obtention de l'épaisseur voulue.

Les résines UP sont formulées généralement de manière à pouvoir polymériser en un temps suffisant pour permettre de réaliser le moulage tout en limitant l'exposition à l'atmosphère au strict nécessaire puisque, l'oxygène réagit plus facilement avec les radicaux libres en formant une pellicule collante à la surface du composite. Cette pellicule peut être évitée en diluant dans la résine moins de 0,1 % de cire de paraffine. Au cours de la cuisson, la cire est expulsée de la solution et forme une pellicule protectrice sur la surface [19].

Afin d'abaisser le coût des résines qui sont utilisées en grande quantité, elles sont fréquemment mélangées avec des charges minérales du type carbonates de calcium CaCO_3 . Cela permet également de réduire le retrait volumique consécutif à la polymérisation, qui atteint 6% à 8% pour le polyester pur [20].

Les résines thermodurcissables utilisées au cours du procédé moulage au contact sont caractérisées par une viscosité relativement modérée (moyenne) comprise entre 5 et 10 poises.

Les renforts fibreux utilisés sont essentiellement de deux types, il peut s'agir de mats, constitués de fibres réparties aléatoirement (taux massique d'environ 30%) et/ou de tissus de maille diverses (taux massique d'environ 50% à 70%) [21].

Le procédé moulage au contact est dit de petites séries allant de 1 à 1000 pièces / années ses principaux avantages sont [17,22] :

- la facilité de réalisation de pièces et de structures légères, résistantes avec des formes et des courbes complexes ;
- les pièces sont de petites à très grandes dimensions ;
- possibilité de réparation de pièces en composite et d'application de revêtement sur supports divers et in situ ;
- très bel aspect de surface des pièces (côté gel-coat) ;
- le faible niveau de l'investissement.

Les principaux inconvénients sont de trois ordres :

- l'importance du facteur humain qui est prépondérant pour la qualité de la pièce moulée ;
- les conditions de travail, peu agréables en raison d'une part de la manipulation des résines, et d'autre part du dégagement de vapeurs de styrène qui sont irritantes et toxiques au-delà d'un certain seuil de concentration dans l'air, cela nécessite l'installation d'une ventilation adaptée au plan de travail et à l'atelier ;
- l'obtention d'une seule face lisse sur la pièce moulée ; seule, en effet, la face en contact avec le moule a un bel aspect, l'autre étant brute de moulage ; cet inconvénient est parfois rédhibitoire lorsque la pièce doit avoir ses deux faces d'un bel aspect.

I.4. Porosité :

La formation des pores ou de vides est inévitable dans les processus industriels de transformation des composites utilisés pour bateaux. Smith [23] a indiqué que le taux de vide dans les composés pour les structures marines est généralement au-dessous de 5%.

Cette valeur peut sembler très grande comparée aux composés aérospatiaux. Cela est dû au procédé moulage au contact, fréquemment utilisé dans la construction naval, et au fait que le taux du vide soit directement lié à la qualité du compactage manuel.

Les études scientifiques de la porosité dans les composites traitent différents aspects comme [24] :

- le développement des vides pendant le cycle de traitement ;
- les méthodes pour réduire la porosité ;
- L'influence des vides sur le comportement mécanique.

Le rapport entre le contenu du vide et la résistance au cisaillement inter laminaire a été étudié par plusieurs auteurs, tous ont noté une réduction de la résistance au cisaillement avec l'augmentation du contenu du vide [24]. Et puisque, il est très difficile d'éliminer complètement le vide, il est nécessaire de définir une valeur seuil, acceptable pour le contrôle de qualité, au-dessous de laquelle il n'y a aucune perte significative des propriétés des composites industriels. Cette valeur est prise égale 1% [25], bien que, les composites des structures marines ne satisfont pas ce critère.

I.5. Vieillessement hygrothermique :

I.5.1. Définition :

Le vieillissement est défini par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [26].

Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. En présence d'humidité et d'eau, les composites à base de résines thermodurcissables voient leurs propriétés se dégrader. Différents mécanismes de dégradation existent (chimique, physique) et sont conditionnés par la diffusion de l'eau au sein du composite.

La cinétique d'absorption est très complexe, car les fluides peuvent interagir avec les constituants du composite, ce qui rend la cinétique dépendante du type de fluide en contact, sa concentration, sa structure (porosité, défauts structuraux,...) et les caractéristiques de ses constituants. L'origine des développements mathématiques de la diffusion repose sur les travaux de Fick (1855) qui a établi ses équations par analogie entre

les phénomènes de transfert de chaleur par conduction et de transfert de masse. Mais le modèle fickien, dont les hypothèses simplifiées ne sont pas toujours vérifiées, ne parvient pas à modéliser la plupart des systèmes polymère-solvant. Les théories ultérieures attribuent généralement le comportement non Fickien à une différence entre la mobilité du soluté et la vitesse de réarrangement des chaînes polymères [27].

I.5.2. Diffusion fickienne :

Le phénomène de transfert de masse est, à l'image de la diffusion, un processus de déplacement moléculaire. Le gradient de concentration d'espèce diffusante induit un flux $\vec{\phi}$ qui lui est proportionnel. La vitesse de diffusion (première loi de Fick) est caractérisée par le coefficient de diffusion D selon l'équation (I.1) :

$$\vec{\phi} = -D \vec{\text{grad}} C \quad (\text{I.1})$$

Où :

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

C : concentration du solvant au sein du milieu en mol/m^3

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. En considérant 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 (I.2).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\vec{\phi}) \quad (\text{I.2})$$

La seconde loi de Fick est donnée par l'équation I.3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(-D \vec{\text{grad}} C) \quad (\text{I.3})$$

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

$$\vec{\phi} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I.4})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.5)$$

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 (I.5) nécessite la connaissance de la géométrie du milieu ainsi que l'ensemble des conditions aux limites. Crank [28] 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 (figure I.5). 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.

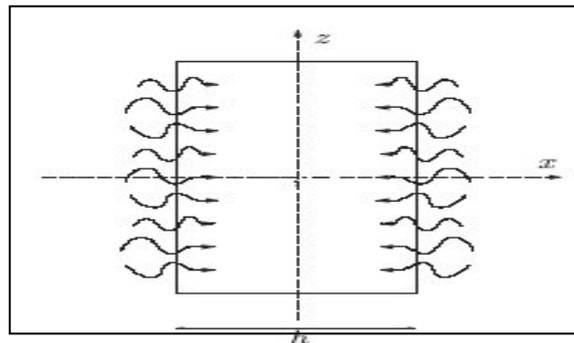


Figure I.4 : Diffusion dans une plaque mince [29]

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 (I.6). Par résolution de l'équation différentielle (I.5) grâce aux transformées de Laplace :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 \cdot t\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{h}\right) \quad (I.6)$$

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 et homogène à l'intérieur de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon sec au départ, C_0 est nulle

C_1 : concentration au niveau de la surface de la plaque

C : concentration 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 :

$$M_t = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} A \cdot C(x, t) dx \quad (I.7)$$

Si l'on note M_t la masse d'eau absorbée après un temps infini, l'équation (I.6) s'écrit alors :

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

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.6.

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.

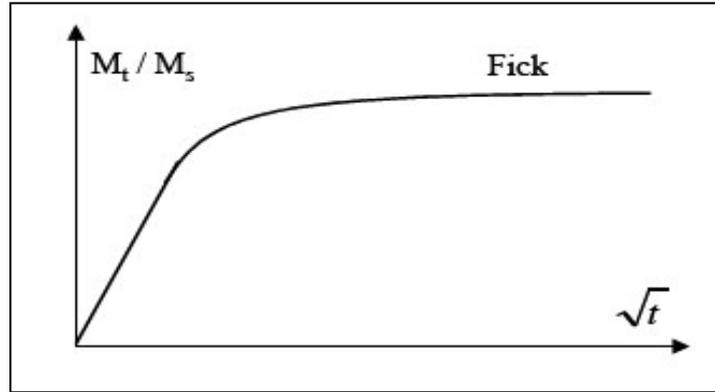


Figure I.5 : Courbe d'absorption Fickienne [30]

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 $M_t/M_s \leq 0,5$ (temps courts), l'équation (I.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (\text{I.9})$$

- Lorsque $M_t/M_s > 0,6$ (temps longs), l'équation (I.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{h^2}\right) \quad (\text{I.10})$$

Il existe aussi des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer, qui proposent une expression simplifiée de l'équation (I.8) [31].

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \exp\left(-7,3 \left(\frac{D \cdot t}{h^2}\right)^{0,75}\right) \quad (\text{I.11})$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell [32] qui cherchent à modéliser les phénomènes de vieillissement de composites époxy-fibres de carbone.

Des essais expérimentaux permettent de tracer des courbes similaires à celle de la Figure I.6. 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 [29,32-34] selon l'équation (I.12).

$$\beta = 1 + \frac{h}{b} + \frac{h}{l} \quad (I.12)$$

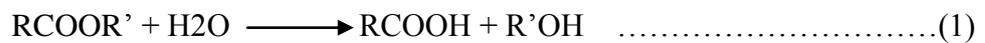
Avec, b et l sont respectivement la largeur et la longueur de l'échantillon. La relation (1.9) s'exprime alors de la manière suivante :

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

D'autre part, lorsque la diffusion a lieu à travers un seul côté d'une plaque, par exemple pour $x > 0$ seulement, l'équation (1.13) reste valable en remplaçant h par $2h$. [29].

I.5.3. Diffusion non fickienne :

L'évolution des cinétiques de sorption d'eau des polymères ou composites à matrice polymère dépend du comportement du matériau et présente dans de nombreuses circonstances des écarts par rapport au comportement fickien [30,35]. Dans certains cas, ces écarts prennent l'allure d'une déviation négative de la courbe de sorption. 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 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 la formation de fonctions hydrophiles (alcool et acide) qui vont augmenter la quantité d'eau que va pouvoir absorber le réseau (équation 1) [35].



Les courbes schématiques données sur la figure I.7 sont représentatives des différents cas rencontrés dans la littérature.

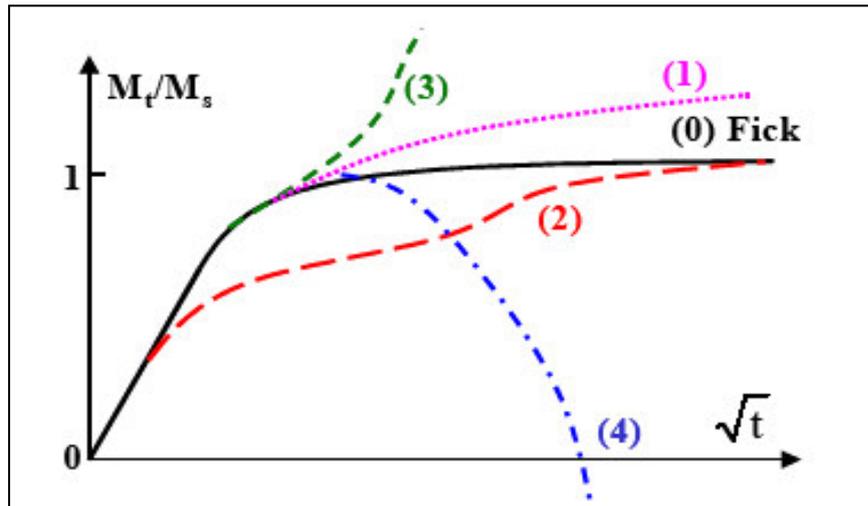


Figure I.6 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne [36].

- La courbe (0) correspond au comportement fickien.
- La courbe (1), caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré [37]. L'équilibre n'est jamais atteint.
- La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir [38,39-40].
- 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 [40,41].
- Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau après une certaine durée de vieillissement [31, 42,38]. 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 être 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 [30].

I.6. Conclusion :

Il existe dans la littérature beaucoup de références qui traitent les matériaux composites à base de polyesters insaturés ainsi que le mode de dégradation de ce genre de matériaux. Cependant, nous n'avons pas trouvé de documents qui traitent de la nature chimique ou des propriétés en général des résines polyester insaturé hydrodiluable.

Dans ce travail, nous allons nous limiter à l'étude de ces dernières résines afin de nous inspirer des travaux réalisés sur les résines standards.

Chapitre II :
Études expérimentale

II.1. Introduction :

Il faut rappeler que le présent travail consiste en l'étude du comportement d'une résine polyester insaturé hydrodiluable et des composites stratifiés correspondant en fibre de verre. Cette étude se fera en comparaison avec les matériaux composites à base de polyester standard et d'époxy. Une étude du comportement des composites en milieu hygrothermique sera entamée en dernier.

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 :

Deux types de résine polyester insaturée pré-accélérées à base d'acide ortho phtalique sont utilisées comme matrice dans ce travail. La première est une résine POLYLITE 442-100 de RECHOLD et la deuxième est une résine hydrodiluable synthétisée par un formateur expert « Monsieur DAOUD Morsli » au niveau du laboratoire LCMIA de l'université d'Oran. Le durcissement de ces résines pré-accélérées nécessite l'ajout d'un amorceur qui est une solution de peroxyde, nommée PMEC 50 (solution à 50 % par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif). Les caractéristiques des produits utilisés sont résumées dans les tableaux II.1 et II.2 :

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine POLYLITE 442-100

Caractéristiques avant ajout de catalyseur		Caractéristiques après ajout de catalyseur	
Densité	1,10	Dureté Barcol	40
Teneur en styrène	39%	Résistance de rupture de flexion	105 MPa
Viscosité à 28°C	380-480 cPs	Module d'élasticité en flexion	4200MPa
Indice d'acide	22,5 mg KOH/g	Température de fléchissement sous charge	62°C
Couleur	80 Hazan		

Tableau II.2 : Caractéristiques du catalyseur P MEC 50

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

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.3. Les mats sont à fibres courtes réparties aléatoirement et de masse surfacique 300 g/m², 450 g/m² et 600 g/m². Les fiches techniques de ces différents renforts sont présentées en annexe :

Tableau II.3 : 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	Épaisseur théorique (mm)
M501-300	300	30	0,7

II.2.2. Élaboration des matériaux :

II.2.2.1. Éprouvette résine hydrodiluable :

L'élaboration des éprouvettes de résine hydrodiluable a été faite à température ambiante en introduisant 28% d'eau distillée dans la résine pré-accélérée, de manière progressive et sous agitation pendant presque 15min. Un aspect laiteux est obtenu à la fin de cette opération comme le montre la figure II.1.

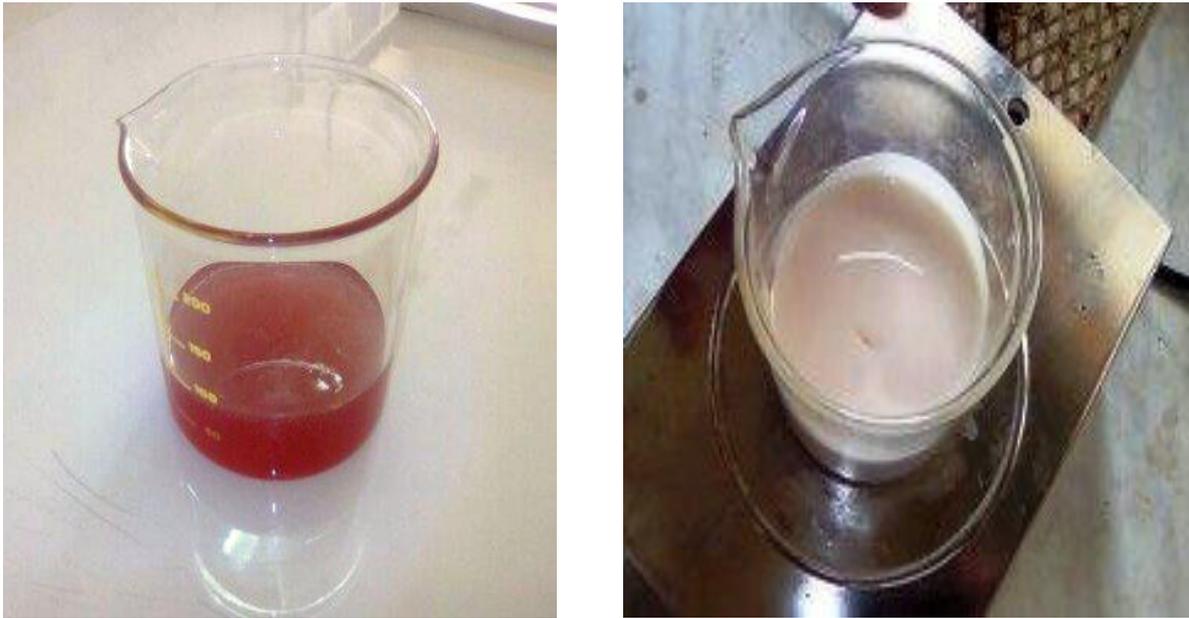


Figure II.1 : Résine polyester hydrodiluable avant et après ajout de l'eau et agitation respectivement à gauche et à droite

Le durcissement de la résine est assuré par l'ajout de 2% de P MEC 50 dans la résine conformément aux indications des fiches techniques des fournisseurs.

La transformation de la résine est effectuée par coulée dans des moules en silicone et en acier conçus selon les dimensions requises par les normes ISO 527 pour la traction, NF T 51-001 pour la flexion. La figure II.2 montre la forme et les dimensions des éprouvettes.

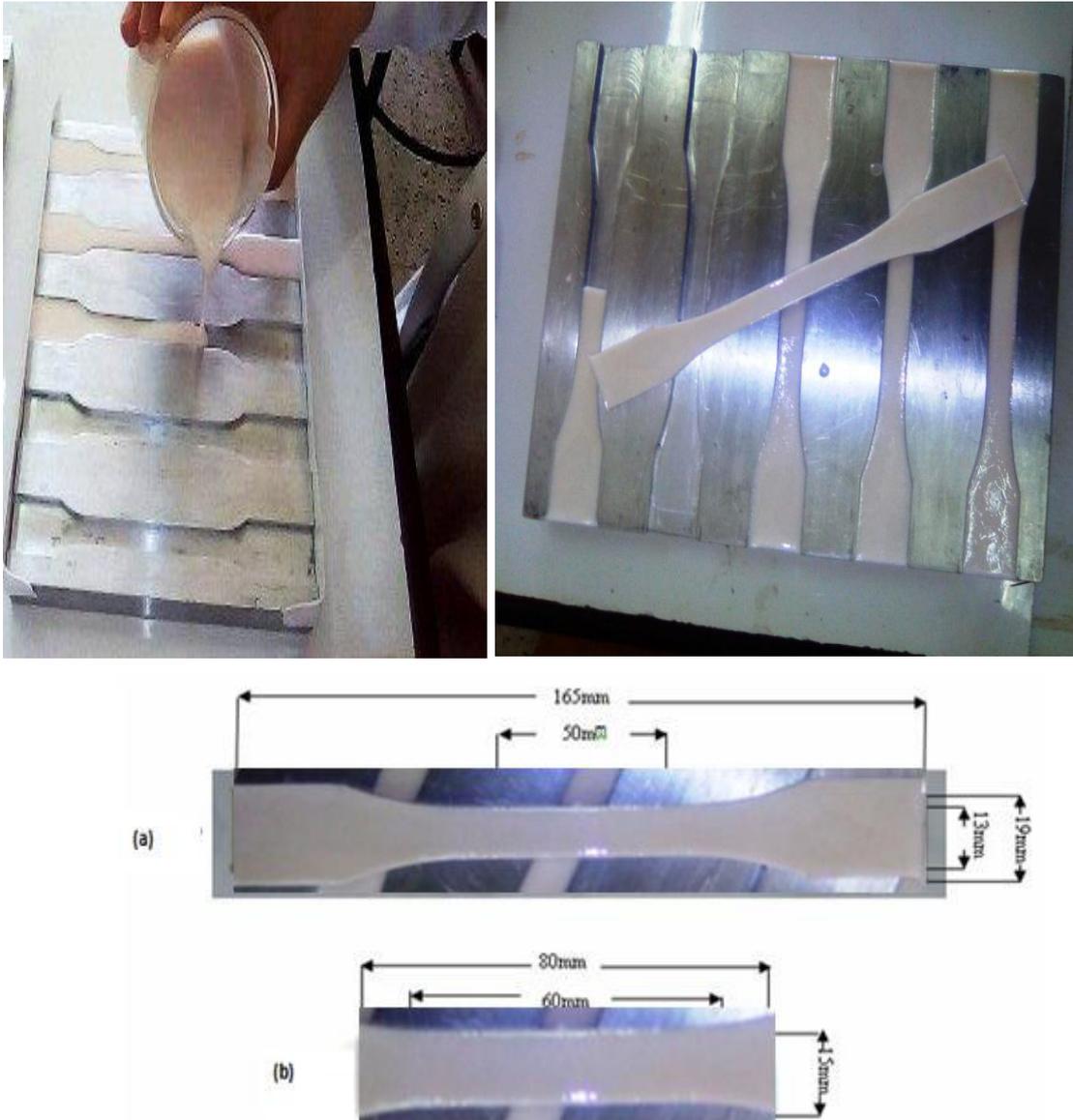


Figure II.2 : Éprouvettes d'essais en résine UP hydrolysable, (a) éprouvette de traction, et (b) éprouvette de flexion, avec $h=3\sim 4\text{mm}$

Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et subissent par la suite une post cuisson à 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [43] 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.

Il est à noter que le moule est préalablement traité avec une cire de démoulage afin de faciliter le démoulage des éprouvettes.

Il est également à noter que l'ajout de l'eau et son agitation avec la résine est opération délicate qui nécessite au préalable, un apprentissage afin d'obtenir des solutions bien

homogène. Une mauvaise manipulation mène à une séparation rapide de l'eau de la partie huileuse comme le montre la figure II.3 :

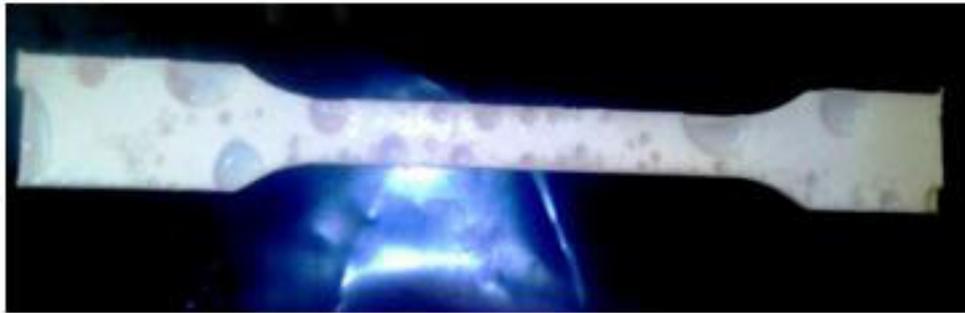


Figure II.3 : Les défauts des éprouvettes lorsque un mauvais mélangeage

II.2.2.2. Composites :

Nous avons élaboré des plaques en composite verre/résine polyester insaturée hydrolysable ou standard ou époxy de dimensions $(300 \times 400 \times (3 \text{ à } 4)) \text{mm}^3$ de séquence de stratification de deux plis mat300 recommandée par les experts . Le procédé utilisé est le moulage au contact qui consiste à empiler les différentes couches imbibées de résine et les compactées manuellement à l'aide d'un rouleau d'ébulleur jusqu'à obtention de la séquence désirée.

En général, le taux de fibre est de 30% dans un pli mat. Quant au taux du P MEC, il est de 2%. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les plaques sont démoulées et subissent par la suite une post cuisson à température ambiante pendant 2 mois ou une post cuisson à température 40°C pendant 16 heures.

Les éprouvettes sont préparées selon les normes ISO 527 pour la traction (figure II.4a) et NF T 51-001 pour la flexion (figure II.4b). 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.

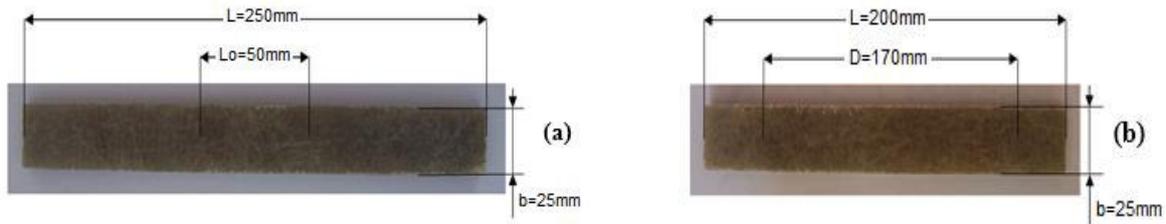


Figure II.4 : Éprouvettes de composites pour les tests traction et flexion

II.3. Conditions de dégradation :

II.3.1. Dégradation hygrothermique :

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 d'absorption que nous avons appliqué est basé sur les travaux réalisés et rapportés par les références [43] et [44]. Nous avons procédé par immersion des éprouvettes dans de l'eau de mer et l'eau distillée à température ambiante et 60°C . Nous n'avons pas considéré des températures plus élevées car, en général à partir de 70°C des dégradations structurelles peuvent avoir lieu dans ce type de résine [44].

La mise en immersion des matériaux de l'étude est réalisée dans des étuves.

II.4. Caractérisations :

II.4.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier :

L'infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse moléculaire basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges.

Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire. En analysant des matériaux avec cette technique on peut observer la présence de groupes fonctionnels par le mode de vibratoire de leurs liens, ce qui nous permet de comparer les spectres des échantillons.

Les échantillons du polyester utilisé sont sous forme de liquide et de poudre ont été analysés en mode ATR. Les différents spectres seront obtenus en absorption avec une résolution de 8 cm^{-1} .

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU 8400 S. 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} .

II.4.2. Suivi gravimétrique :

L'une des méthodes les plus utilisées pour suivre l'absorption des liquides par un matériau est la gravimétrie. Cette dernière consiste à suivre l'évolution de la masse des échantillons 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 :

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

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 %).

II.4.3. Observation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) :

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

II.4.4. Caractérisations mécaniques :

II.4.4.1. 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 (figure II.5).

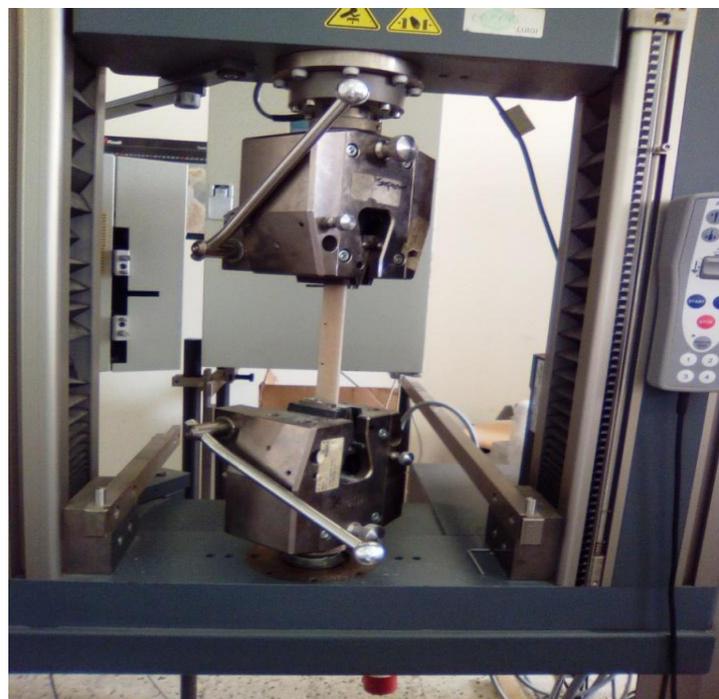


Figure II.5 : Mise en place de l'éprouvette de traction avec extensomètre

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.4.4.2. 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 lisse.

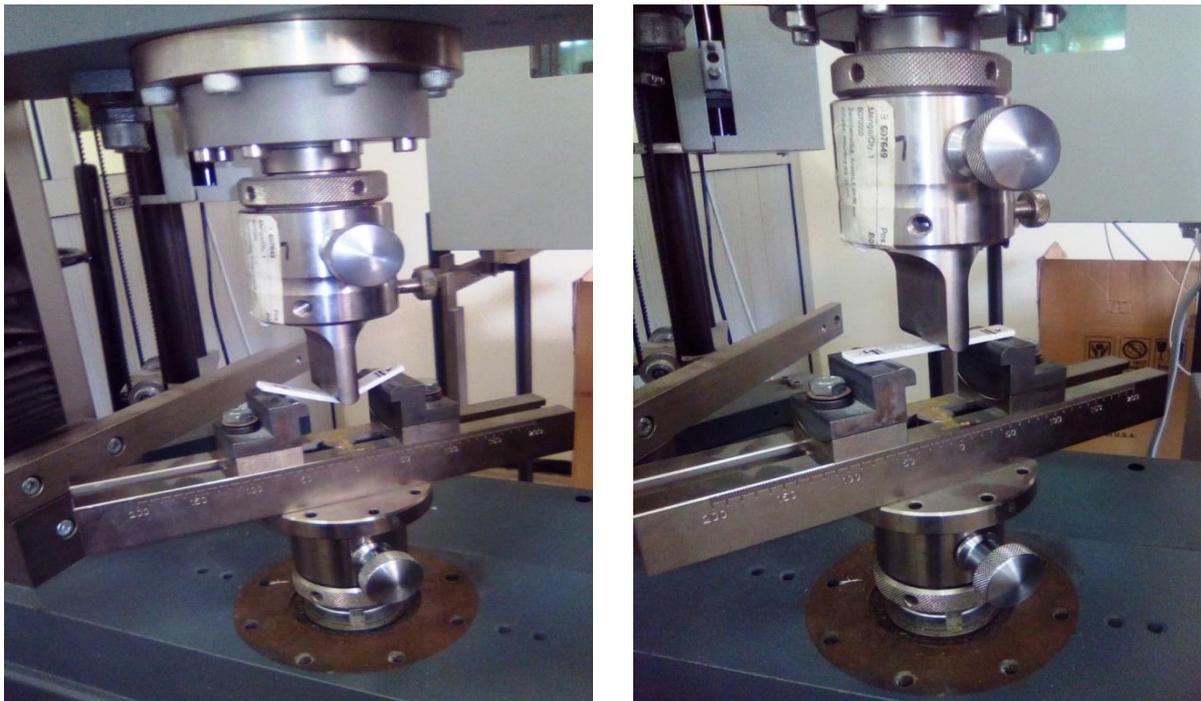


Figure II.6 : Mise en place de l'éprouvette de flexion

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 dégradation de la résine polyester insaturé hydrodiluable et des composites correspondant en verre, par l'effet des températures (20°C et 60°C) et deux environnements (eau distillée et eau de mer).

Nous commençons tout d'abord par donner les résultats des différentes caractérisations chimiques (FT-IR) de la résine seule. Nous présentons, ensuite, les résultats de la caractérisation mécanique (traction et flexion) avant dégradation et les résultats en rapport avec l'absorption dans les différentes conditions, à savoir, les ceux de gravimétrie. Enfin, nous présentons les résultats d'observations microscopiques à balayage (MEB) pour la résine seule et différents composites avant et après dégradation.

III.2. Caractérisations préliminaire des matériaux par IR :

Suite aux nombres de tests IR autorisés à faire, nous nous sommes limitées à tester, seulement, la résine hydrodiluable dans tous ses états. Nous contenterons de faire une comparaison des diagrammes IR obtenus avec ceux de la résine standard déjà réalisé au niveau de laboratoire LRME .

III.2.1. Spectre FT-IR des résines à l'état liquide :

Les spectres FT-IR des résines hydrodiluable avant et après l'ajout de l'eau et la résine standard à l'état liquide sont illustrés par la figure III.1, III.2 et III.3. Nous constatons que les spectres obtenus sont presque identiques et correspondent au motif d'un polyester insaturé standard.

Pour l'interprétation des différentes bandes de ces spectres, nous avons utilisé les tables des spectres infrarouges en s'inspirant, aussi, d'une étude [45] que nous avons effectuée antérieurement sur le même matériau.

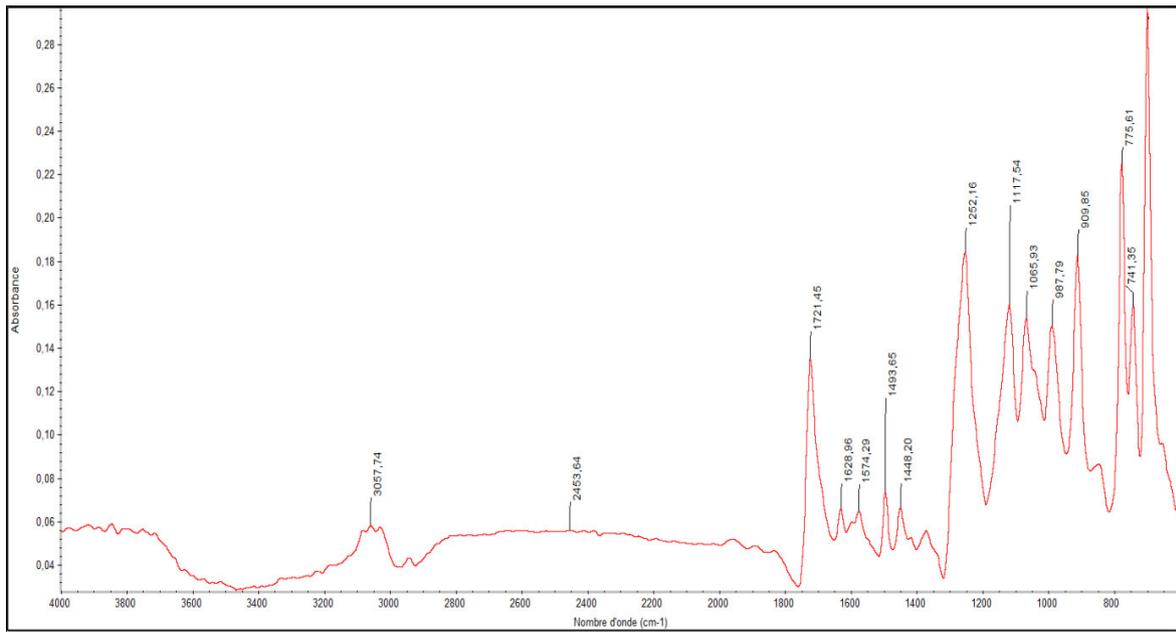


Figure III.1 : Spectre d'absorption IR de la résine hydrodiluable avant l'ajout de l'eau à l'état liquide

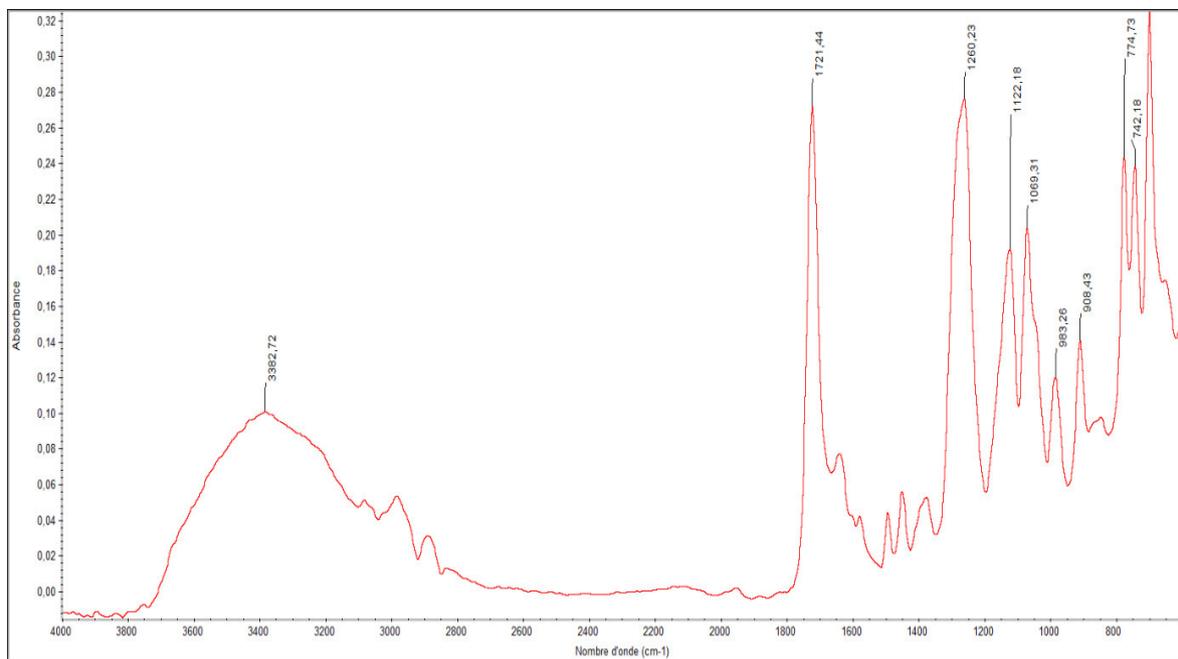


Figure III.2 : Spectre d'absorption IR de la résine hydrodiluable après l'ajout de l'eau à l'état liquide

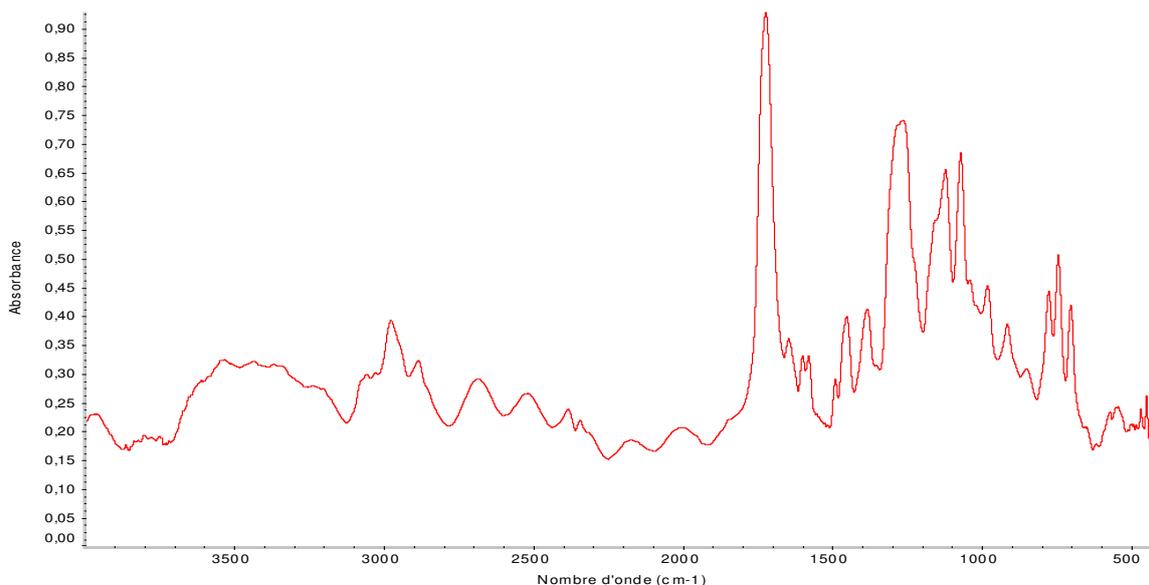


Figure III.3 : Spectre d'absorption IR de la résine standard polylyte à l'état liquide

Pour le spectre d'absorption, 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}). Cependant il faut constater que la présence de l'eau dans la résine hydrodiluable a élargie les bandes précédentes preuve de la contribution de la fonction O-H dans le changement de l'allure de ces bandes.

Pour la résine standard, 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. Nous nous ne pouvons pas confirmer la présence de ces bandes dans le cas des résines hydrodiluable car ne nous connaissant pas la nature des monomères constituant leurs chaînes polymères.

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée à 1721 et 1724 cm^{-1} et la liaison C-O correspondante est détectée à 1240 cm^{-1} . Quant à la série des bandes entre 1000 cm^{-1} et 1076 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 915 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.

III.2. 2. Spectre FT-IR de la résine réticulée :

A titre d'explication l'analyse de la réticulation de la résine hydrodiluable (après l'ajout de 28% d'eau) élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur, nous présentons et discutons l'exemple illustré par la figure III.4.

Nous observons que l'intensité des pics est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant. Nous avons pu déduire que la réticulation s'est produite dans notre matériau avec des taux assez élevés, car nous constatons que l'intensité des pics correspondant au C=C du styrène, ce qui signifie que la réticulation a eu bien lieu avec des conversions importantes. Ce constat est le même pour les deux résines utilisées.

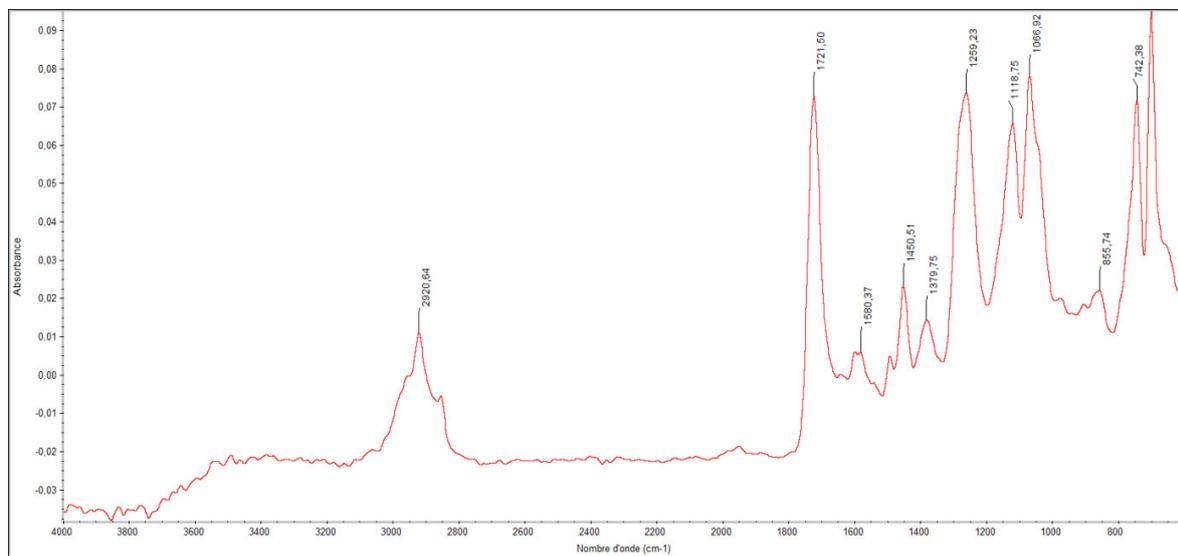


Figure III.4 : Spectre d'absorption IR de la résine hydrodiluable élaboré à température ambiante avec 2% de catalyseur

III.3. Caractérisations mécaniques :

Nous rappelons que les essais mécaniques (traction et flexion trois points) sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/min aussi bien pour la résine hydrodiluable que pour les 4 types de matériaux composite qui sont placées en poste cuisson à 40°C avant les essais. (Composite hydrodiluable, composite standard, composite époxy 35% et composite époxy 38.5%).

III.3.1. Essais de traction :

Les valeurs des constantes de l'ingénieur (E : module d'élasticité, ϵ_R : déformation à la rupture et R_M : résistance maximale). Les évolutions des propriétés mécaniques de traction de la résine et des différentes composites sont résumées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Évolution des propriétés mécaniques en traction de la résine et des différents composites

Éprouvettes	E (Mpa)	ϵ_R (%)	R_M (N/mm ²)
résine hydrodiluable	0,86	9,70	14,17
composite hydrodiluable	8,12	14,36	147,94
composite standard	8,64	13,74	133,03
composite époxy 35%	9,62	14,94	139,03
composite époxy 38.5%	9,98	15,47	136,69

Il faut rappeler que les valeurs données dans ce tableau représentent la moyenne de cinq réponses des éprouvettes.

Sur la base de ces résultats, nous avons pu illustrer, par la figure III.5, 6 et 7, l'évolution des caractéristiques en traction, à savoir le module d'élasticité, la déformation à la rupture et la résistance maximale de la résine et des différents composites.

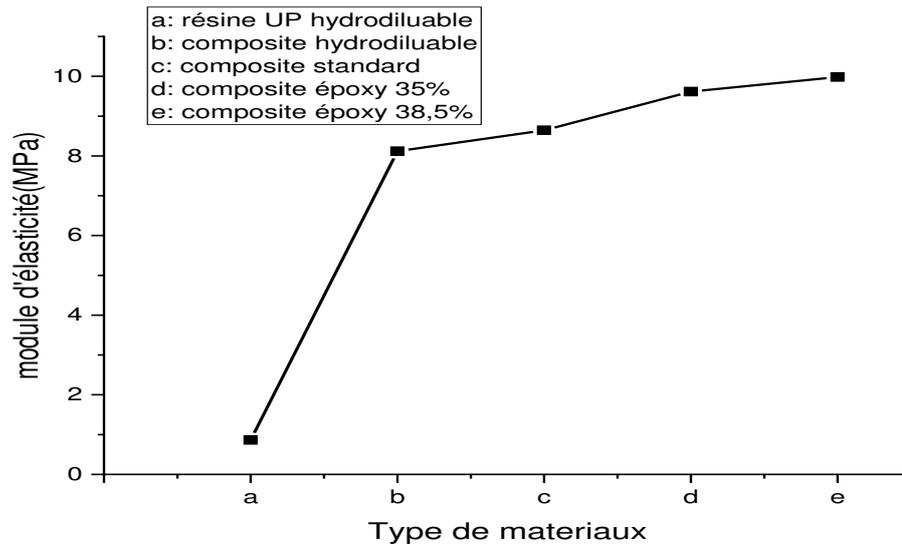


Figure III.5 : Évolution de module d'élasticité en traction pour différents matériaux

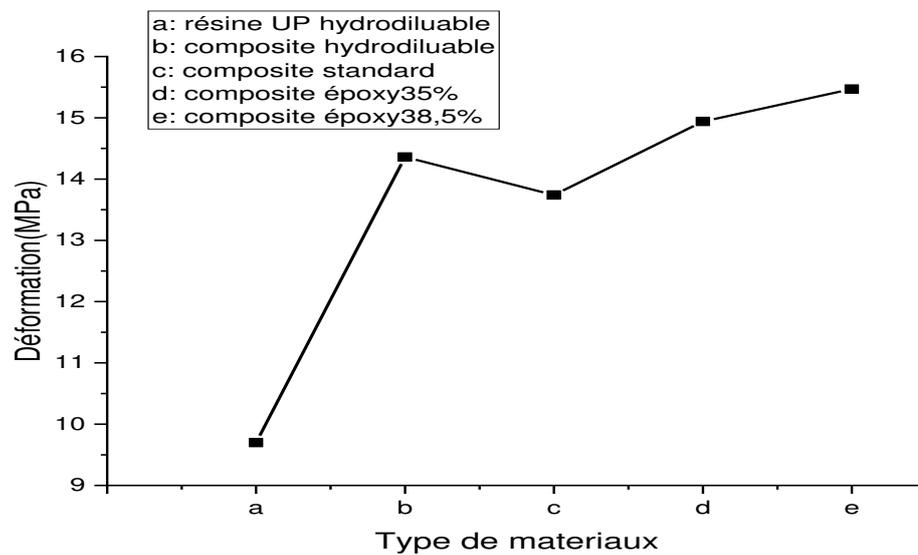


Figure III.6 : Évolution de la déformation à la rupture en traction pour différents matériaux

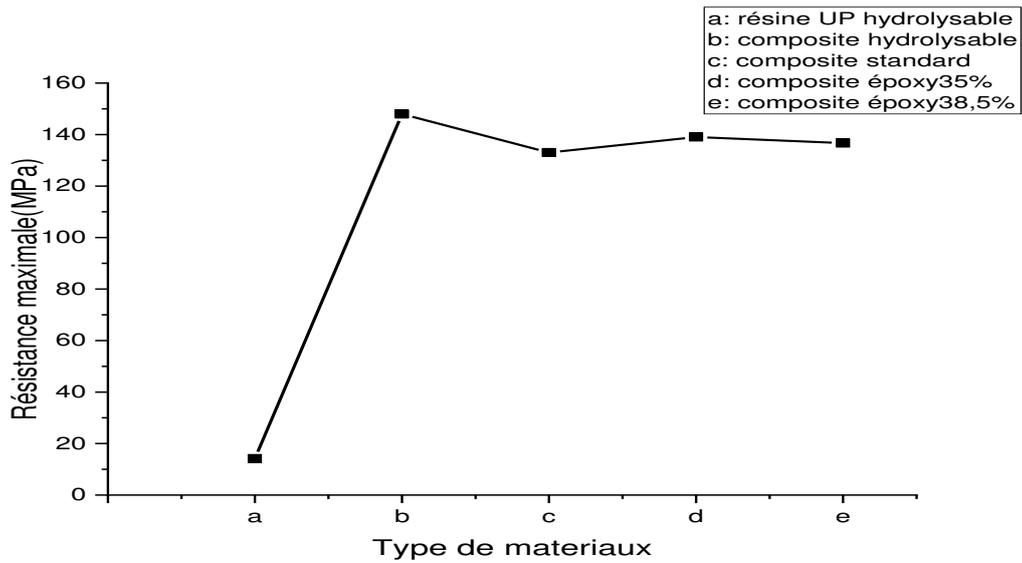


Figure III.7 : Évolution de la résistance maximale en traction pour différents matériaux

III.3.2. Essais de flexion trois points :

Les valeurs des constantes de l'ingénieur (E : module d'élasticité, ϵ_M : déformation maximale et σ_M : contrainte maximale). Les évolutions des propriétés mécaniques de flexion trois points de la résine et des différents composites sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Évolution des propriétés mécaniques de flexion trois points de la résine et des différents composites

Éprouvettes	E (Mpa)	ϵ_M (%)	σ_M (Mpa)
résine hydrodiluable	1032,53	4,77	21,65
composite hydrodiluable	5682,41	2,47	94,42
composite standard	6534,41	3,71	206,83
composite époxy 35%	6617,65	3,57	215,24
composite époxy 38.5%	6395,54	3,39	225,31

L'utilisation des valeurs résumées dans ce tableau a permis de représenter l'évolution des propriétés mécaniques en flexion trois points de la résine et des différents composites à savoir le module d'élasticité, la déformation maximale et la contrainte maximale, figure III.8, 9 et 10.

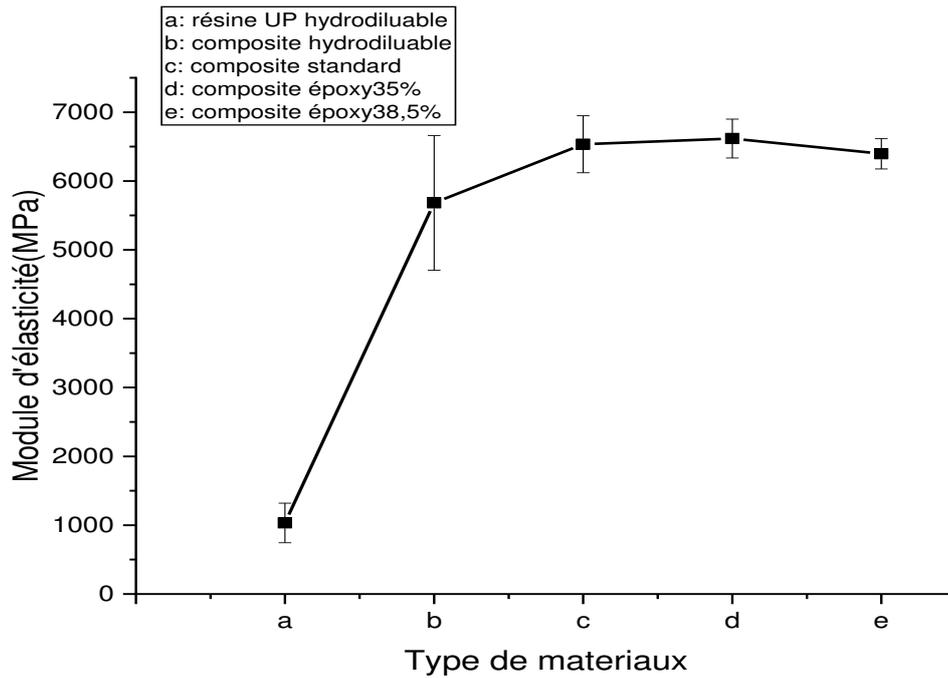


Figure III.8 : Évolution de module d'élasticité en flexion pour différents matériaux

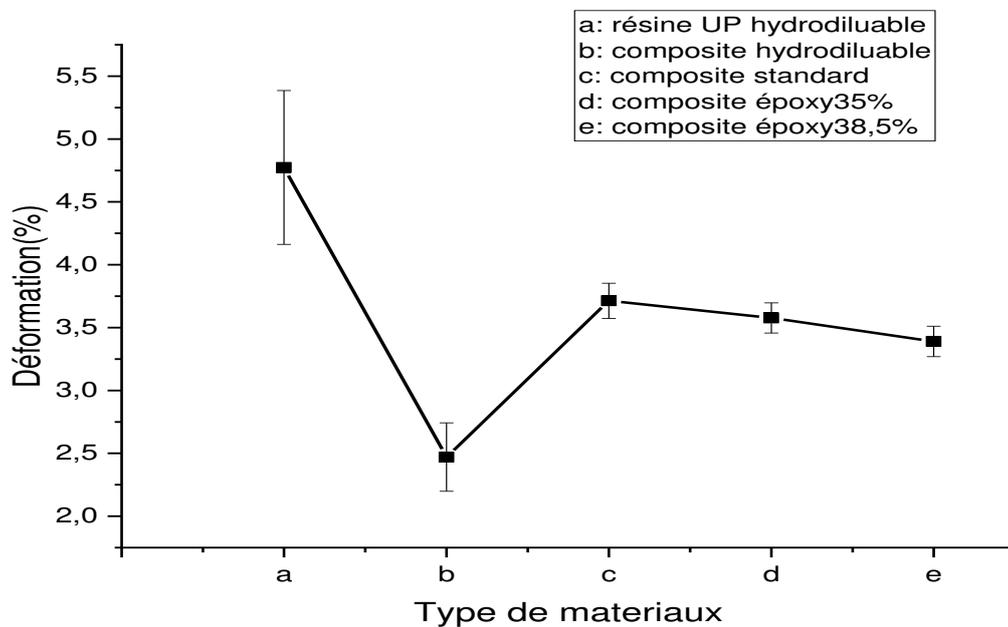


Figure III.9 : Évolution de déformation maximale en flexion pour différents matériaux

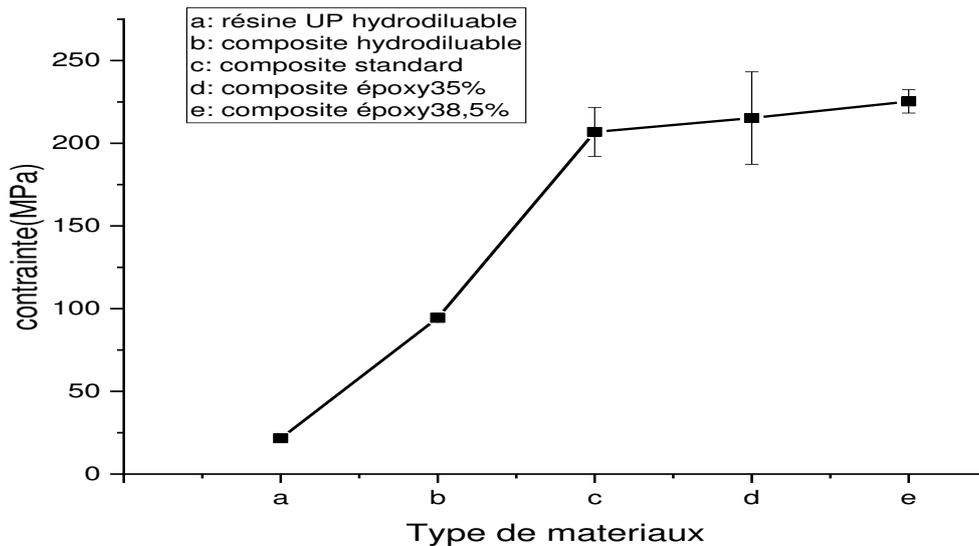


Figure III.10 : Évolution de contrainte maximale en flexion pour différents matériaux

III.3.3. Discussion des résultats des tests mécaniques :

L'évolution du comportement mécanique de la résine seule et du composite a été caractérisé par des essais de traction et flexion trois points. Les résultats obtenus se résument comme suit :

- Un gain en résistance et de ductilité à la traction a été enregistré pour la résine polyester hydrodiluable après l'ajout de la fibre de verre. Elle regagne même les propriétés des matériaux composites à base de la résine polyester insaturé et époxy et cela malgré les valeurs basses des propriétés de la résine hydrodiluable utilisée seule.
- L'importante amélioration de la résistance, de ductilité ainsi que la rigidité enregistrée lors des essais de traction est due probablement à un bon contact entre la résine et la fibre mat.
- Pour le comportement en flexion du composite, les évolutions des constantes d'ingénieur sont tout à fait similaires de celles correspondant à la traction.
- A noter que la dispersion de certains résultats obtenus serait due en partie à la manipulation lors de l'élaboration. En effet, nous nous sommes aperçus que l'application du d'ébulleur et du pinceau provoquaient des déformations au niveau des fibres mates en plus de la présence des pores de diamètres assez importants.

III.4. Vieillissement hygrothermique :

III.4.1. Analyse gravimétrique :

La cinétique d'absorption a été déterminée grâce à des essais de gravimétrie qui permettent de connaître l'évolution de la prise en masse des échantillons en fonction de racine carrée du temps de vieillissement. Il faut rappeler que le suivi gravimétrique est réalisé pour la résine seule et des différents composites ont subi un vieillissement en eau de mer et eau distillé (plus agressive que l'eau de mer) à deux températures différentes (température ambiante et 60°C) pendant une durée de 2 mois.

Rappelons que la prise en masse M_t en (%) est donnée par l'équation (III.1)

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

Où :

m_0 : Masse initiale de l'échantillon.

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

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

Il faut noter que la pesée des échantillons est réalisé après un séchage rapide avec du tissu afin d'éliminer le liquide se trouvant collé à la rugosité de la surface superficielle. Les tests de gravimétrie ont été réalisé sur une séries de trois échantillons résines et composites.

III.4.1.1. Résine seule :

Les résultats de la cinétique d'absorption pour la résine polyester hydrodiluable sont illustrés par les diagrammes de la figure III.11.

Bien qu'un grand soin ait été pris pour assurer la précision des résultats, l'observation des courbes permet de constater une certaine dispersion des résultats due probablement à la délicatesse des pesées et du séchage.

La figure III.11 montre qu'à température ambiante pour la période d'étude, la cinétique de l'absorption est fickienne pour les deux environnements de vieillissement et le pseudo-palier de saturation n'est atteint qu'après 9 jours de vieillissement.

On remarque, aussi, qu'à température de 60°C, des pertes de masse de la résine hydrodiluable ont été enregistré dans les deux milieux laissant penser que c'est une résine sensible à l'eau particulièrement l'eau de mer.

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 [35,44].

La figure montre clairement que l'eau distillée diffuse plus dans la résine que l'eau de mer. En concordance avec des résultats antérieurs [46,47], cela s'explique par la formation de cluster dans l'eau salée dont le volume spécifique est supérieur à celui de l'eau libre.

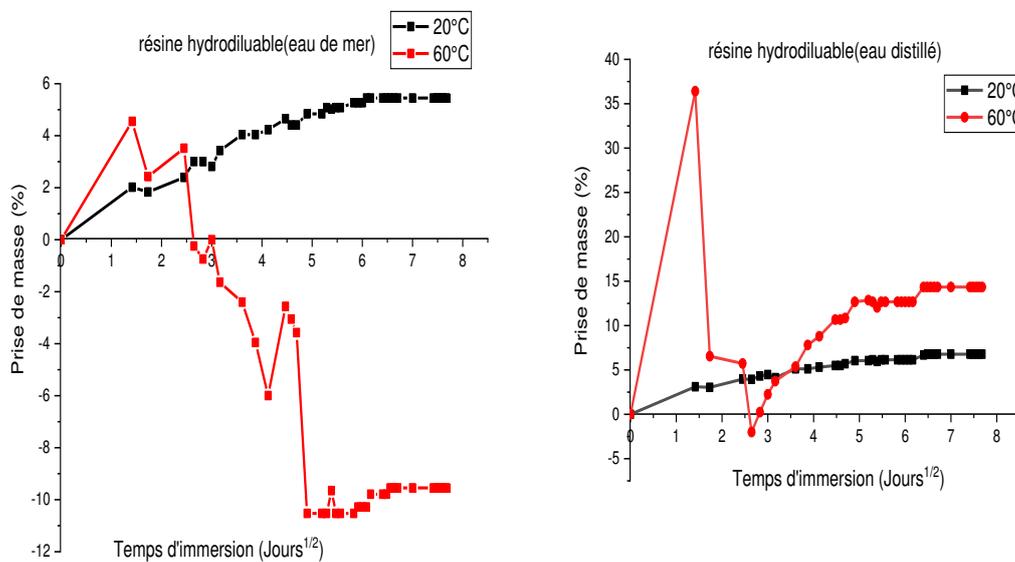


Figure III.11 : Cinétique d'absorption de la résine hydrodiluable : en immersion dans l'eau de mer à deux températures et en immersion dans de l'eau distillée à deux températures

Les résultats de la cinétique d'absorption pour la résine standard sont illustrés par les diagrammes de la figure III.12.

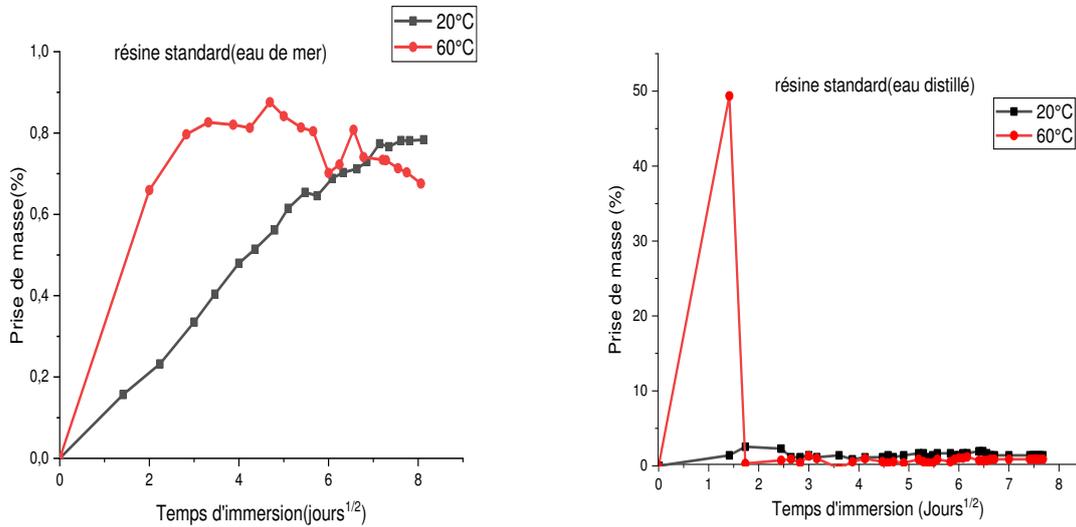


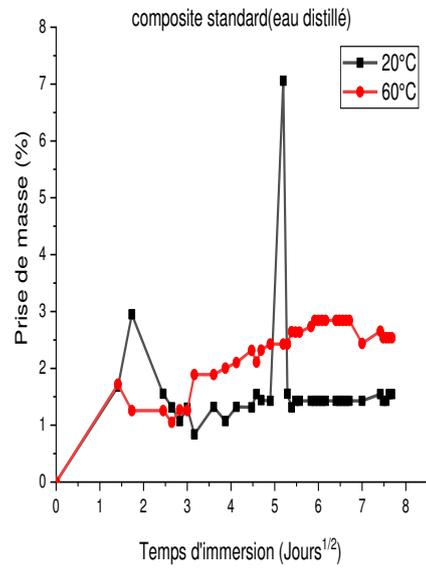
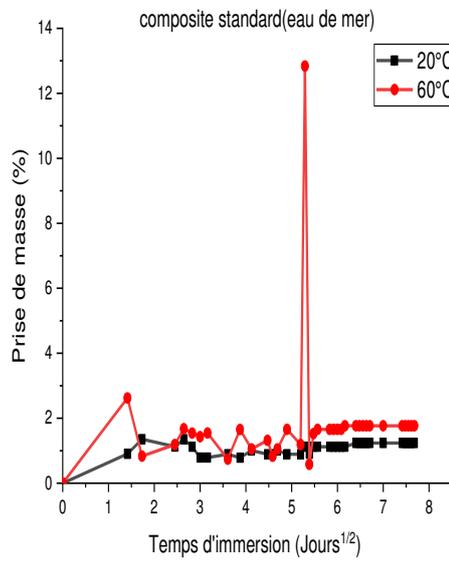
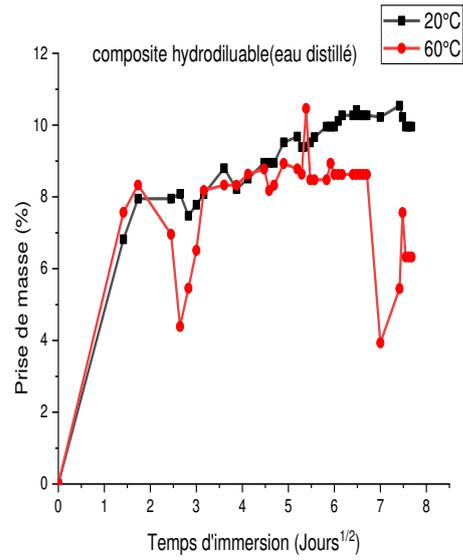
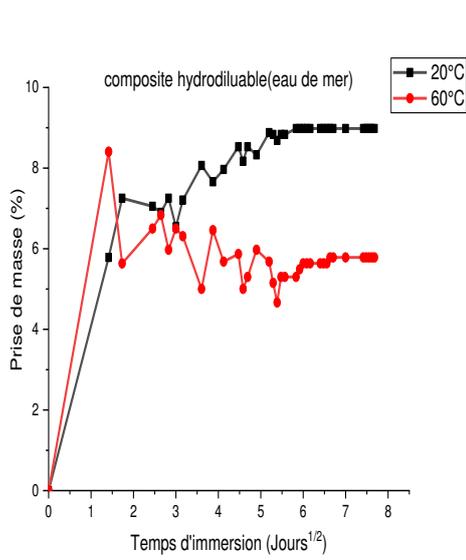
Figure III.12 : Cinétique d'absorption de la résine standard : en immersion dans l'eau de mer à deux températures et en immersion dans de l'eau distillée à deux températures

La figure III.12 montre qu'à température ambiante et à 60°C pour la période d'étude, la cinétique de l'absorption est fickienne pour les deux environnements de vieillissement. Cependant dans ce cas le milieu marin était plus agressif que l'eau de mer

III.4.1.2. Matériaux composites :

Les courbes de prise en masse des différents matériaux composites (composite hydrodiluable, composite standard, composite époxy 35% et composite époxy 38.5%) sont immergées en eau de mer et en eau distillé, figure III.13.

Chapitre III : Résultats et discussions



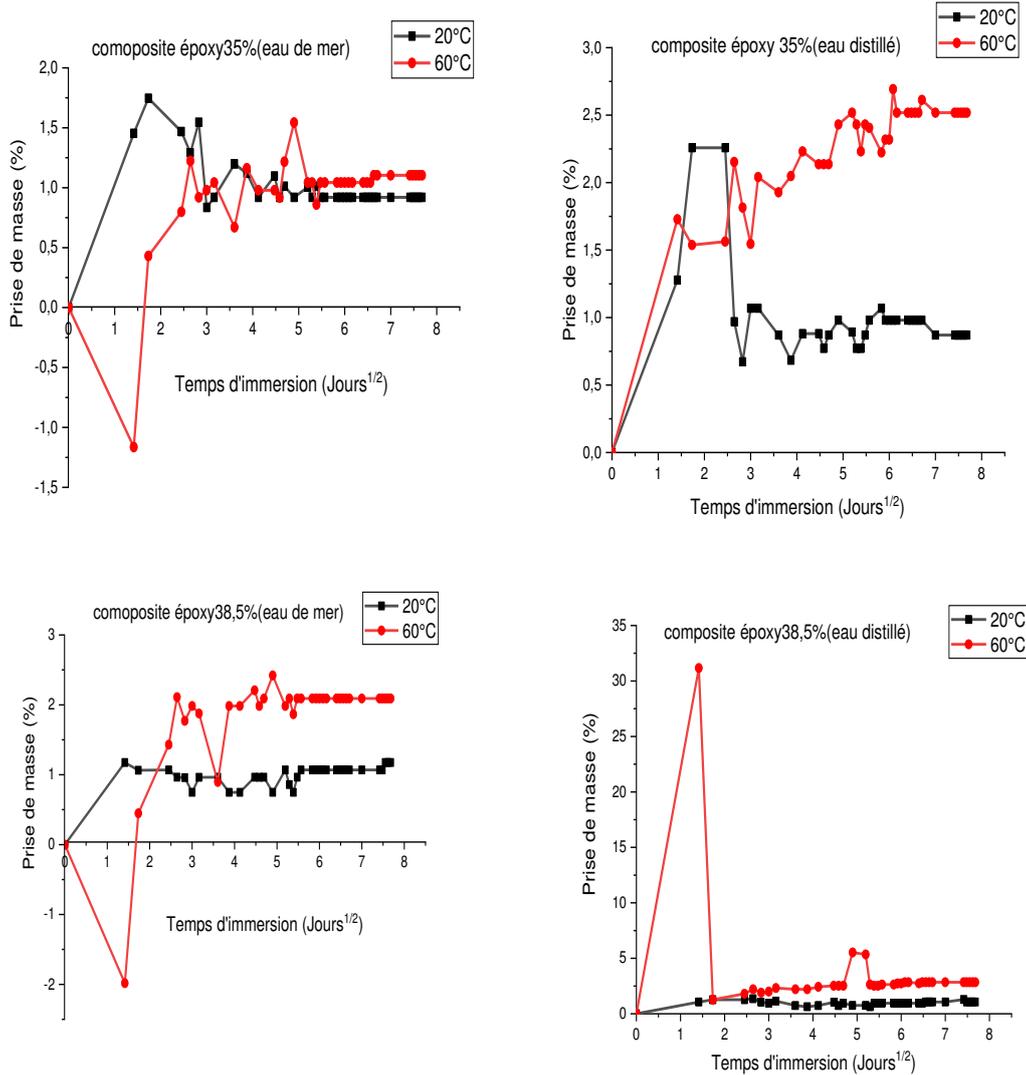


Figure III.13 : Cinétique d’absorption des différents matériaux composites en immersion dans l’eau de mer et l’eau distillée à deux températures : à température ambiante et à 60°C

Pour les premiers temps de vieillissement figure III.13, la diffusion est caractérisée par une absorption de type fickien pour le composites hydrodiluable immergé dans l’eau de mer et l’eau distillé à 25°C et à 60°C, le composites époxy 35% immergé dans l’eau de mer à 25°C et dans l’eau distillé à 25°C et 60°C, le composites époxy 38.5% immergé dans l’eau de mer à 25°C et l’eau distillé à 60°C. On remarque, aussi, qu’à température de 60°C pour les composites époxy 35% et époxy 38.5%, une diminution quasi linéaire de départ pour les premier temps de vieillissement, la cinétique de diffusion n’est pas fickienne et une reprise d’absorption atteint un pseudo-palier de saturation après 30 jours de vieillissement. Pour le composite standard immergé dans l’eau de mer à 25°C et immergé dans l’eau distillé à 60°C

Chapitre III : Résultats et discussions

et le composite époxy 38.5% immergé dans l'eau distillé à 25°C la diffusion est caractérisée par une absorption de type fickien, la prise en masse connaît un ralentissement (pseudo-palier de saturation). Les diagrammes de la figure III.13 traduisent des phénomènes de reprise d'absorption (plus intenses après 30 jours de vieillissement pendant 2 jours dans le cas du composite standard immergé dans l'eau de mer à 60°C et dans l'eau distillé à 25°C), ralentis par la suite et connaissant même des pertes pour des temps plus longs.

Cette évolution diverge de celle rapportée par Lebel [44] doctorat qui a parlé d'une évolution fickienne pour tout le temps de vieillissement. Quant à Perrot [43], il a rapporté que pour les composites la cinétique de diffusion n'est pas fickienne.

Il faut rappeler que la prise en masse atteint un pseudo-palier de saturation en pourcent pour la résine et les matériaux composites (figure III.11, III.12 et III.13) représentent dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : la prise en masse de palier de saturation pour la résine et les composites en %

Matériaux	Eau distillé		Eau de mer	
	20°C	60°C	20°C	60°C
Résine hydrodiluable	6.78	14.34	5.45	-9.54
Composite époxy 35%	0.87	2.52	0.92	1.10
Composite époxy 38.5%	1.06	2.84	1.17	2.09
Composite standard	1.55	2.54	1.23	1.77
Composite hydrolysable	9.95	6.32	8.98	5.78

La cinétique de diffusion semble bien être un processus thermiquement activé.

Par ailleurs, Popineau [48] 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 pseudos paliers de saturation (à 28 jours d'immersion) sont remarquables sur le diagramme de la figure III.13 (composite époxy 38.5% immergé dans l'eau de mer).

Il faut noter que les composites à résine hydrodiluable sont plus sensible à l'absorption d'eau.

III.4.1.3. Discussion de la diffusion :

La diffusion de l'eau dans les matériaux répond à des mécanismes complexes qui font intervenir la matrice, les fibres, les interfaces fibre-matrice, les défauts et les porosités. Pour illustrer les effets des fibres et des interfaces sur la cinétique d'absorption des matériaux, nous avons tracé les courbes de prise en masse de la résine hydrodiluable, et du composite correspondant (Figure III.14).

La figure III.14 montre que la prise en masse de composite hydrodiluable est supérieure à celle de la résine hydrodiluable pour les échantillons immergés dans l'eau de mer à température ambiante et 60°C et dans l'eau distille à température ambiante. À 60°C pour les échantillons immergés dans l'eau distillé, la prise en masse de la résine hydrodiluable est supérieure à celle de composite hydrolysable pour une durée d'immersion allant jusqu'à 3 jours, puis la tendance s'inverse pendant 13 jours de vieillissement, et après la tendance retourne à l'état initiale, c'est-à-dire que la prise en masse de la résine hydrodiluable qui devient supérieure à celle de composite. Selon Gellert et al [49] et Perrot [43], 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.

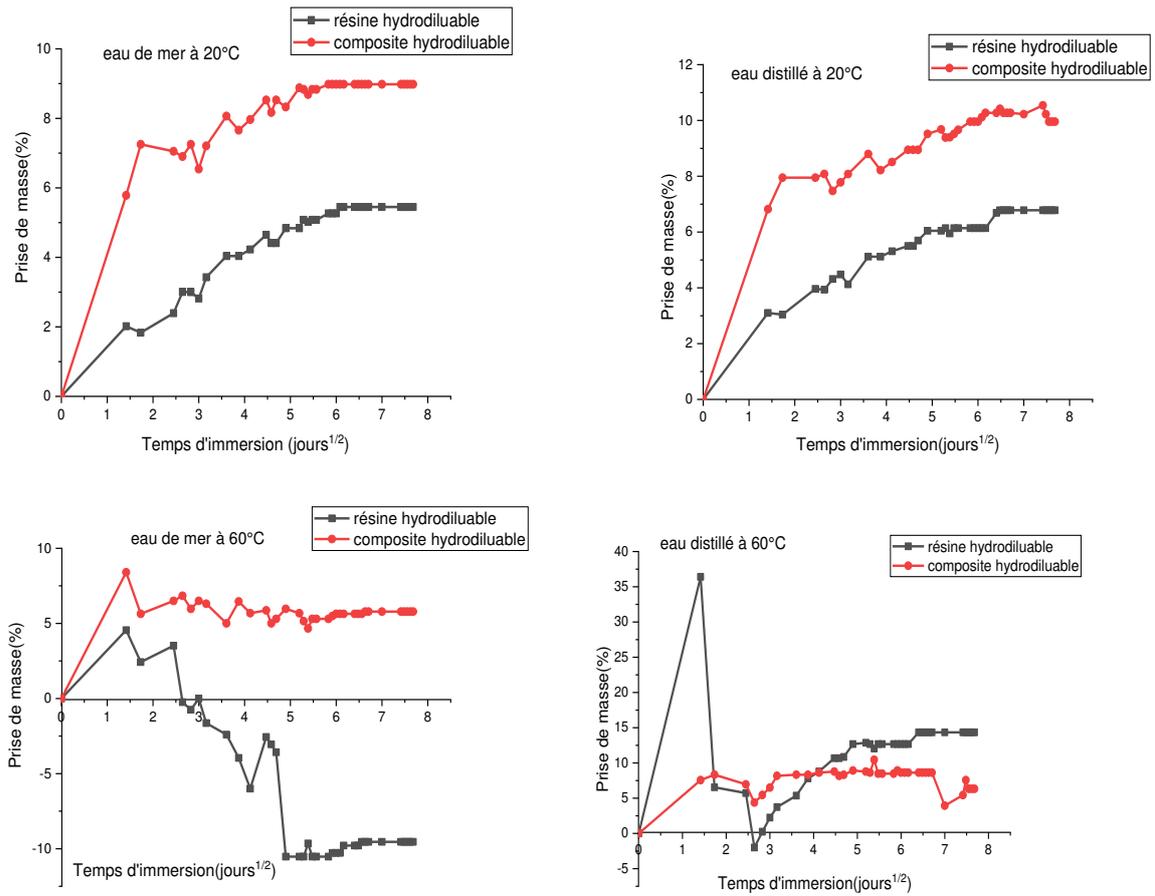


Figure III.14 : Prise de masse de composite et résine hydrodiluable en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée à deux températures (température ambiante et 60°C)

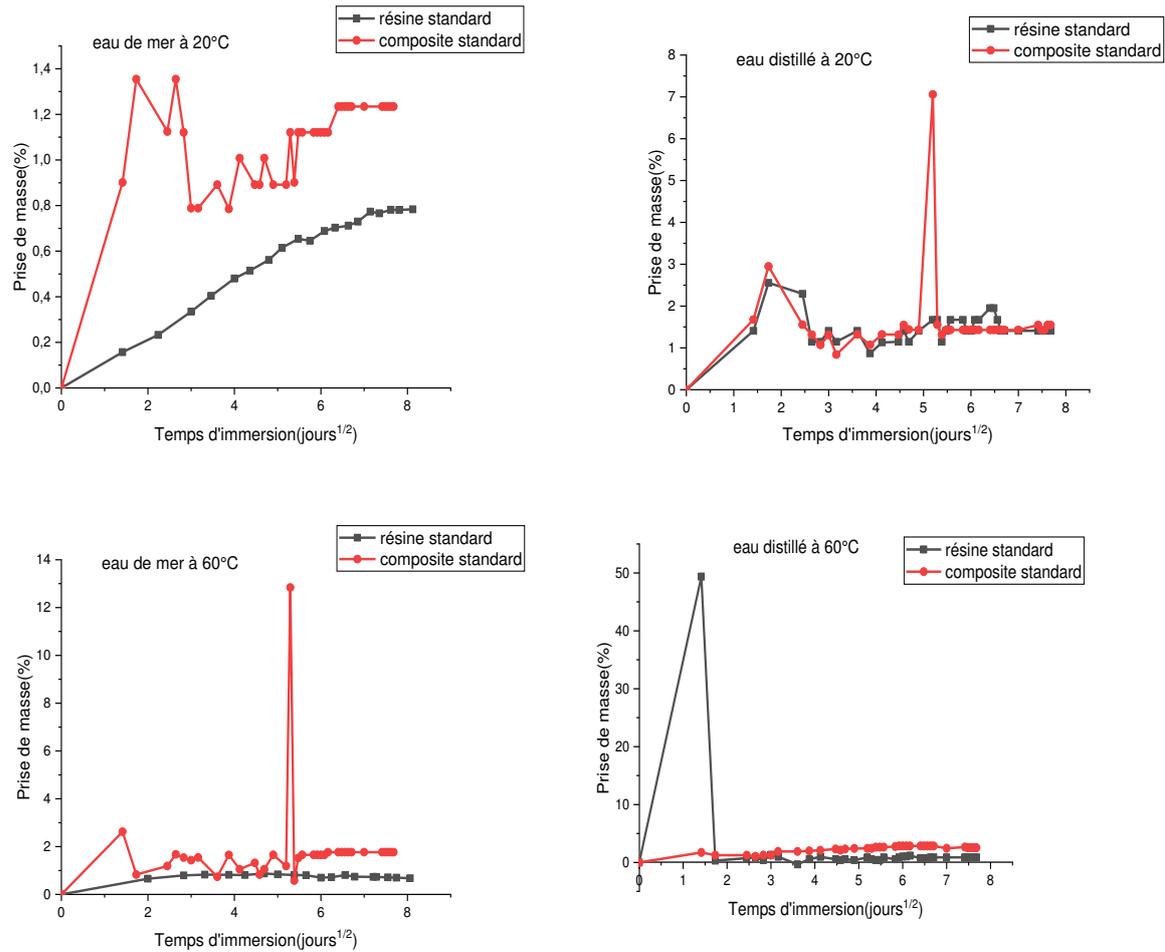


Figure III.15 : Prise de masse de composite et résine standards en immersion dans l’eau de mer et l’eau distillée à deux températures (température ambiante et 60°C)

Les prises en masse attribuées aux fibres et aux interfaces sont estimés d’après les travaux de Gellert et al [49] et Perrot [35] en soustrayant la prise de masse de la résine seule à la prise de masse de le composite, figure III.16. 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 la température d’immersion de 60°C dans l’eau distillée, par contre, dans l’eau de mer (à 60°C), elles connaissent une absorption continue (augmentant) jusqu’à le 25^{ème} jour de vieillissement et après elles stabilisent. Pour les deux milieux à température ambiante l’absorption est presque stable pendant l’immersion.

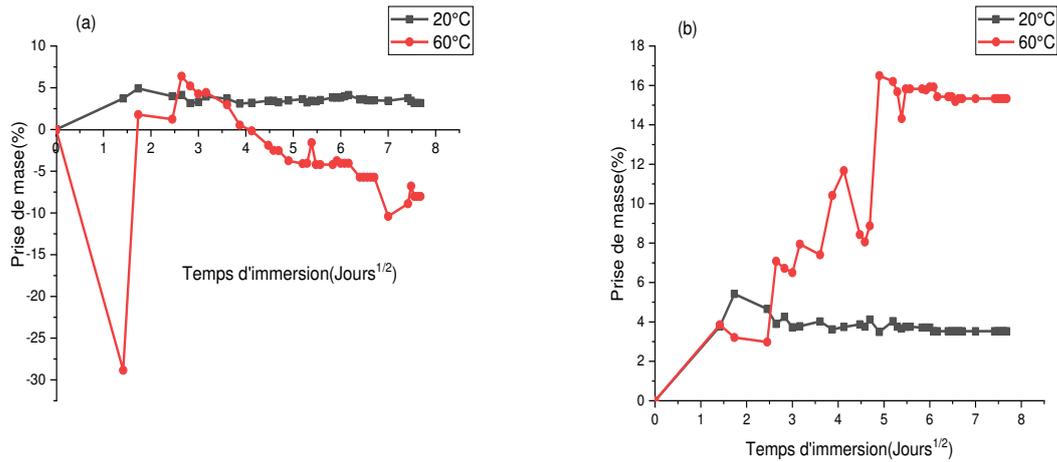


Figure III.16 : Prise de masse attribuée aux fibres et aux interfaces à température ambiante et à 60°C, dans deux milieux d’immersion : (a) dans l’eau distillée, (b) dans l’eau de mer

Gellert et al [49] 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.

III.4.2. Observations visuelles :

Parmi les conséquences du vieillissement en milieu marin et en milieu d’eau distillé sur les matériaux de la présente étude, le changement d’aspect fut très net. Ce dernier se traduit par un changement de couleur et une brillance (Figure III.17) :

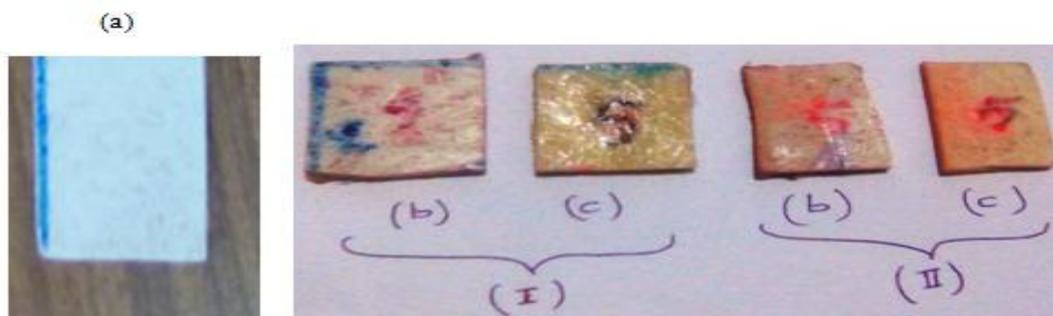


Figure III.17 : Changement de couleur du composite au cours du vieillissement en immersion : (I) dans l’eau distillé, (II) dans l’eau de mer, (a) non vieilli, (b) vieilli à température ambiante, (c) vieilli à 60°C

Pour la résine seule, un changement de couleur a été observé pour l'ensemble des températures d'immersion, et un blanchiment, en plus, la perte de la brillance (figure III.18) :

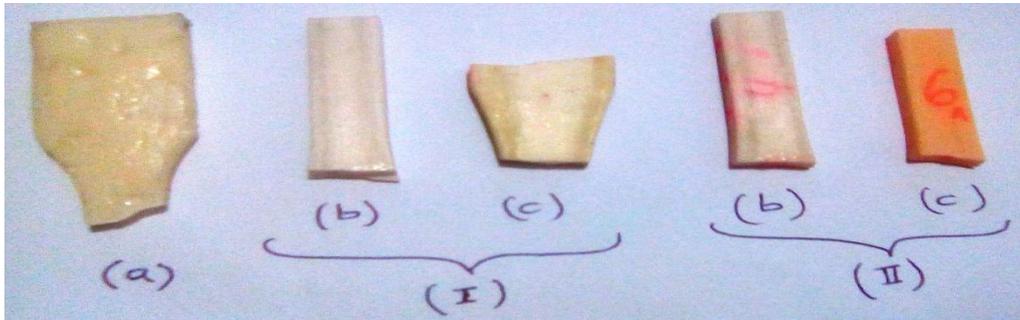


Figure III.18 : Changement de couleur d'une résine au cours du vieillissement en immersion : (I) dans l'eau distillée, (II) dans l'eau de mer, (a) non vieillie, (b) vieillie à température ambiante, (c) vieillie à 60°C

III.4.3. Observation par microscope électronique à balayage (MEB) avant et après dégradation :

Nous avons établie des photos par microscope électronique à balayage sur les deux faces du matériau : (matériau composite hydrodiluable (figure III.19), et de la résine hydrodiluable (figure III.20) avant dégradation :

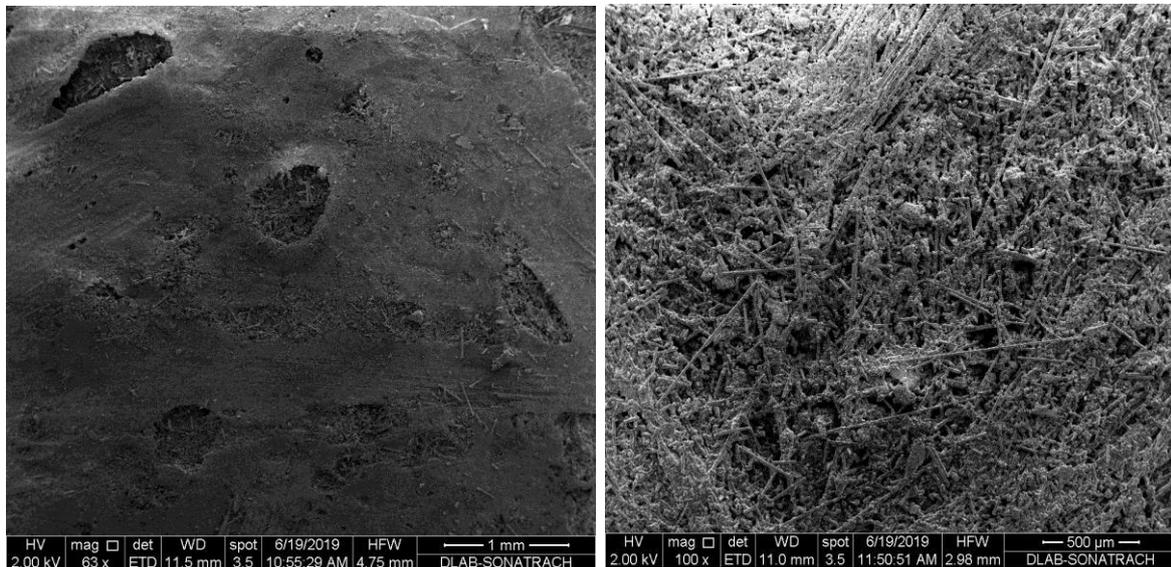


Figure III.19 : Observation au MEB du composite hydrolysable sur les deux surfaces

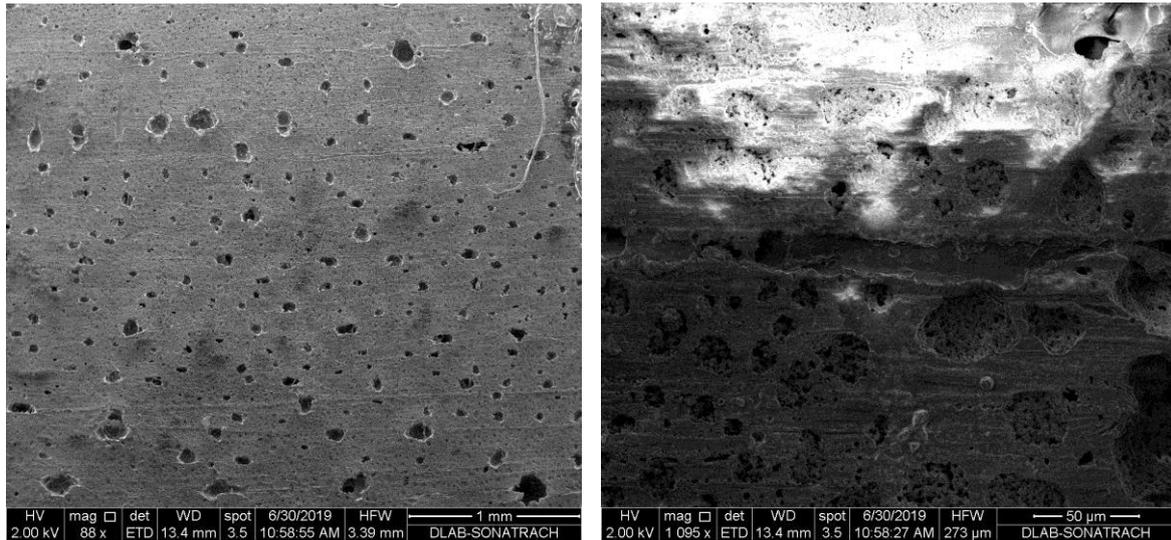


Figure III.20 : Observation au MEB de la résine hydrodiluable sur les deux surfaces

Nous constatons que la résine polyester hydrodiluable et le composite correspondant présentent des micropores avec des diamètres variables répartis arbitrairement (figure III.19 et 20).

La microscopie électronique a mis en évidence la présence de pores de taille assez importante, allant jusqu'à 1mm comme le montre la figure III.19. Néanmoins, elle montre la bonne liaison entre le renfort et la matrice.

Nous avons également établi des photos par microscope électronique à balayage du composite hydrolysable et de la résine hydrodiluable immergés pendant 2 mois dans l'eau de mer et l'eau distillée à température ambiante et à 60°C, (figure 21 et 22) :

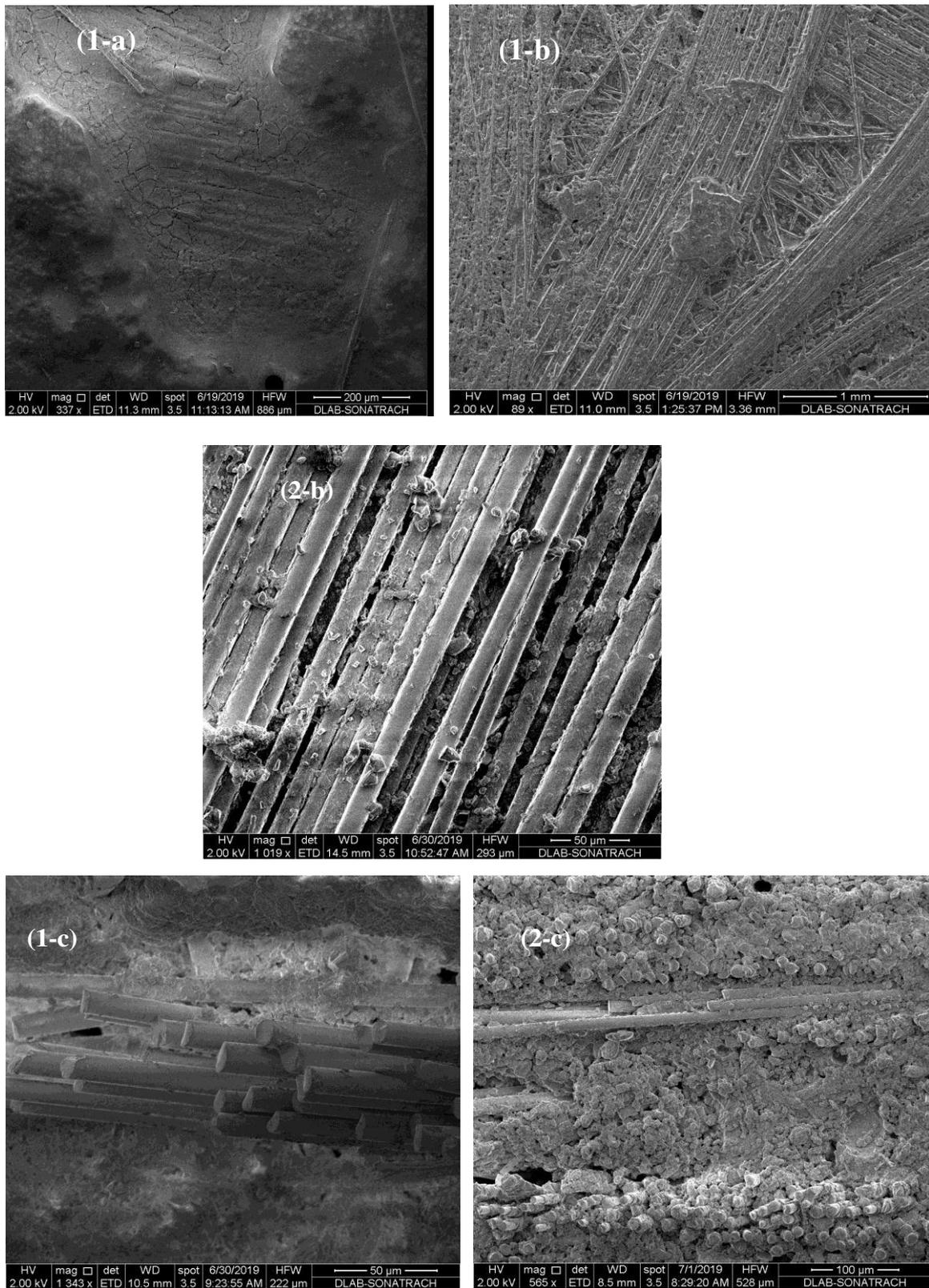


Figure III.21 : Observation au MEB du composite immergé dans l'eau de mer : (1) à 25°C et (2) à 60°C sur les surfaces : (a) 1^{ère} surface, (b) 2^{ème} surface, (c) le coté

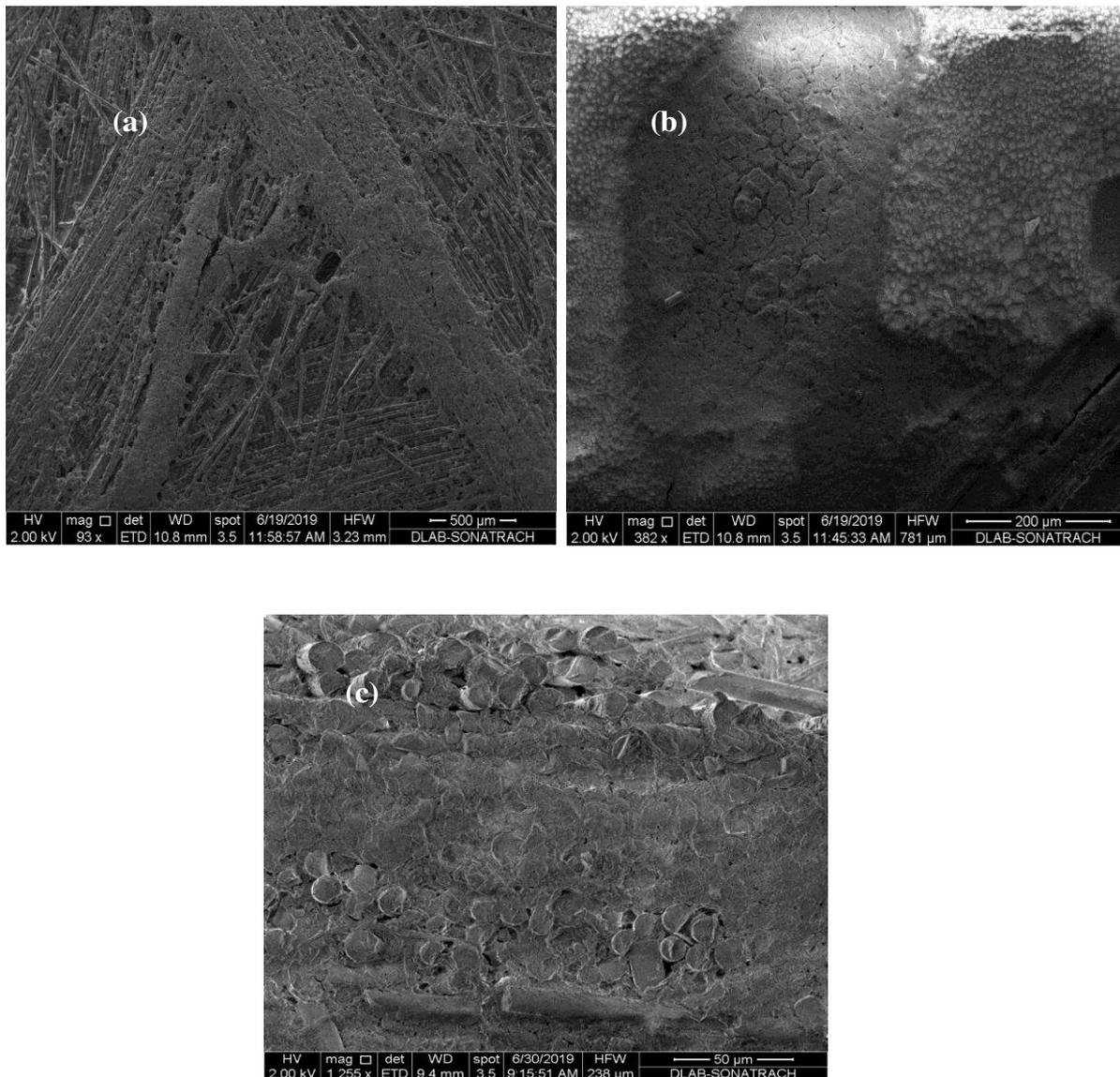


Figure III.22 : Observation au MEB du composite immergé dans l'eau distillée : (1) à 25°C et (2) à 60°C sur les surfaces : (a) 1^{ère} surface, (b) 2^{ème} surface, (c) le coté

Ces photos montrent qu'après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée à température ambiante et à 60°C, le composite connaît des dégradations importantes au niveau de l'interface fibre-matrice. En effet, après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer, on observe cette dégradation par un délaminage et décohésion fibres-matrice sur toute la surface latérale du composite. L'agressivité de l'eau distillée et de l'eau de mer paraît importante sur la résine qui est complètement fissurée en plus de l'apparition des fibres totalement dénudées.

Conclusions générales

Conclusions générales :

L'objectif du présent travail consiste à caractériser une résine polyester insaturé hydrodiluable ainsi que le composite résine à base de fibre de verre correspondant et à comprendre les mécanismes de dégradation hygrothermique, dans l'eau de mer et l'eau distillée à 20 et 60°C, d'un composite verre/polyester insaturé hydrodiluable en comparaison avec les composites conventionnels en termes de comportements mécaniques.

Pour le spectre d'absorption obtenus par FTIR, 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}) pour la résine polyester hydrodiluable et standard avec une certaine différence dans les intensités. Cependant, il faut constater que la présence de l'eau dans la résine hydrodiluable a élargie les bandes précédentes preuve de la contribution de la fonction O-H dans le changement de l'allure de ces bandes.

Pour la résine standard, 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. Nous nous ne pouvons pas confirmer la présence de ces bandes dans le cas des résines hydrodiluable car ne nous connaissant pas la nature des monomères constituant leurs chaînes polymères.

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée à 1721 et 1724 cm^{-1} et la liaison C-O correspondante est détectée à 1240 cm^{-1} . Quant à la série des bandes entre 1000 cm^{-1} et 1076 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 915 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.

L'évolution du comportement mécanique de la résine seule et du composite a été caractérisé par des essais de traction et flexion trois points. Les résultats obtenus se résument comme suit :

- Un gain en résistance et de ductilité à la traction a été enregistré pour la résine polyester hydrodiluable après l'ajout de la fibre de verre. Elle regagne même les propriétés des matériaux composites à base de la résine polyester insaturé et époxy et cela malgré les valeurs basses des propriétés de la résine hydrodiluable utilisée seule.

- L'importante amélioration de la résistance, de ductilité ainsi que la rigidité enregistrée lors des essais de traction est due probablement à un bon contact entre la résine et la fibre mat.

- Pour le comportement en flexion du composite, les évolutions des constantes d'ingénieur sont tout à fait similaires de celles correspondant à la traction.

- A noter que la dispersion de certains résultats obtenus serait due en partie à la manipulation lors de l'élaboration. En effet, nous nous sommes aperçus que l'application du débulleur et du pinceau provoquaient des déformations au niveau des fibres mates en plus de la présence des pores de diamètres assez importants.

La mise en immersion des résine polyester hydrodiluable et standard montre qu'à température ambiante pour la période d'étude, la cinétique de l'absorption est fickienne pour les deux environnements de vieillissement et le pseudo-palier de saturation n'est atteint qu'après 9 jours de vieillissement. On remarque, aussi, qu'à température de 60°C, des pertes de masse de la résine hydrodiluable ont été enregistré dans les deux milieux laissant penser que c'est une résine sensible à l'eau particulièrement l'eau de mer.

Pour les composites et dans les premiers temps d'immersion, la diffusion est caractérisée par une absorption de type fickien pour tous les composites de l'étude à savoir, les composites polyesters hydrodiluable et standard et composites époxys 35% et 38%. On remarque, aussi, qu'à température de 60°C pour les composites époxy 35% et époxy 38.5%, une diminution quasi linéaire de départ pour les premier temps de vieillissement, la cinétique de diffusion n'est pas fickienne et une reprise d'absorption atteint un pseudo-palier de saturation après 9 jours de vieillissement. Pour le composite standard immergé dans l'eau de mer à 25°C et immergé dans l'eau distillé à 60°C et le composite époxy 38.5% immergé dans l'eau distillé à 25°C la diffusion est caractérisée par une absorption de type fickien, la prise en masse connaît un ralentissement (pseudo-palier de saturation). Ça traduit des phénomènes de reprise d'absorption (plus intenses après 30 jours de vieillissement pendant 2 jours dans le cas du composite standard immergé dans l'eau de mer à 60°C et dans l'eau distillé à 25°C, ralentis par la suite et connaissant même des pertes pour des temps plus longs.

Les observations au MEB montrent que la résine polyester hydrodiluable et le composite correspondant présentent des micropores avec des diamètres variables répartis arbitrairement. Les pores sont de taille assez importante, allons jusqu'à 1mm. Néanmoins, elle montre la bonne liaison entre le renfort et la matrice. Le composite connaît des dégradations

importantes au niveau de l'interface fibre-matrice. En effet, après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer, on observe cette dégradation par un délaminage et décohésion fibres-matrice sur toute la surface latérale du composite. L'agressivité de l'eau distillée et de l'eau de mer paraît importante sur la résine qui est complètement fissurée en plus de l'apparition des fibres totalement dénudées.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] N. A. Mils, A. Golubović, “Studies in Organic Peroxides. XXV Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, pp. 5824–5826, 1959.
- [2] J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Ieloup. (2005, Réisnes composite).
- [3] J.M.BERTHELOT, « matériaux composites » : comportement mécanique et analyse des structures, 3e édition, Masson, Paris, 1992.
- [4] Ehrentein, Gottfried W. Montagne, Fabienne. “Matériaux polymères, structure, propriétés et application”. Hermès science publication, Paris, 2000, pp.124-157.
- [5] Nechad Hanane. “Evaluation de l'endommagement et de la rupture de matériaux hétérogènes par ultrasons et émission acoustique : estimation de la durée de vie”. Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, p 16.
- [6] Composite materials handbook, polymer matrix composites materials usage, design, and analysis”. Department of defense, USA, MIL-HDBK-17-3F, Vol3, 2002, Chapitre II, pp. 8-9.
- [7] Ayadi Azzedine. “Les propriétés des fibres de verre renforcées dans la matrice de ciment”. Bratislava, 1992, pp. 3-6.
- [8] Daniel Guillon. “Fibre de verre de renforcement”. *Technique de l'ingénieur, Traité Matériaux non métalliques*, A 2110, pp. 1-15.
- [9] Soo-Jin Park and Joong-Seong Jin. “Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites”. *Journal of colloid and interface science* 242, 2001, pp.174-179.
- [10] Christophe Baley, Yves Grohens, Frédéric Busnel and Peter Davies. “Application of interlaminar tests to marine composites. Relation between glass fiber/polymer interfaces and interlaminar properties of marine composites”. *Applied composite materials* 11, 2004, pp. 77-98.
- [11] L. Salmon. “Etude de la dégradation hydrolytique de l'interface fibre-matrice dans les matériaux composites fibre de verre-résine époxyde”. Thèse ENSAM, Paris, 1997, pp 137.
- [12] Jean-Claude Jannel. “Polyesters insaturés UP”. *Technique de l'ingénieur, traité Plastique et Composites*, 1992, AM 3445, pp. 1-19.
- [13] G. Chrétien, D. Hatat. “Initiation aux plastiques et aux composites”. *Technique et documentation*, Lavoisier, 2^{ème} édition, 1990, pp. 1-174.
- [14] P. Dubois. “Plastiques modernes – Plasturgie – mise en œuvre, propriétés, essais, applications des plastiques”. Masson et cie, Paris, 1963, pp. 1-681.

- [15] NARAYANAN S. SCHADLER L.S. « Mechanisms of Kink-band Formation in Graphite/Epoxy Composites: a Micromechanical Experimental Study », Composite Materials and Technology, vol. 59, (1999).
- [16] G. Chretien. “Polyesters insaturés, Matériaux composites à matrice organique”. Paris, Technique et documentation, Lavoisier, 1986, pp.65-106.
- [17] Centre d’animation régional en matériaux avancés. “Glossaire des matière composites”. 2004, pp.1-29.
- [18] Jean Bost. “Matières plastiques I, chimie~applications”. Technique et documentation, Lavoisier, 2^{ème} édition, 1985, pp.64-84.
- [19] Jean-François. “Lebel. Etude des effets de l’humidité sur les composites recouverts de gelcoat”. Mémoire, Université de Montréal, 1999, 13 p.
- [20] Julien Adami. “Etude rhéocinétique 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, 189 p.
- [21] Louis Berreur, Bertrand de Maillard, Stanislas Nösperger. “L’industrie française des matériaux composites”. Nodal consultants, 2002, pp. 21, 28.
- [22] François Berbain, Alain Chevalier. “Mise en oeuvre des composites, Méthodes et matériels”. Technique de l’ingénieur, traité Plastique et Composites, A 3720, pp. 1- 34.
- [23] Smith, C.S., “Design of marine structures in composite materials”. Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [24] C. Baley, P. Davies, Y. Grohens, Grégoire Dolto, “Application of interlaminar tests to marine composites. A literature review”. Applied composite materials 11, 2004, pp 99-126.
- [25] mag : H. Jeong, “Effect of voids on the mechanical strength and ultrasonic attenuation of laminated composites”. Journal of composite materials 31(3), 1997, pp. 276-292.
- [26] GELSHIELD PLUS : Manuel d’application. « Compréhension et évaluation de l’osmose » International peinture SA, AKzo Nobel, 2003.
- [27] F. Poulard. “Adhésion du Polyamide 11: Mécanisme et Vieillissement Hygrothermal”. Thèse. Ecole des mines, Paris. 1998.
- [28] J. Crank. “The Mathematics of diffusion”. Oxford University Press, 2nd edition reprinted, 1983.
- [29] A. Guiu. “Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : Adhésion et vieillissement”. Thèse ENSMP, Avril 2002, pp. 109-118.
- [30] J. Mercier. “Prise en compte du vieillissement et de l’endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites”. Thèse, Paris, 2006.

- [31] 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.
- [32] B. Dewimille, A.R. Bunsell "The modelling of hygrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites". Journal of Physics D, 15, 1982, p2079.
- [33] J. Weiss, C. Bord. "Les matériaux composites". CPE Edition (Edition de l'usine nouvelle), Paris, 1983.
- [34] Gibbs and Cox. "Marine Design Manual for Fiber glass Reinforced Plastics". McGraw-Hill Book Compagny, New York, 1960.
- [35] 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.
- [36] Y.J. Weitsman. "Moisture in composites: Sorption and Damage". Fatigue of composites materials, Elsevier Science Pub., 1991, pp. 385-429.
- [37] 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.
- [38] B. Dewimille. "Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde". Thèse, ENSMP, 1981.
- [39] JN. Dewas. "Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d'eau dans les matériaux composites type Carbone-Epoxy". Suresnes, 1982.
- [40] V. Gupta, J. Appl. Polym. Sci. 30, 4467.
- [41] 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.
- [42] P. Bonniau. "Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites à matrice organique". Thèse, ENSMP, Mars 1983.
- [43] 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.
- [44] J. Lebel. "Etude des effets de l'humidité sur les composites recouverts de gel-coat". Mémoire de maîtrise des sciences appliquées, Ecole polytechnique de Montréal, 1999.
- [45] N. Belloul. "Procédé de fabrication de structures en composite verre". Mémoire de Magister, Université de Boumerdès, 2007.

- [46] 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.
- [47] P. Qian, Z.Z. Yang. “Application of the ABEEM/MM model in studying the properties of the water clusters $(H_2O)_n$ ($n=7-10$)”. *Science in China Series B: Chemistry*, vol 50, n°2, April 2007, pp. 190-204.
- [48] S. Popineau. “Durabilité en milieu humide d’assemblages structuraux colles type aluminium/composite”. Thèse, ENSMP, 2005.
- [49] 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.