

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Sciences de l'Ingénieur
Mémoire de Magister

Présenté par :

Melle HAMADI Zeyneb

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

Filière : Génie Des Procédés

Option : Polymères et Composites

TITRE DU MEMOIRE

**Etude du comportement d'un composite
verre/polyester sous sollicitations thermiques**

Devant le jury :

Mme. SERIER Aicha	Professeur	UMBB	Présidente
Mr. MAALEM Madani	Maitre de conférence	UMBB	Examineur
Mr. SAAD LAMOURI	Professeur	EMP	Examineur
Mr. AHMED BENYAHIA Ali	Professeur	USTHB	Rapporteur

Année Universitaire 2011/2012

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, en premier lieu, Mme le Professeur **SERIER Aïcha**, de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire (LRME) et qui me fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail et de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également mon directeur de recherche, **Mr A. AHMED BENYAHIA**, Professeur à l'USTHB, pour l'aide qu'il m'a apportée et pour sa disponibilité tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier également Mr le Dr **M. MAALEM**, vice doyen Chargé de la Post Graduation, de la Recherche Scientifique et des Relations Extérieures, d'avoir accepté d'examiner cet humble travail et de faire partie du jury de ma soutenance.

Je voudrais témoigner ma toute reconnaissance au Professeur/ Col. **S. LAMOURI** de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire chimie macromoléculaire à l'EMP. Je le remercie aussi d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de ma soutenance.

M^{elle} **L. Boudriche** chercheur au CRAPC de BabEzzouar, trouve ici ma sincère reconnaissance pour toute l'aide qu'elle m'a apportée.

Je remercie également le professeur **M. Esseghir**, chercheur au sein de la société Dow chemicals à New Jersey (USA), pour son aide dans la recherche bibliographique et dans l'interprétation des résultats.

Je tiens à remercier Melle **K. Laoubi**, membre du laboratoire LRME, pour le soutien qu'elle m'a apporté tout au long de ces deux années.

Je remercie également mon enseignant Mr **S. Leroy**, enseignant au centre culturelle français CCF, pour toute l'aide que j'ai reçue gracieusement de sa part.

Un remerciement particulier, aux chercheurs de l'EMP de l'école militaire polytechnique de bordj El-Bahri : professeur/ Col **Nessib**, Lt-Col **A. Britah**, C^{ne} **A. Mekki**, Lt-Col **K. Khimèche**, Cap **H. Benantar** et **A. Boudiaf**, pour leur aide, leur disponibilité et surtout leur patience.

Je remercie tout le personnel et l'équipe du Laboratoire des Revêtements, Matériaux et Environnement (LRME) pour leur gentillesse et leur disponibilité.

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

Je tiens à remercier aussi l'équipe du laboratoire LMMC pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour l'accomplissement de ce travail.

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

DEDICACES

À la mémoire de ma grand-mère et de mon grand père.

À mon PÈRE et à ma MÈRE, les mots ne suffisent pas pour vous remercier assez, j'espère seulement que j'ai pu réaliser l'un de vos rêves en poursuivant mes études.

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

A tous mes ami(e)s qui m'ont toujours soutenue.

HAMADI Zeyneb

SOMMAIRE

Sommaire

Résumé.....	Iv
Listes des tableaux et figures.....	vii

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....	3
I.2.Effet de la température sur l'état d'un matériau polymère	3
I.2.1. Etat structural	4
I.2.1.1. Etat solide vitreux ($T < T_g$).....	4
I.2.1.2. Etat caoutchoutique ($T_d > T > T_g$)	4
I.2.1.3. Etat de décomposition ($T > T_d$)	5
I.2.2. Indice de transition	6
I.3.Paramètres influençant la température de transition vitreuse (T_g)	6
I.3.1. Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants	6
I.3.2. Effets de la géométrie des constituants.....	6
I.3.3. Effets des liaisons secondaires.....	7
I.3.4. Effet de la réticulation.....	7
I.3.5. Plastification.....	7
I.4. Modifications irréversibles dans les polymères par l'effet de la chaleur	7
I.4.1. Dégradation par thermolyse	8
I.4.1.1.Réactions sur la chaîne principale	8
I.4.1.2.Réactions concernant les groupes pendants.....	9
I.4.2. Dégradation thermo-oxydante	9
I.4.3.Effet de la dégradation thermique sur la T_g	11
I.4.4. Notion de stabilité thermique	12
I.5. Endommagement de matériaux composites soumis à la thermo oxydation	14
I.5.1. Dégradation de l'interface fibre matrice.....	15
I.5.2. Evolution thermo- mécanique des polymères et composites.....	16
I.6. Conclusion.....	17

Chapitre II : Caractérisations préliminaire de la résine

II.1. Introduction.....	18
II.2. Produits de base.....	18
II.3. Techniques d'analyse.....	19
II.3.1. Analyse rhéologique.....	19
II.3.1.1. Mesure de la viscosité.....	19
II.3.1.2. Mesure de la réactivité	20
II.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	20
II.3.3. Analyse des rayon-X dispersif en énergie (EDX).....	21

II.4. Interprétations et discussions.....	21
II.4.1. Analyse rhéologique.....	21
II.4.1.1. Mesure de la viscosité.....	21
II.4.1.2. Résultats de la réactivité.....	21
II.4.2. Analyse par Infrarouge à transformée de fourrier.....	22
II.4.3. Analyse des rayon-X dispersif en énergie (EDX).....	24
II.5. Conclusion.....	24

Chapitre III : Matériaux et techniques

III.1. Introduction.....	25
III.2. Présentation des matériaux.....	25
III.2.1. Constituants.....	25
III.2.2.1. Elaboration des matériaux.....	25
III.2.2.2. Dimension des éprouvettes.....	27
III.3. Exposition thermique des échantillons.....	28
III.4. Technique de caractérisation.....	29
III.4.1. Analyse thermogravimétrie.....	29
III.4.2. Analyse différentiel mécanique (DMA).....	30
III.4.3. Analyse spectrale FT-IR.....	30
III.4.4. Analyse enthalpique différentiel (DSC).....	30
III.4.5. Caractérisations mécaniques.....	30
III.4.5.1. Essais de traction.....	30
III.4.5.2. Essai de flexion trois points.....	31
III.4.6. Caractérisation morphologique par MEB.....	31
III.5. Conclusion.....	31

Chapitre IV : Comportement de la résine et du composite à des températures modérées à élevées

IV.1. Introduction.....	32
IV.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC).....	32
IV.3. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	33
IV.4. Analyse thermogravimétrique.....	36
IV.4.1 Mesures ATG dynamiques.....	36
IV.4.1.1. Influence de la vitesse de chauffe.....	38
IV.4.2. Estimation des paramètres cinétiques.....	39
IV.4.2.1. Résine seule.....	41
IV.4.2.1.a. Méthode de Kissinger.....	41
IV.4.2.1.b. Méthode de Friedman.....	42
IV.4.2.2. Matériau composite.....	44
IV.4.2.2.a. Méthode de Kissinger.....	44
IV.4.2.2.b. Méthode de Friedman.....	45
IV.4.2.3. Comparaison des deux méthodes.....	46
IV.4.3. Mesures ATG isotherme.....	47
IV.5. Caractérisation après chauffage.....	48
IV.5.1. Observation visuelle.....	48
IV.5.2. Observation microscopique.....	49

IV.5.3. Influence sur la chimie de la matrice.....	51
IV.5.4. Evolution de la température de transition vitreuse Tg.....	55
IV.5.5. Influence sur les propriétés mécaniques.....	56
IV.5.5.1. Evolution des propriétés en traction.....	56
IV.5.5.2. Evolution des propriétés flexion trois points.....	67
IV.5.5.3. Discussion.....	69
IV.6. Conclusion.....	69
Conclusion et perspectives.....	71
Annexe A. Les résines polyesters.....	73
A.1. Généralités sur les résines polyesters.....	73
A.2. Synthèse et formulation des résines polyester.....	73
A.2.1. Principe.....	73
A.2.2. Nature et fonctions des espèces chimiques en présence.....	74
Annexe B. Fiches techniques des produits de base.....	76
Annexe C : Matériels utilisés.....	83
Références bibliographiques.....	89

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Définition des différents états et transitions des matériaux	5
Figure I.2 : Mécanisme de dégradation thermique de <i>PS</i>	9
Figure I.3 : Endommagement sur un stratifié soumis à des sollicitations thermiques.....	15
Figure I.4 : Courbes de traction en température du composite verre/UP.....	16
Figure I.5 : Photo montrant l'effet de la dégradation thermique sur les modes de rupture en traction.....	17

Chapitre II

Figure II.1 : Courbes de réactivité de la résine	21
Figure II.2 : Spectre d'absorption IR de la résine à l'état liquide	22
Figure II.3 : Spectre EDX de la résine.....	23

Chapitre III

Figure III.1 : Elaboration des plaques par moulage au contact (1) Application de gelcoat (2) superposition des fibres (mat, roving) sur la couche du gelcoat (3) imprégnation de la résine.....	27
Figure III.2. Eprouvettes en résine UP sans renfort d'essais pour la traction avec h=4 mm.....	28
Figure III.3. Eprouvettes en résine UP sans renfort pour la flexion avec h=4mm.....	28
Figure III.4. Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction avec h=5 mm.....	28
Figure III.5. Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion avec h=5 mm.....	29

Chapitre IV

Figure .IV.1 : Thermogrammes DSC de la résine.....	33
Figure .IV.2 : Essai de DMA en mode de flexion trois points.....	34
Figure .IV.3 : Evolution de module d'élasticité (E') et de module de perte (E'') de la résine en fonction de la température.....	35
Figure .IV.4 : Evolution de module d'élasticité (E') et de module de perte (E'') du composite en fonction de la température	35
Figure .IV.4 : Variation du facteur de perte en fonction de la température.....	37
Figure .IV.5 : Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) de la résine seule par rapport à la température dans le cas d'un essai à 10°C/min.....	38
Figure .IV.7 : Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) du composite par rapport à la température.....	38
Figure IV.8 : Evolution de la masse de la résine pure par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe.....	39
Figure IV.9 : Evolution de la masse du composite par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe.....	40
Figure IV.10 : Courbe da/dT en fonction de la température à différentes vitesses de	

chauffé.....	42
Figure IV.11 : Calcul d' énergie d'activation avec la méthode de Kissinger.....	43
Figure IV.12 : Calcul d' énergie d'activation avec la méthode de Friedman.....	44
Figure IV.13 : Courbe $d\alpha/dT$ en fonction de la température à différentes vitesses de chauffé.....	45
Figure IV.14 : Calcul d' énergie d'activation avec la méthode de Kissinger.....	46
Figure IV.15 : Energie d'activation avec la méthode de Friedman.....	47
Figure .IV.16 : Evolution de la masse en fonction du temps d'exposition	49
Figure IV.17 : Evolution de la couleur des éprouvettes de résine en fonction du traitement thermique.....	50
Figure IV.18 : Evolution de la couleur des éprouvettes du composite en fonction du traitement thermique.....	50
Figure IV.19 : Microphotographie du composite verre/UP à 25°C.....	51
Figure IV.20 : Microphotographie du composite exposé à 100°C.....	51
Figure IV.21 : Microphotographie du composite exposé à 200°C.....	51
Figure IV.22 : Micrographie du composite exposé à 280°C.....	52
Figure IV.23 : Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 100°C	53
Figure IV.24 : Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 200°C.....	53
Figure IV.25 : Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 280°C.....	53
Figure .IV.26 : Mécanisme de formation des groupements hydroperoxydes lors de la dégradation thermo-oxydante de la résine.....	54
Figure IV.27 : Mécanisme de la décomposition Thermo-oxydante de la résine	55
Figure IV.28 : Mécanisme de décomposition thermique de la résine.....	56
Figure IV.29 : Thermogrammes DSC de la résine.....	57
Figure IV.30 : Courbes contrainte-déformation de la résine.....	58
Figure IV.31 : Courbes contrainte-déformation du matériau composite.....	58
Figure IV.32 : Evolution des propriétés en traction de la résine seule à différentes températures.....	61
Figure IV.33 : Evolution des propriétés en traction du composite à différentes températures.....	62
Figure. IV.34 . Courbes charge-déplacement de la résine seule.....	62
Figure IV.35 . Evolution des caractéristiques de la résine sous flexion trois points : (a) charge à la rupture, (b) déplacement à la rupture, (c) module d'élasticité.....	64
Figure. IV.36 . Séquence de stratification.....	65
Figure. IV.37 . Réponse type du composite soumis à la flexion 3 points.....	66
Figure IV.38 Evolution des caractéristiques du composite sous flexion trois points par rapport à la température: (a) charge à la rupture, (b) déplacement à la rupture, (c) module d'élasticité.....	67

Annexe C

Figure C.1 : Viscosimètre Brookfield, avec les différentes broches LV.....	82
Figure C.2 : Spectromètre IRTF SHIMADZU 8400 S.....	83

l'appareil ATG Q50	83
Figure C.3. DMA Pyris Diamond	84
Figure C.4. DSC 204 F1 Phoenix.....	84
Figure.C.5. Machine d'essais universelle électromécanique de marque Zwick/Roell250.....	85
Figure C.6 : Mise en place de l'éprouvette de flexion trois points	86
Figure C.7 : Mise en place de l'éprouvette de traction (a) Matériau composite, (b) Résine seule.....	86
Figure C.8 : Le microscope électronique à balayage Quanta	86

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Energies de quelques liaisons chimiques.....	8
Tableau I.2 : Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères.....	10

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine à l'état liquide	18
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Propriétés des fibres de verre de renforcement.....	26
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Températures maximale T_m à différente vitesses de chauffe	43
Tableau IV.2 : Les valeurs de da/dT et T pour chaque valeur de α à différentes vitesses de chauffe	44
Tableau IV.3 : Energies d'activation et facteurs pré exponentiels de la résine seule.....	44
Tableau IV.4 : Températures maximale T_m à différente vitesses de chauffe.....	45
Tableau IV.5 : Les valeurs de da/dT et les températures correspondantes (T) à différentes vitesses de chauffe.....	46
Tableau IV.6: Energies d'activation et facteurs pré exponentiels du composite.....	47
Tableau IV.7 : Valeurs de T_g des échantillons traités à différentes températures	56
Tableau IV.8 : Résultats de la traction.....	59
Tableau IV.9 : Caractéristiques de la résine seule sous flexion trois points.....	63
Tableau IV.10 : Résultats de la flexion trois points.....	66

RESUME

Résumé

L'objectif de ce présent travail est l'étude du comportement d'un composite en verre/polyester insaturé, utilisé dans la fabrication des bateaux, soumis à des températures modérées à élevées.

Les résultats obtenus montrent que les propriétés chimiques, physiques et mécaniques de la résine et du composite varient avec l'élévation de la température. Une analyse TGA a révélé que la dégradation thermique du composite se fait en deux étapes. Les paramètres cinétiques ont été estimés par deux méthodes Kissinger et Friedman.

La caractérisation après refroidissement des deux matériaux a révélé qu'à des températures modérées (inférieur à 100°C), une amélioration des propriétés des matériaux est observée. Pour des températures élevées mais inférieures à la température de décomposition (T_d), les résistances mécaniques de la résine semblent être peu affectées, voire même améliorées pour certains cas. Pour les mêmes températures, le composite présente des ruptures des interfaces fibre/matrice, ce qui s'est traduit par des pertes de résistance et de ductilité.

Lorsque la température atteint la température de décomposition (T_d), une chute des propriétés mécaniques a été enregistrée aussi bien pour la résine que pour le composite. Cela pourrait être la conséquence d'une dégradation thermo-oxydante de la résine engendrant de coupures de chaînes macromoléculaires.

Mot clés

Composite verre/ polyester ; dégradation thermique ; propriétés thermo physiques; propriétés thermomécanique ; fissuration.

Abstract

The objective of this work is to study the behavior of a glass / polyester composite, used in ship building, under moderate and elevated temperatures.

The results obtained in this study show that the chemical, physical and mechanical properties of the base resin and composite varied with temperature. TGA analysis shows that the thermal degradation of the composite occurs in two stages. The kinetics parameters were estimated using two different methods Kissinger and Friedman.

Post cooling residuals characterization for the two materials reveals that at moderate temperatures (below 100°C) an improvement in material properties is observed. At higher temperatures, but lower than the decomposition temperature (T_d), the mechanical strength of the base resin remains largely unaffected or even slightly improved in some cases. At the same temperatures, the composite exhibits failure at the interface between the fiber and the matrix leading to deterioration in mechanical strength and ductility. When the temperature reaches the decomposition temperature (T_d), a drop in mechanical properties was observed for both the resin and the composite. This may be a result of a thermal-oxidative degradation of the resin resulting in breakdown of macromolecular chains.

Keywords

GRP composite; thermal degradation; thermophysical properties; thermomechanical properties, debonding.

ملخص

يتمثل هذا العمل في دراسة سلوك مادة مركبة زجاج/بوليستر مستعملة في صناعة السفن، تحت تأثير درجة حرارة معتدلة إلى مرتفعة.

النتائج المحصلة عليها بينت تغير في الخصائص الكيميائية، الفيزيائية والميكانيكية لمادتي بوليستر و مركبة الزجاج /بوليستر تحت تأثير درجة الحرارة. تحليل TGA أثبت أن التحليل الحراري لمادة مركبة الزجاج يتم في مرحلتين. اقترحنا نموذج للتحليل المادة و تقدير الخصائص الحركية بواسطة طريقتين كيسانجر و فيردمان.

وصف هذه المادة بعد إخضاعها لعدة علاجات حرارية، درجات حرارة معتدلة (100°C درجة مئوية) تؤدي إلى تحسين خواص المادة، درجات حرارة مرتفعة لا تتجاوز T_d سجلنا تحسن في الخصائص الميكانيكية لهذه المادة. أما بالنسبة للمركب وفي نفس الظروف لاحظنا انفصال الألياف الزجاجية عن المادة مما أدى إلى تدهور في الخصائص الميكانيكية. عندما تصل درجة الحرارة إلى درجة تدهور T_d ، كلتا المادتين (المادة و المركب)، سجلا انخفاضاً في الخصائص الميكانيكية. قد يكون هذا نتيجة تدهور الأكسدة الحرارية للمادة.

الكلمات المفتاح : مركب زجاج/بوليستر، تدهور الحراري، خصائص فيزيائية حرارية، خصائص كيميائية حرارية.

INTRODUCTION

Introduction générale

Les industriels du secteur naval font de plus en plus appel aux composites à matrice organique dans le but d'alléger au maximum les structures. Ces matériaux combinent en effet d'excellentes propriétés mécaniques à une faible masse volumique. Ils sont cependant exposés en service à de nombreuses sollicitations, thermiques, chimiques et mécaniques, pouvant entraîner des pertes importantes de propriétés et compromettre ainsi l'intégrité des structures. L'étude de la dégradation thermique des composites à matrice organique est donc d'une grande importance pour l'industrie navale.

Ces matériaux peuvent être sujets à une élévation de température pouvant être modérée lorsqu'il s'agit de présence de source de chaleur modérée (moteur) ou température estivale excessive. L'élévation de température peut, également, être extrême dans des cas accidentels (incendie). Dans les deux cas, une connaissance rigoureuse du comportement du matériau et de la structure vis-à-vis de la température s'impose.

Les différents types de dégradation qui se produisent pendant l'exposition thermique peuvent bien mener à la ruine du matériau ou de la structure composite si la température est suffisamment élevée et si le temps d'exposition est suffisamment long. Dans le cas contraire, pour une température non excessive ou un temps d'exposition réduit, les matériaux et les structures composites peuvent continuer leur service, soit dans leur état, soit en leur apportant des réparations adéquates.

Dans les applications navales, afin de résoudre les problèmes d'incendie, la réglementation exige que le matériau composite soit résistant aux températures élevées pendant au moins 30 à 60 minutes. C'est le temps nécessaire pour que l'équipage puisse répondre à la principale source d'incendie [1]. Pour cela, la connaissance de leurs états résiduels devient plus que nécessaire.

C'est pourquoi, la compréhension de l'évolution des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces matériaux soumis à des températures modérées à élevées ainsi que leurs modes de dégradation a été choisie comme sujet de recherche dans cette étude.

Le travail comprendra cinq chapitres :

- dans le premier chapitre, composé de trois parties, l'accent sera mis sur l'aspect théorique du comportement du polymère soumis à haute température. La première partie sera consacrée aux généralités concernant l'effet de la température sur l'état

d'un matériau polymère. La deuxième partie décrira les mécanismes de dégradation thermique et thermo-oxydante et leurs effets sur la température de transition vitreuse. Les différents types d'endommagement de matériaux composites soumis à la thermo-oxydation seront exposés dans la troisième partie ;

- le deuxième chapitre sera consacré à une caractérisation préliminaire de la résine polyester insaturée à l'état liquide ;
- le troisième chapitre sera dédié à la présentation du mode d'élaboration des stratifiés, à la procédure de sollicitation thermique et aux différentes techniques de caractérisation ainsi qu'aux moyens utilisés ;
- quant au quatrième chapitre, il résumera les résultats obtenus lors des différentes caractérisations ainsi que leur discussion.

Enfin, on terminera par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

L'identification et la compréhension des différents phénomènes de dégradation thermique que peuvent subir les matériaux composites et les polymères sont extrêmement importantes pour toute conception utilisant ces matériaux aussi bien comme structures que comme enveloppe. Il s'agit de préoccupations majeures tant chez les industriels que chez les scientifiques. Il suffit de consulter la littérature pour en juger.

Au vu de ce qui vient d'être dit, le présent chapitre « étude bibliographique » sera consacré à un état de l'art sur l'effet thermique sur le comportement des matériaux composites et les polymères. L'accent sera mis, surtout, sur les composites et les polymères thermodurcissables.

On commencera par décrire les différents domaines d'état que peuvent traverser les polymères thermodurcissables au cours de chauffage. Puis, on présentera les mécanismes de dégradation thermique des polymères en présence ou non d'oxygène. Ensuite, on traitera l'endommagement de matériaux composites soumis à la thermo-oxydation.

I.2 Effet de la température sur l'état d'un matériau polymère

Lorsque la température augmente, un polymère thermodurcissable peut connaître trois transitions d'état structural délimité par deux températures : la température de transition vitreuse T_g et la température de décomposition T_d [2]. Cette dernière correspond à l'état où les liaisons covalentes du squelette des macromolécules commencent à se rompre sous l'action de la chaleur fournie aux molécules. Le polymère perd donc son intégrité [2,3].

Il est important de rappeler que lorsque la température passe des très basses températures à la température de décomposition thermique, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité. A basse température, les chaînes macromoléculaires peuvent être supposées inertes. Avec l'élévation de la température; certains éléments vont se libérer des contraintes qui entraînent le mouvement des molécules.

En général, ceux qui se libèrent les premiers sont des groupements latéraux peu volumineux, tels que les groupements CH_2 , COOCH_3 . Les premiers mouvements décrits dans la littérature sont appelés vibrations torsionnelles, apparaissent ensuite des vibrations rotatoires [2].

Ces mouvements (vibrations torsionnelles et rotatoires) ne mettent en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone. Par contre, les processus agissant lors de la transition vitreuse font intervenir un nombre plus élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale ou

les segments macromoléculaires deviennent plus mobiles et peuvent se déformer sous l'effet de la sollicitation [4]. Gottfried [5] a rapporté que dans le cas des résines thermodurcissables et des élastomères, les nœuds chimiques de réticulation, qui agissent en complément, sont préservés quelle que soit la température ou, plus exactement tant que la température n'atteint pas la limite de la dégradation des chaînes.

Par contre, dans le cas des thermoplastiques, les enchevêtrements restent encore largement fixes, mais les chaînes peuvent glisser les unes par rapport aux autres et certains nœuds peuvent disparaître [2].

I.2.1 Etat structural

I.2.1.1 Etat solide vitreux ($T < T_g$)

La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère en général à tous les polymères, une bonne rigidité, une résistance mécanique correcte et une faible capacité de déformation [6].

I.2.1.2 Etat caoutchoutique ($T_d > T > T_g$)

Il est dû à la phase amorphe, et il existe pratiquement dans tous les polymères ; il démarre généralement aux environs de la température de transition vitreuse et il est limité supérieurement par la température de décomposition T_d .

Dans cet état, la phase amorphe voit constamment son organisation moléculaire changer par un déplacement des molécules, dû à l'activation thermique ou à la sollicitation appliquée (contrainte, ...) [6]. Ce changement d'état est accompagné d'une perte d'une partie des liaisons faibles (Vander Waals) entre molécules par agitation thermique, et d'une augmentation importante du volume du polymère [7]. Il en résulte une plus grande facilité de mouvement des molécules. C'est ainsi que la mobilité moléculaire très faible à l'état vitreux, croît en fonction de l'élévation de température, ce qui permet un déploiement des chaînes dans le sens de la contrainte appliquée entraînant une déformation. Lorsque cette contrainte est relâchée, il y a retour à l'état initial dont la mémoire provient des nœuds de réticulation. L'allongement du matériau sera d'autant plus élevé que le taux de réticulation est faible, c'est-à-dire que la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation est grande. D'autre part, si les nœuds de réticulation sont supprimés, la mémoire de l'état initial disparaît et la réversibilité de la déformation aussi [6].

I.2.1.3 Etat de décomposition ($T > T_d$)

Une élévation de température entraîne la rupture d'un nombre important de liaisons covalentes avec, selon le cas, la décomposition du matériau (réaction irréversible) [3].

Yu Bai [3] a utilisé l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour étudier le comportement de composite Verre /UP à haute température. En augmentant la température, il a constaté quatre états de comportement : état vitreux, état viscoélastique (généralement nommé : transition vitreuse), état caoutchoutique et état de décomposition. Ces états sont séparés de transition : transition vitreuse, transition viscoélastique à caoutchoutique, et transition caoutchoutique à décomposition (Figure. I.1). Il a montré qu'à une température donnée, un matériau composite peut être considéré comme un mélange de matériaux se trouvant dans des états différents avec des propriétés mécaniques différentes.

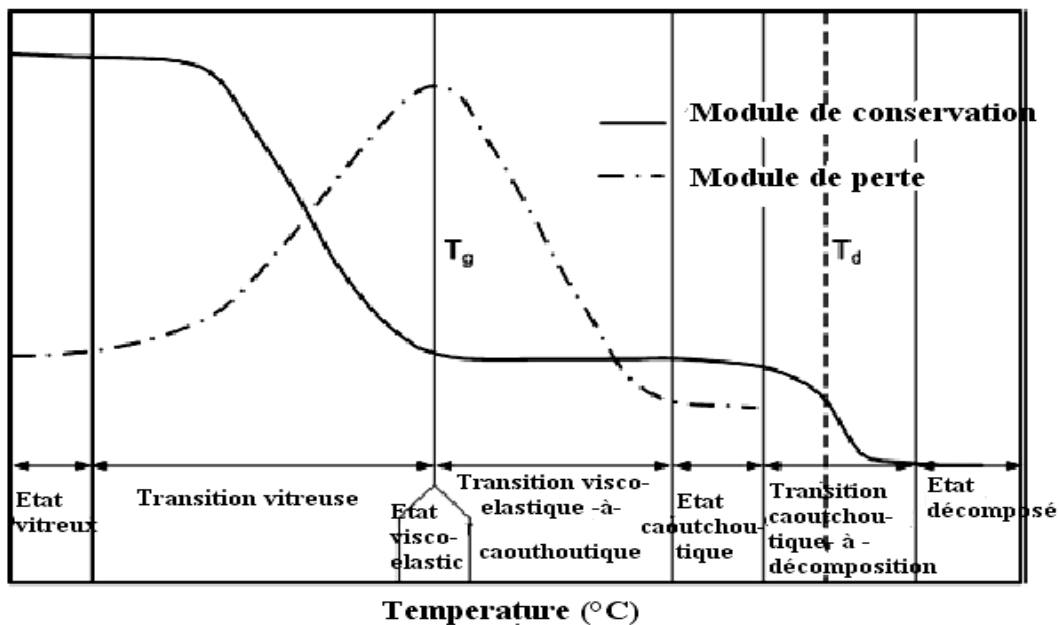


Figure I.1. Définition des différents états et transitions des matériaux

I.2.2 Indice de transition

Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est décrit comme la zone de transition vitreuse. Elle s'accompagne d'une augmentation sensible du volume libre et, au niveau moléculaire, de mouvements de segments de chaînes [4].

Les extrémités de chaînes, les repliements, les enchevêtrements ainsi que les décalages latéraux de chaîne empêchent, pour des raisons purement géométriques, un empilement très dense des macromolécules. De cet encombrement stérique résulte la création d'espace libre,

de dimension voisine de celles d'un atome. La proportion et la taille des espaces libres augmentent avec la température.

Les macromolécules individuelles peuvent d'autant plus facilement vibrer dans les espaces libres sous l'effet de la température (pour des températures d'autant plus faibles) qu'elles sont moins liées les unes aux autres par des forces intermoléculaires ou par des nœuds chimiques de réticulation ou encore qu'elles sont moins encombrées par des groupements latéraux volumineux. La température de ramollissement des matières thermodurcies fortement réticulées est par conséquent, supérieure à celle des matières thermodurcies ayant un taux de réticulation moins élevé [2].

I.3 Paramètres influençant la température de transition vitreuse (Tg)

La Tg est influencée par de nombreux facteurs. La nature et la structure chimique du polymère sont des facteurs primordiaux dans le choix d'un polymère pour une application donnée. Deux approches existent pour décrire les effets de ces différents facteurs qui modifient, soit la mobilité moléculaire et donc la facilité avec laquelle les changements conformationnels peuvent se produire, soit le volume libre, notion complexe que l'on peut représenter, au moins qualitativement, comme le volume du polymère non occupé par de la matière [6].

I.3.1 Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants

J. Simitzis [8] a rapporté que la Tg de la résine polyester est fortement influencée par la nature chimique de ses constituants. De même, Belloul [9] a observé que la structure et les propriétés d'une résine UP réticulée dépendent fortement du taux de durcisseur utilisé.

I.3.2 Effets de la géométrie des constituants

La valeur de Tg dépend de la nature chimique des groupements moléculaires contenus dans la chaîne ; elle augmente avec la raideur de la chaîne principale ou lorsque la rotation des liaisons C- C de la chaîne principale est freinée par des groupements latéraux encombrants ou polaires. Quelques exemples donnés par Combette [2] sont portés ci-dessous:

- Les groupes aromatiques dans la chaîne principale font augmenter la Tg ; les rotations des liaisons dans la chaîne principale sont gênées.

- Les groupes polaires latéraux tels que -Cl, -OH, -CN font augmenter la Tg ; dans ce cas, les interactions électriques entre groupes restreignent les mouvements de rotation des maillons qui composent la chaîne principale.
- Les groupes latéraux volumineux font aussi augmenter la Tg. Ainsi dans les polymères vinyliques $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}-)_n$, la nature des groupes X fait augmenter fortement la température Tg par rapport à celle du polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.
- L'introduction de groupes flexibles dans la chaîne principale a pour effet de diminuer la Tg.

I.3.3 Effets des liaisons secondaires

La création, au sein du réseau, de liaisons secondaires (liaisons hydrogènes ou de type Van der Waals) provoque un arrangement des chaînes dans une conformation donnée, ce qui aboutit à une baisse de la mobilité moléculaire et donc à une augmentation de la température de transition vitreuse [6].

I.3.4 Effet de la réticulation

L'augmentation du degré de réticulation diminue le volume libre et provoque une augmentation de la Tg par baisse de la mobilité moléculaire au sein du matériau [4].

I.3.5 La plastification

Un plastifiant est un solvant qui diminue les interactions entre chaînes sans modification chimique du polymère de base. Il transforme un matériau rigide en un matériau souple et baisse la Tg [2].

En résumé, on peut dire qu'une Tg élevée sera obtenue dans un réseau fortement réticulé, contenant de petites chaînes rigides susceptibles de créer entre elles des liaisons secondaires.

I.4 Modifications irréversibles dans les polymères par effet de la chaleur

Il s'agit des modifications qui altèrent la structure de la molécule, c'est-à-dire détruisent ou créent des liens entre atomes rendant ainsi la molécule, différente dans son agencement et sa composition [4].

I.4.1 Dégradation par thermolyse

La décomposition thermique est un phénomène endothermique nécessitant l'apport d'une énergie supérieure à l'énergie des liaisons chimiques des macromolécules. Les énergies des principales liaisons chimiques sont présentées dans le tableau I.1.

Le mécanisme de décomposition dépend de la nature de la liaison chimique, de la structure du polymère et de la présence ou non d'oxygène. Le classement des types de dégradation thermique non oxydante peut être fait selon le type de réactions (cyclisation, rupture aléatoire, dépolymérisation et élimination). Ces diverses réactions peuvent être elles mêmes regroupées en deux catégories selon la zone de la macromolécule concernée par la dégradation (chaîne principale ou groupes substitués à la chaîne principale) [10].

Tableau I.1. Energies de quelques liaisons chimiques [10]

Liaisons	Energie (KJ.mol ⁻¹)	Liaisons	Energie (KJ.mol ⁻¹)
C≡N	875	P-O	376
C≡C	837	Si-O	372
C=O	728	C-O	364
C=C	607	N-H	351
C-C	519	C-C (aliphatique)	348
C-F	498	C-Cl	327
P=O	460	C-Br	288
O-H	460	C-S	276
C-H (éthylénique)	443	C-N	272
C-H (méthane)	410	O-O (peroxide)	268
N-H	391	C-I	214

I.4.1.1 Réactions sur la chaîne principale

Les réactions de dégradation agissant sur la chaîne principale se présentent sous forme de scissions aléatoires des chaînes macromoléculaires ou de réactions de dépolymérisation. Des réactions de réticulation peuvent également s'y produire.

La rupture des chaînes principales de manière statistique provoque la formation de bouts de chaîne et d'une large distribution de masses molaires. Les produits de plus faibles masses molaires sont volatiles tandis que les produits de décomposition de masse molaire plus élevées sont liquides ou solides [11].

Selon Verdu [11], lorsque la rupture des liaisons chimiques apparaît à des points spécifiques de la chaîne de polymère et qu'il y a formation de monomères, on parle de dépolymérisation. En réalité, pour de nombreux polymères, la dégradation thermique ne

s'effectue pas selon un mécanisme unique. On assiste, plutôt, à des compétitions entre les réactions de dégradation.

Les réactions de réticulation en l'absence d'oxygène concernent essentiellement des polymères déjà réticulés mais pas complètement, ce qui est le cas de la grande majorité des réticulas industriels. Les groupes susceptibles de donner des pontages réagissent entre eux, ce qui provoque une augmentation de la densité de réticulation, c'est le cas du PE réticulé et des résines thermodurcissables [10,11].

I.4.1.2 Réactions concernant les groupes pendants

Certains polymères possèdent des groupes pendants ou des atomes positionnés régulièrement le long de la chaîne principale de polymère. Ces groupes latéraux se détachent en premier lors de la dégradation du polymère en raison de leur liaison covalente de faible énergie les liant à la chaîne principale. Ce type de réaction est appelé élimination, souvent suivie de réactions de ruptures aléatoires des chaînes macromoléculaires.

Les groupements substitués peuvent entrer en interaction entre eux et entraîner une cyclisation, comme dans le cas du poly acrylonitrile (PAN) qui est l'exemple type d'une telle réaction [10].

I.4.2. Dégradation thermo-oxydante

La dégradation thermo-oxydante s'effectue en présence d'oxygène. La résistance à l'oxydation, pour un polymère, dépend de l'énergie de liaison polymère -hydrogène.

L'oxydation thermique du polymère fait augmenter la vitesse de dégradation thermique par la création des radicaux libres et par le transfert, vers le polymère, de la chaleur produite dans les réactions d'oxydation [11].

Le mécanisme d'oxydation, développé à l'origine par Bolland et Gee rapporté par la référence [12] pour expliquer l'oxydation thermique des polyoléfines et des caoutchoucs, a été appliqué avec succès à l'oxydation thermique d'un nombre important de polymères. Une forme de la séquence réactionnelle est illustrée par le tableau I-2.

Tableau .I.2 Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères [12]

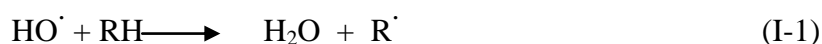
Etape d'initiation ou d'amorçage	$\text{PH} \xrightarrow{\Delta} \text{P}^\cdot + \text{H}^\cdot$ (1)
	$\text{PH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{P}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$ (2)
Etape de propagation	$\text{P}^\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PO}_2^\cdot$ (3)
	$\text{PO}_2^\cdot + \text{PH} \xrightarrow{\Delta} \text{POOH} + \text{P}^\cdot$ (4)
Etape de branchement	$\text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\cdot + \cdot\text{OH}$ (5a)
	$\text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\cdot + \text{P}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (5b)
	$2 \text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\cdot + \text{PO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (6)
	$\text{PO}^\cdot + \text{PH} \longrightarrow \text{POH} + \text{P}^\cdot$ (7)
	$\text{OH} + \text{PH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{P}^\cdot$ (8)
Etape de terminaison	$\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{PO} + \text{PO} + \text{O}_2$ (9)
	$\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{POOP} + \text{O}_2$ (10)
	$\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{produits inertes} + \text{O}_2$ (11)
	$\text{P}^\cdot + \text{PO}_2^\cdot \longrightarrow \text{POOP}$ (12)
	$\text{P}^\cdot + \text{P}^\cdot \longrightarrow \text{P-P}$ (13)

L'étape (1) représente l'**amorçage** par réaction directe du substrat et de l'oxygène moléculaire sous l'action de la chaleur. Cette réaction est très fortement endothermique et très lente à de basses températures. Le processus peut être accéléré par la présence d'amorceurs spécifiques (peroxydes, composés azoïques) présents comme impuretés ou introduits volontairement [6].

L'étape (2), la **propagation**, représente la réaction de conversion des radicaux hydrocarbonés en radicaux peroxydes. C'est une étape très importante qui absorbe la majeure partie de l'oxygène moléculaire consommé dans le processus d'oxydation. L'oxygène moléculaire est 10^6 fois plus réactif que le styrène qui est lui-même très réactif vis-à-vis des radicaux. L'étape est aussi appelée étape de stabilisation car le radical R-O-O \cdot est très stable en dessous de 300°C. Néanmoins, un autre aspect doit être pris en considération : la vitesse de la réaction dépend de la concentration en oxygène et de sa vitesse de diffusion. Si la concentration en oxygène à l'extérieur est faible, la réaction est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus probables [6,10]. La vitesse de la réaction (équation 4 du tableau I-2) qui gouverne le processus est à la fois fonction de la force de liaison polymère-hydrogène et de la stabilité du radical **P** \cdot formé. La formation des hydroperoxydes est le plus souvent intramoléculaire [10].

L'étape (3) ou l'étape de **branchement** représente la décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes. Les réactions (5a), (5b) et (6) traduisent la décomposition des groupes hydroperoxydes. Ces réactions de hautes énergies d'activation (surtout 5a) se produisent à des températures élevées. La décomposition des hydroperoxydes peut être unimoléculaire ou bimoléculaire (Réaction I-1) [6].

La décomposition des hydroperoxydes peut efficacement être catalysée par la présence d'ions métalliques présents dans le polymère oxydé. Ce type de réaction mène donc à des ruptures de chaînes et en conséquence à une décroissance de la masse molaire moyenne du polymère. Les radicaux $RO\cdot$ et $OH\cdot$ peuvent à leur tour réagir avec le polymère (réaction I-1 et I-2).



Ces réactions créent des branchements en produisant des radicaux libres latéraux qui peuvent, soit amorcer la polymérisation de monomère libre, soit réagir avec d'autres macro radicaux.

Enfin, pour l'étape (4) ou la **Terminaison**, si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons se font surtout par rencontre $RO_2\cdot$ et $RO\cdot$ car la réaction de $R\cdot$ avec O_2 est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux $R\cdot$ deviennent importantes. Les mécanismes de terminaisons de la dégradation oxydante sont encore très mal connus [10].

I.4.3. Effet de la dégradation thermique sur la température de transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse est une caractéristique thermique très importante pour les structures composites à matrice polymérique, puisqu'elle détermine la température maximale de service.

Devaune [13] a étudié le vieillissement d'une matrice époxy par effet thermique à des températures de 180°C, 200°C et 220°C. Il a pu suivre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement pour les différentes températures. Il a constaté que, pour chacune des trois températures de chauffe, la température T_g est constante au cours du vieillissement. Ces résultats sont en accord avec ceux de Trabelsi [14]

Pour Devaune [13], la constance de la température T_g est due à un équilibre lié à la présence simultanée des trois effets lors du vieillissement : la modification de la rigidité des chaîne, les coupures de chaînes et la réticulation.

Par contre, Buch [15] a constaté une diminution rapide de la Tg puis une remontée plus lente d'un composite carbone / époxy vieillis à 230 °C et à 250°C. Cette chute est expliquée par deux phénomènes dus aux scissions de chaînes par thermolyse dont les effets s'ajoutent, à savoir, l'augmentation de la mobilité moléculaire du fait de la diminution du degré moyen de réticulation, et la plastification du réseau par les segments de faibles poids moléculaires qui sont libérés.

I.4.4. Notion de stabilité thermique

L'expression « stabilité thermique » tend actuellement à désigner exclusivement la résistance à la décomposition. En fait, cette notion renvoie à un comportement du polymère dans des conditions artificielles où la chaleur intervient comme seul agent de dégradation. En réalité, d'autres agents d'attaque (l'oxygène de l'air, l'humidité, les radiations) peuvent intervenir seuls ou en se combinant à la chaleur [4].

Pour caractériser utilement un polymère et prédire son comportement lors de son utilisation à grande échelle, il est bon d'étudier les formes complexes de stabilité en associant par exemple la thermo-stabilité et la chimio-stabilité. Parmi les agents chimiques, l'élément le plus couramment associé à la chaleur est l'oxygène de l'air. L'attaque de l'oxygène porte particulièrement sur les carbones porteurs d'hydrogène : on peut alors parler de la stabilité thermo-oxydative [10, 4].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen très efficace pour l'étude de la stabilité thermique des polymères. Elle permet de suivre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. En utilisant cette analyse, la température de dégradation correspond à une chute brutale de la courbe de perte de poids. Cette température est un indice qui donne une bonne caractérisation de la stabilité thermique d'un polymère.

Selon Verdu [11], la majorité des processus de dégradation thermique s'accompagne de dégagements gazeux d'où la possibilité d'utiliser des critères gravimétriques pour réaliser un classement des stabilités.

Par contre, pour Dyakonov et al. [16], si les produits de dégradation formés sont non volatils, il peut se produire de nombreuses coupures des chaînes sans pour autant observer une importante perte de masse. C'est l'avis aussi de Hilaire [17] qui a rappelé qu'il existe de nombreux mécanismes de dégradation qui, par scission des chaînes sans production de volatils, conduisent à une baisse des propriétés mécaniques sans pour autant s'accompagner

d'une perte de masse. Pour cet auteur, les produits de dégradation seront, soit volatils, soit dissous dans la matrice.

S.J. Evans et al [18] ont révélé que la dégradation thermo-oxydante d'une résine polyester insaturée est survenue en trois étapes. E. Kandare et al [19] ont observé que la première étape de la perte de masse est indépendante de la consommation d'oxygène. Quant à la deuxième étape, elle consomme peu d'oxygène avec une perte de masse de 80%. La troisième étape est attribuée à l'oxydation des produits carbonnés formés à la deuxième étape (figure I.2). Quant à la dégradation sous azote, elle s'effectue en deux étapes seulement avec l'absence de la troisième étape (figure I.3) [18]. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par J.M. Ferreira et al [21], B. Mortaigne [20].

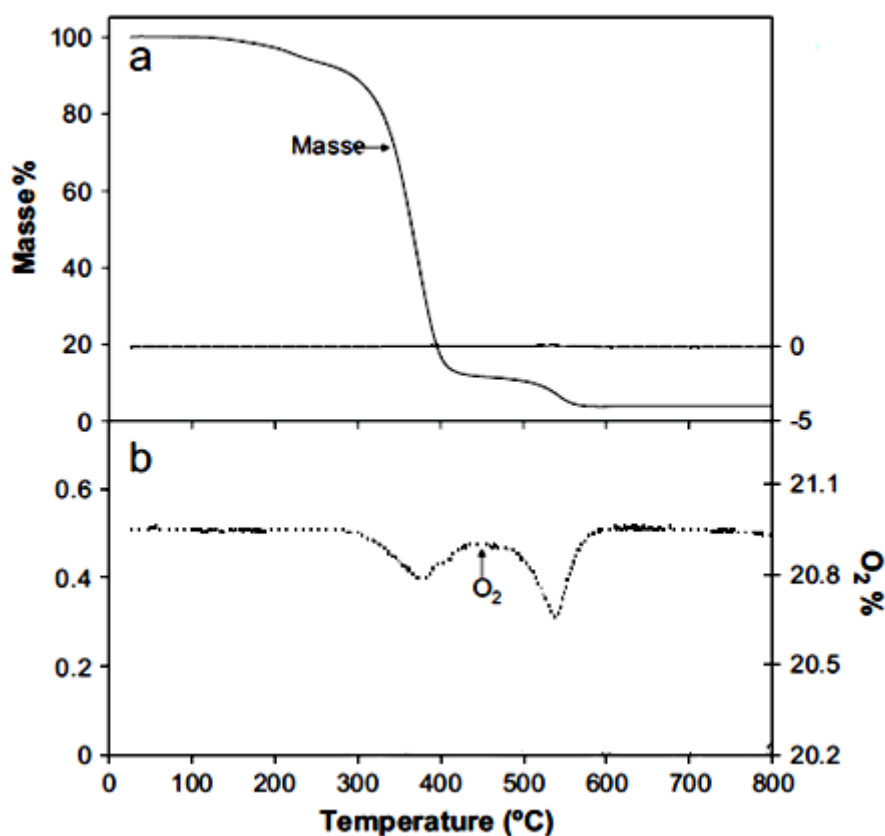


Figure I.2. (a) : thermogravimétrie de la résine UP sous air. (b) : consommation de l'O₂ lors de la décomposition de la résine [19].

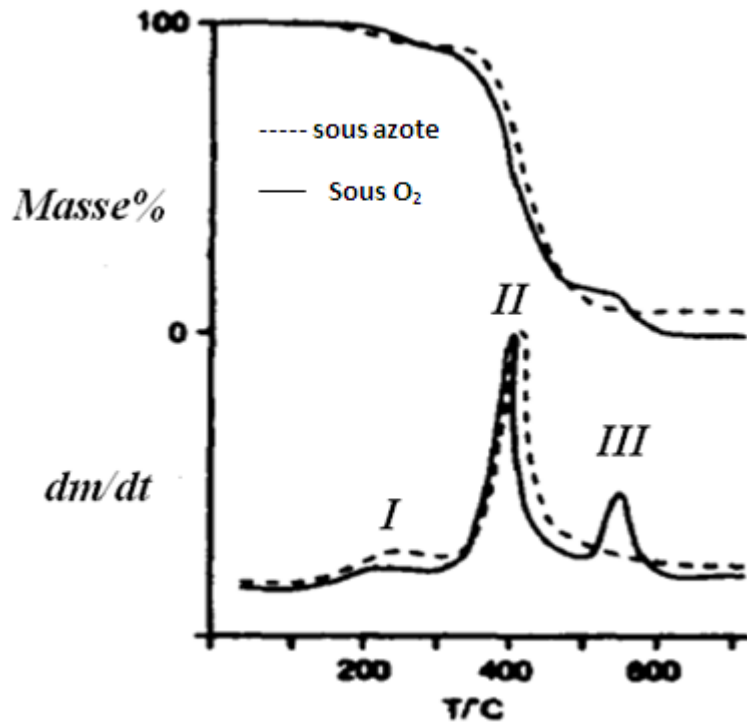


Figure I.3. Dégradation thermique de la résine polyester [18]

I.5. Endommagement de matériaux composites soumis à la thermo oxydation

Les composites résultent de l'association de deux constituants, fibres et matrice, dont les propriétés très diverses, créent une hétérogénéité de comportement. Lorsque ces composites sont soumis à des variations de température, les différences de coefficients de dilatation entre les fibres et la matrice et entre les couches d'orientations différentes de l'empilement sont telles que des contraintes résiduelles sont générées dans le matériau. En effet, l'apparition des contraintes internes se produit dès l'élaboration, car avant le cycle de polymérisation, la matrice très fluide ne supporte pas d'effort et le composite est initialement dans un état libre de contrainte. Cependant, plus le phénomène de réticulation est avancé, plus la viscosité de la matrice augmente, et il se produit un retrait susceptible de générer des contraintes lorsque la température décroît de T_g à la température ambiante.

Une surexposition thermique fonctionnelle ou accidentelle peut également contribuer à dégrader le matériau bien avant qu'il ne soit soumis à des sollicitations mécaniques. Cette dégradation touche la matrice et, plus particulièrement, son interface avec les fibres. Les paramètres, tels que la fraction volumique, l'orientation des fibres et l'épaisseur, jouent un rôle très important dans la propagation de l'endommagement [22].

Selon Buch [15], lorsque les matériaux composites stratifiés dégradés thermiquement sont soumis à des sollicitations mécaniques, trois types d'endommagements peuvent apparaître : des fissures matricielles, des délaminages entre couches d'orientations différentes et des ruptures à l'interface fibre/matrice. Ces endommagements sont schématisés par la figure I.4.

Le processus de décohesion fibre/matrice peut être observé à une échelle fine au microscope électronique à balayage MEB, les photos permettent de bien visualiser des ruptures d'interface fibre /matrice.

L'endommagement qui peut découler de ces sollicitations thermiques peut altérer les fonctions principales que ce matériau doit remplir.

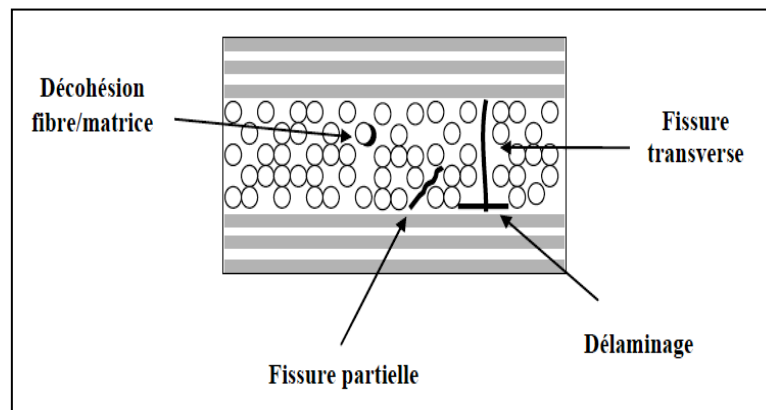


Figure I.4. Endommagement sur un stratifié soumis à des sollicitations thermiques

I.5.1 Dégradation de l'interface fibre-matrice

De nombreux travaux menés par Bowles [23, 24], ont mis en évidence la différence de comportement vis-à-vis de la dégradation thermique d'un polymère renforcé par des fibres d'une part et d'une résine seule, d'autre part. L'auteur attribue la différence de comportement à l'interface fibre-matrice qui constitue un chemin de diffusion privilégié pour l'oxygène mais aussi pour le départ des produits de dégradation. La séparation de l'interface est expliquée par la fragilité des liaisons fibre-matrice et par des contraintes thermiques dues aux coefficients de dilatation différents.

Selon cet auteur, le composite le plus stable thermiquement sera obtenu non pas avec la fibre la plus stable, mais avec la fibre développant les liaisons les plus fortes à l'interface fibre-matrice.

I.5.2 Evolution thermo- mécanique des polymères et composites

Yu Bai [3] a étudié le comportement du composite verre/ UP à des températures modérées à élevées (20- 220°C) utilisant des essais de traction à chaud. Il a constaté une diminution progressive de la contrainte à la rupture pour les températures inférieures à 100°C (une perte d'environ 18 % entre 20°C à 100°C). Pour des températures supérieures à 100°C, il a constaté une chute de la contrainte à la rupture (perte d'environ 80% à 220°C).

Quant à Perrot [25], il a constaté que les caractéristiques à la rupture ainsi que l'allure de la courbe de comportement des stratifiés verre/polyester dépendent fortement de la température de sollicitation (figure I.5).

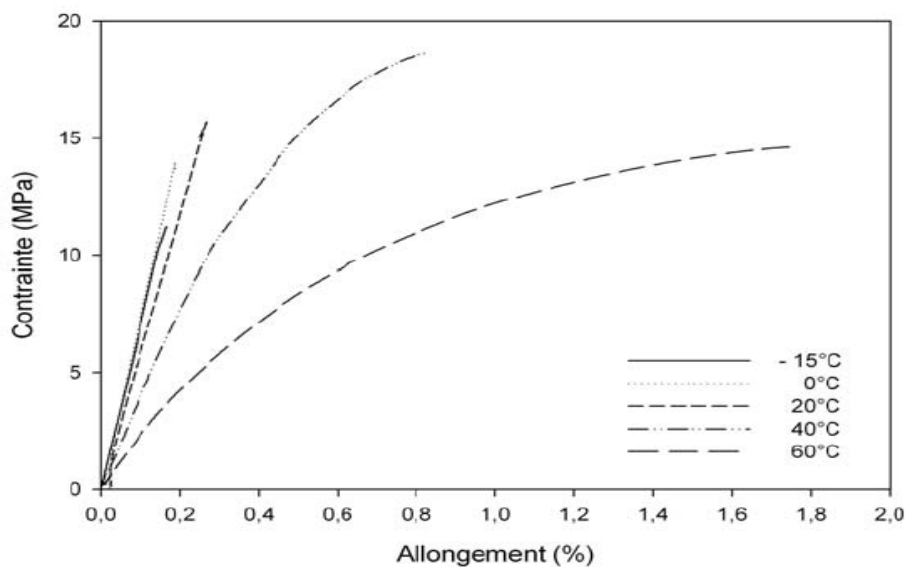


Figure I.5. Courbes de traction en température du composite verre/UP

Schengu wang et al [26] ont réalisé des essais de flexion 03 points, à la température ambiante, sur deux types de composites à base de résine phénolique ayant subi différents traitements thermiques (200-500°C). Ils ont observé une diminution du module de flexion et de la contrainte à la rupture en augmentant la température d'exposition.

De même, Saadaoui [27] a évalué expérimentalement l'effet de l'exposition thermique sur les propriétés mécaniques d'échantillons en carbone/ époxyde sollicités en traction uniaxiale. L'échantillon thermiquement exposé à différentes températures pendant 10 minutes, a montré une diminution de l'ordre de 7,85 %. Cette faible variation expliquée par la dominance du comportement des fibres dans la détermination des propriétés mécaniques, est attribuée d'une part à la diminution des propriétés de la matrice thermodurcissable et d'autre

part, à la détérioration de l'interface fibre /matrice. La figure I.6 montre le mode de rupture de deux échantillons vierge et dégradé ayant subi un essai de traction quasi statique.

Cette figure illustre l'impact de la dégradation thermique sur le mode de rupture traduite par une rupture explosive.

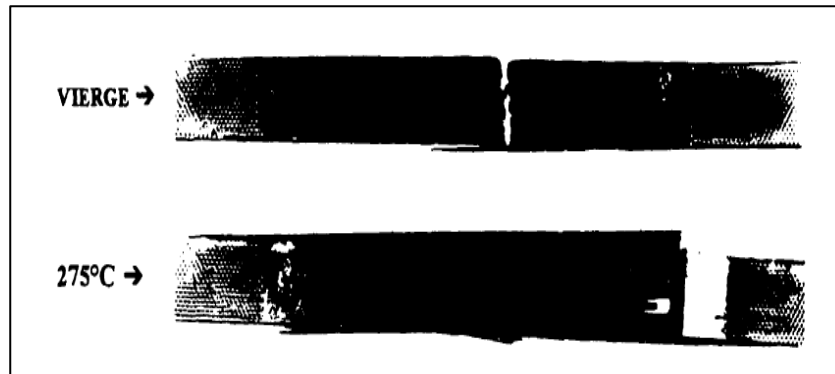


Figure I.6. Effet de la dégradation thermique sur les modes de rupture en traction

I.6. Conclusion

Au vu de la recherche bibliographique détaillée ci-dessus, il apparaît clairement que le comportement thermomécanique des composites dépend bien du composite et de la procédure de sollicitation (caractérisation à chaud ; caractérisation après chauffage). Par ailleurs, peu de travaux consacrés à l'étude de dégradation thermique (caractérisation après chauffage) ont été réalisés pour les composites verre/polyester, matériaux connaissant un grand essor dans notre pays. C'est pourquoi nous avons choisi, pour la présente étude, un composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre.

CHAPITRE II

CARACTERISATIONS PRELIMINAIRE DE LA RESINE

II.1. Introduction

Toute élaboration d'un matériau à base de résine polymérique nécessite la connaissance, au préalable, des caractéristiques rhéologiques et chimiques de la résine utilisée. Ainsi, et afin de nous assurer de la structure de la résine livrée par Rischold, nous allons procéder à des analyses par FT-IR et microanalyse X. Nous allons mesurer aussi sa réactivité. L'étude de la réactivité de la résine nous est nécessaire, car elle nous permet de déterminer le temps nécessaire à l'imprégnation.

II.2. Produits de base

La résine polyester insaturée utilisée est une Pollylite-442-025 fabriquée par la société Rischold à base d'acide orthophtalique (voir le tableau II-1). Quant au gelcoat, c'est un EUROGEL GCP chargé en pigments blancs, il s'agit d'une résine polyester à base d'acide isophtalique. Ces résines sont accélérées à l'aide d'une solution d'octoat de cobalt à 6% en solution dans le phtalate et catalysés à l'aide d'une solution de peroxyde, nommée PMEC 50. Il s'agit d'une solution à 50 % par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif. Le pourcentage massique en catalyseur et en accélérateur considéré dans cette étude est de 2% et 0,06% respectivement.

Les caractéristiques des produits utilisés sont résumées dans le tableau II.1 (voir les fiches techniques présentées en annexe B).

Tableau II.1 : Caractéristiques de la résine à l'état liquide

Propriétés	Unité	Valeur	Normes
Viscosité à 25°C Brookfield RV sp.3 :50 rpm	mPa. s (cps)	370-450	2460-001
Densité	g/cm ³	1,100	2100-001
Teneur en styrène	% poids	38	2530-001
Indice d'acide	mgKOH/g	24	2000-001
Point d'éclair	°C	32	ASTMD 3278-95
Réactivité à 82°C +0,2% Co 6%+ 2%Trigonax 93	Temps de pic pic exothermique	Minutes °C	6 '-7' 2300-001
Temps de gel 23°C : 1%Co+ 1% N°1	Minutes	11-16	2160-
Stabilité au stockage depuis la date de production	Mois	6	G180

II.3. Techniques d'analyse

II.3.1. Analyse rhéologique

II.3.1.1. Mesure de la viscosité

Le principe de fonctionnement du DV-III est de faire tourner une broche immergée dans le fluide à tester, par l'intermédiaire d'un ressort calibré. La résistance exercée (viscosité) par le fluide sur la broche se traduit par la déflexion du ressort et cette dernière se mesure par l'intermédiaire d'un capteur de rotation. La plage de mesure d'un DV-III est déterminée par la vitesse de rotation de la broche, par les cotes et la forme de cette dernière ainsi que par le couple maximal du ressort. Un réglage de l'appareil s'effectue obligatoirement avant la mise en marche de l'essai. Les résultats sont affichés directement sur le cadran de l'appareil ou sur ordinateur.

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

II.3.1.2. Mesure de la réactivité

La mesure de la réactivité de la résine est nécessaire pour la détermination du temps approximatif de gélification pour limiter, par la suite, le temps de réalisation des stratifiés. Les essais de la réactivité sont réalisés d'après les travaux de J. Adami [28] qui a trouvé que le temps de gélification est atteint lorsque la température du mélange atteint 36°C lors d'une élaboration à la température ambiante. La procédure consiste à immerger un thermomètre dans un bûcher contenant 50 g de résine catalysée. Le chronomètre est lancé immédiatement après ajout du catalyseur. Cette méthode permet de tracer les courbes de réactivité : température en fonction du temps.

II.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Pour déterminer la nature chimique de la résine Polylite 442-025, une analyse de cette dernière par FT-IR est réalisée avec une résolution de 8 cm⁻¹ en absorbance.

La méthode consiste à mettre une goutte de résine entre deux pastilles de KBr préparées à l'aide d'une presse manuelle et d'envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge.

II.3.3. Analyse par Rayon-X dispersif en énergie (EDX)

Le spectromètre sélectif en énergie (EDS) est un détecteur de rayonnement X, placé dans le microscope électronique à balayage (MEB). Il permet d'analyser les éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Le test de la microanalyse X sera effectué sur l'instrument « Quanta 600 », à 10 Kv.

II.4. Interprétations et discussions

II.4.1. Analyse rhéologique

II.4.1.1. Mesure de la viscosité

Dans le cas de la présente étude, la viscosité mesurée à température ambiante (25°C) pour une vitesse de rotation de 50 tours/min est de 3,81 Poises. Cette valeur de la viscosité nous convient bien puisqu'elle est dans l'intervalle de viscosité requise par la fiche technique (entre 3,7 et 4,8 poises).

II.4.1.2. Résultats de la réactivité

Les résultats du test de la réactivité sont illustrés par la figure II.3. L'ajout du peroxyde P MEC à la résine pré-accélérée, conduit à une réaction exothermique en passant successivement de l'état liquide visqueux à l'état solide infusible par un état intermédiaire de gel.

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

- Zone I : elle traduit la phase d'induction. La détermination de la fin de cette phase est primordiale, car elle correspond au temps nécessaire à la mise en œuvre du matériau et à son débullage. Dans notre cas, le point d'inflexion qui est le point de gel ($32 \pm 0,20$) minutes) est déterminé sur la base des travaux d'Adami [28] qui fait correspondre ce point à une température de 36°C.
- Zone II : elle correspond au passage de la résine de l'état liquide à l'état vitreux, durant lequel la manipulation de la résine ne doit plus être permise. Cette phase traduit l'apparition progressive du phénomène de gélification. Elle est représentée par la partie croissante de la courbe du thermogramme

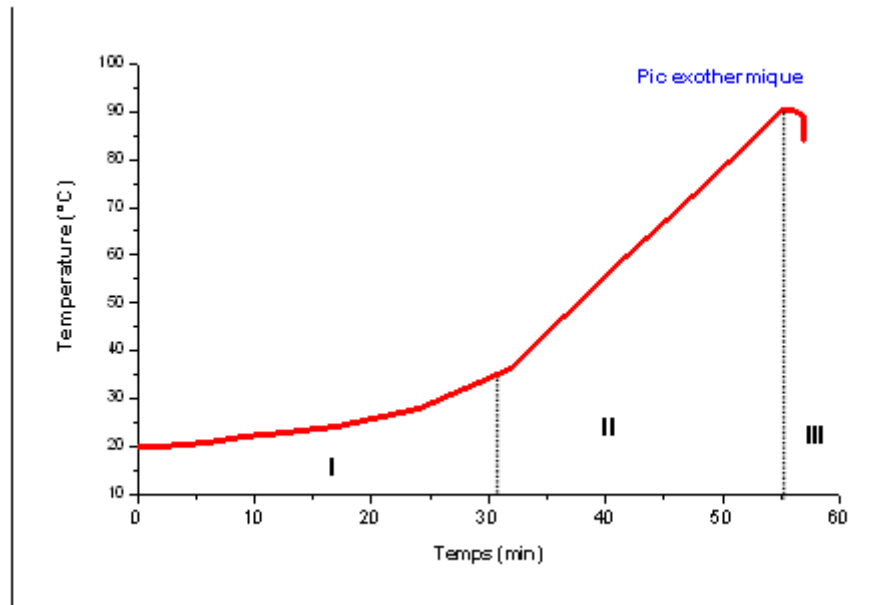


Figure II.3. Courbes de réactivité de la résine

- Quant à la zone III, elle correspond à la phase qui suit le maximum d'exothermie (95,5 °C). Ce point correspond au temps de fin de réaction, après quoi, le démoulage de la pièce peut s'effectuer. Il faut signaler qu'après l'atteinte du pic exothermique le test peut être poursuivi jusqu'au retour à la température ambiante.

II.4.2. Analyse par Infrarouge à transformée de fourrier

L'interprétation des différentes bandes du spectre obtenu lors de l'analyse par spectrométrie FT-IR de la résine sans ajout de catalyseur se fait à base des travaux de M. Robert et al [29] et à l'aide de tables de spectres infrarouges aussi, des travaux de Belloul [9] et de Laoubi [30] réalisés sur le même matériau. Le spectre infrarouge de la résine Pollylite est illustré par la figure II.4.

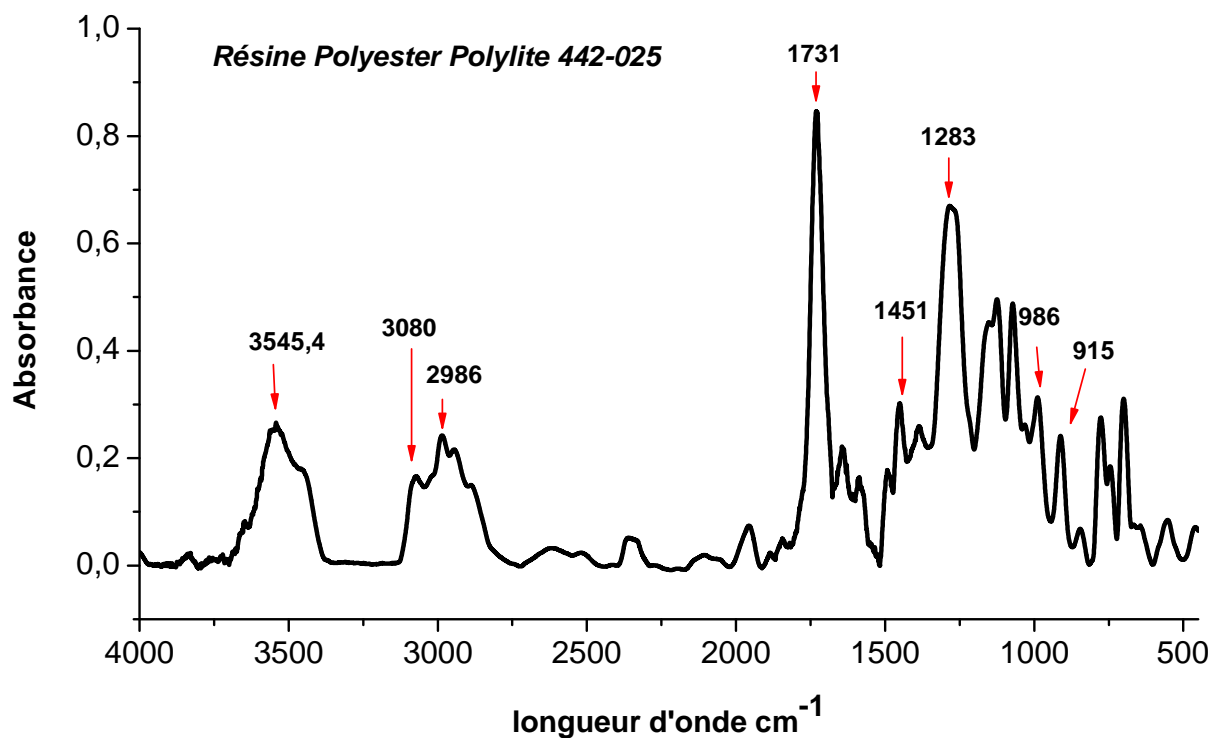


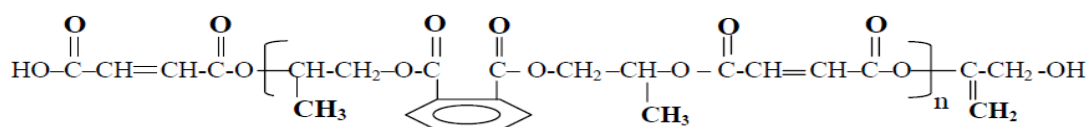
Figure II.4 : Spectre d'absorption IR de la résine à l'état liquide

Le spectre montre la présence des C-H aromatiques (bandes de vibration entre 3080 cm^{-1} et 3030 cm^{-1}) et des C=C correspondant au cycle aromatique (bande de vibration entre 1650 cm^{-1} à 1450 cm^{-1}).

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée à 1731 cm^{-1} et la liaison C-O correspondante est détectée à 1283 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. Les bandes d'absorption situées à 986 cm^{-1} correspondent à l'élongation C=C du polyester, alors que celle du styrène se retrouve à 915 cm^{-1} .

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

Il faut noter que, dans la limite de détection de la technique, les principales bandes du spectre du produit correspondent bien aux fonctions attendues. La structure chimique de la résine prépolymère est comme suit :



II.4.3 Analyse par Rayons-X dispersifs en énergie (EDX)

Selon l'entreprise de fabrication, la résine contient plusieurs additifs, dont l'identification a nécessité une microanalyse par rayon X, le résultat du spectre obtenu est illustré par la figure II.5.

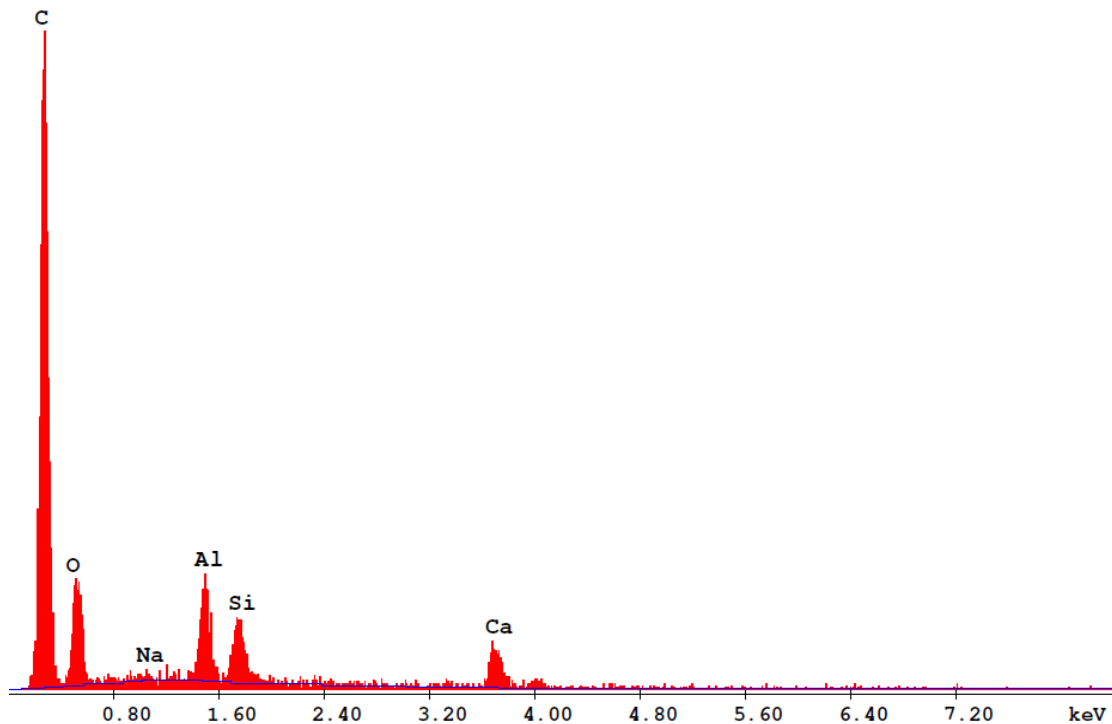


Figure II.5. Spectre EDX de la résine

Le spectre de la figure II.5 révèle la présence de l'aluminium en plus des traces d'autres éléments chimiques tels que le silicium, le sodium et le calcium. La présence du silicium est attribuée à la présence de la silice SiO_2 à l'état pur ou combiné à des oxydes métalliques. En général, la silice est utilisée comme charge pour l'amélioration de la dureté et de quelques propriétés mécaniques et diélectriques du produit. [9]. Pour les autres éléments, ils sont introduits dans la résine sous forme de carbonates (CaCO_3) et ont pour rôle de réduire le prix du produit [33].

II.5. Conclusion

Le test de réactivité a donné un maximum d'exothermicité de $95,5^\circ\text{C}$ et un temps de gel de 32 minutes. Ce temps est suffisant pour la mise en œuvre du matériau composite et son débullage.

Par ailleurs, les caractérisations par l'analyse FT-IR et par microanalyse X ont bien révélé la complexité de la composition chimique de la résine polyester insaturé avec un certain nombre d'additifs.

CHAPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES

III.1. Introduction

Il faut rappeler que le matériau utilisé dans la présente étude est un stratifié en verre/polyester insaturé de séquence [mat300/mat450/mat600/mat600/roving500/mat300]. Un multiple de cette séquence est recommandé pour la construction navale.

Le présent chapitre sera consacré à la présentation des matériaux avec leurs constituants et des différentes techniques de leur caractérisation. Il s'agira de caractérisation microstructurale, d'analyse thermique, d'analyse chimique, mais aussi de caractérisations mécaniques.

III.2. Présentation des matériaux

III.2.1. Constituants

La résine polyester insaturée a déjà été décrite dans le chapitre II. Quant aux renforts utilisés, il s'agit de mats et roving en fibres de verre E fabriqués par la société AHLSTROM. Les mats sont à fibres courtes réparties aléatoirement et de masses surfaciques 300 g/m², 450 g/m² et 600 g/m². Quant au roving, c'est un Taffetas de masse surfacique 500 g/m².

Les fiches techniques des différents renforts sont présentées en annexe B. Quant à leurs caractéristiques, elles sont résumées dans les tableaux III.1.

Tableau III.1 : Propriétés des fibres de verre de renforcement

Nom du produit	Masse g/m ² ISO 3374	Teneur habituelle en verre (% en masse) ISO 1268-2	Epaisseur théorique (mm)
M501-300	300	30	0,7
M501-450	450	30	1,0
M501-600	600	30	1,4
9631 R12-500	500	50	0,6

III.2.2.1. Elaboration des matériaux

La résine est élaborée sous formes d'éprouvettes par coulée dans des moules en aluminium. Ce qui consiste à porter la résine et le moule, préalablement traités avec une cire de démoulage. Puis à verser la résine dans le moule, immédiatement, après incorporation de 0,06% d'accélérateur et de 2% de catalyseur et avec un bon mélangeage. Le pourcentage massique en catalyseur et en accélérateur est choisi d'après les travaux de N. Belloul [9] qui a trouvé que les propriétés mécaniques optimales sont obtenues pour les échantillons élaborés à 20°C avec 2% de catalyseur et de 0,06% d'accélérateur. Alors que les films en résine sont élaborés par compression entre deux plaques en verre.

Quant au matériau composite, la méthodologie d'élaboration se résume à une imprégnation des six plis de renfort avec de la résine UP par la méthode de moulage au contact à la température ambiante. Le pourcentage massique en catalyseur est de 2 % avec 0.06% d'accélérateur. La procédure d'élaboration consiste à :

- appliquer une cire de démoulage sur une plaque rigide (support lisse en bois) et laisser sécher pendant quelques minutes, puis bien essuyer avec un chiffon afin de faciliter le démoulage;
- appliquer une couche de gelcoat (Eurogel GCP blanc) d'épaisseur $(0,28 \pm 0,05)$ mm sur une plaque lisse et rigide à l'aide d'un pinceau.
- étaler une première couche de résine puis poser les plis l'un après l'autre. Chaque pli est soigneusement imprégné de résine à l'aide d'un pinceau et d'un rouleau débulleur (figure III.1).

Les taux de fibres utilisés ont été choisis selon les recommandations de l'ISO 1268-2, ils sont respectivement de 30% et 45% pour les mats et les rovings. Les plaques élaborées sont de dimensions $300 \times 300 \text{ mm}^2$.

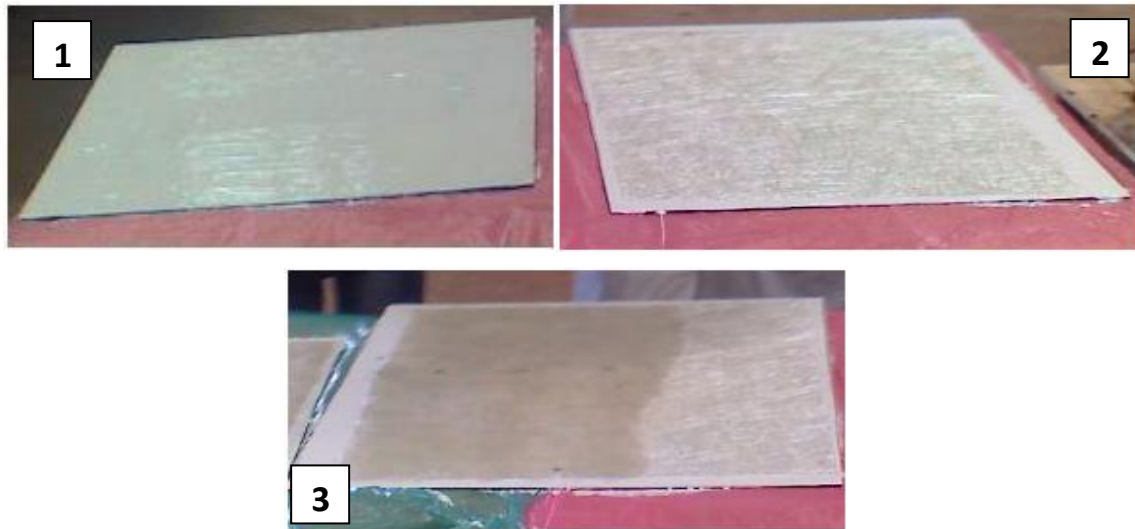


Figure III.1 : Elaboration des plaques par moulage au contact (1) Application de gelcoat (2) superposition des fibres (mat, roving) sur la couche du gelcoat (3) imprégnation de la résine.

III.2.2.2. Eprouvettes

Les éprouvettes de la résine seule sont élaborées par coulée dans des moules en aluminium conçus selon les dimensions requises par les normes ISO 527 pour la traction et NF T 51-001 pour la flexion. Les figures III.2 et III.3 montrent la forme et les dimensions des éprouvettes.

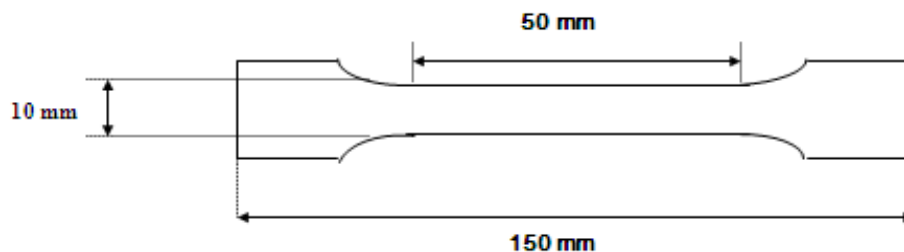


Figure III.2. Eprouvettes en résine UP sans renfort d'essais pour la traction avec $h=4$ mm.

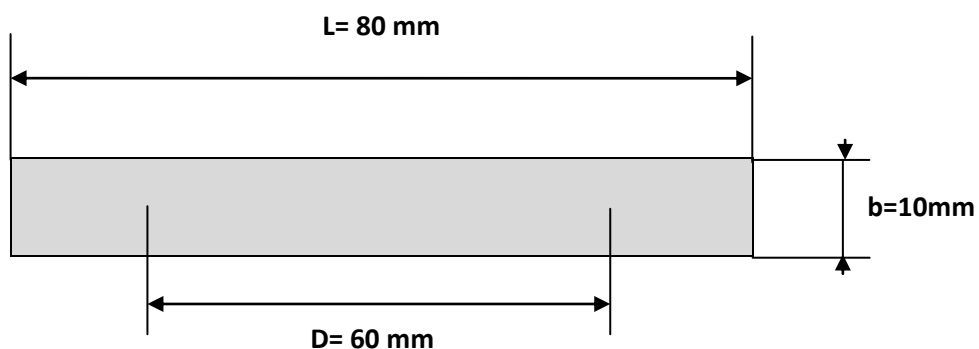


Figure III.3. Eprouvettes en résine UP sans renfort pour la flexion avec $h=4$ mm.

Quant aux éprouvettes du composite, elles sont découpées à partir des plaques décrites ci-dessus à l'aide d'un disque diamanté sous un jet d'eau selon les dimensions préconisées par les normes ISO 527 pour la traction (figure III.4) et NF T 51-001 pour la flexion (figure III.5).

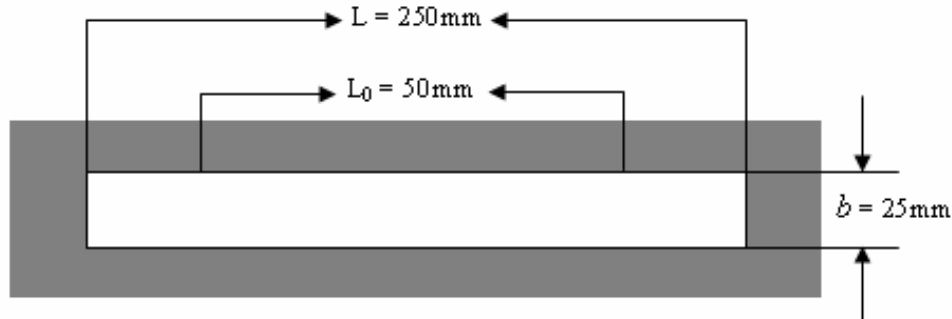


Figure III.4. Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction avec $h=5$ mm

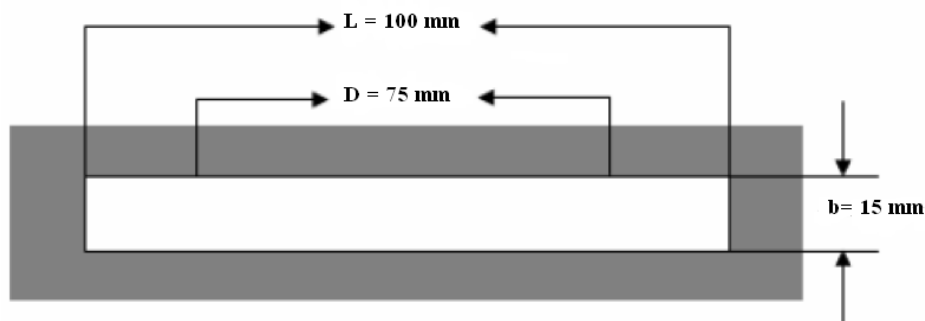


Figure III.5. Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion avec $h=5$ mm

Après conditionnement pendant 24 heures, les éprouvettes ainsi que les films ont subi un post cuisson de 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [23] 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.

III.3. Exposition thermique des échantillons

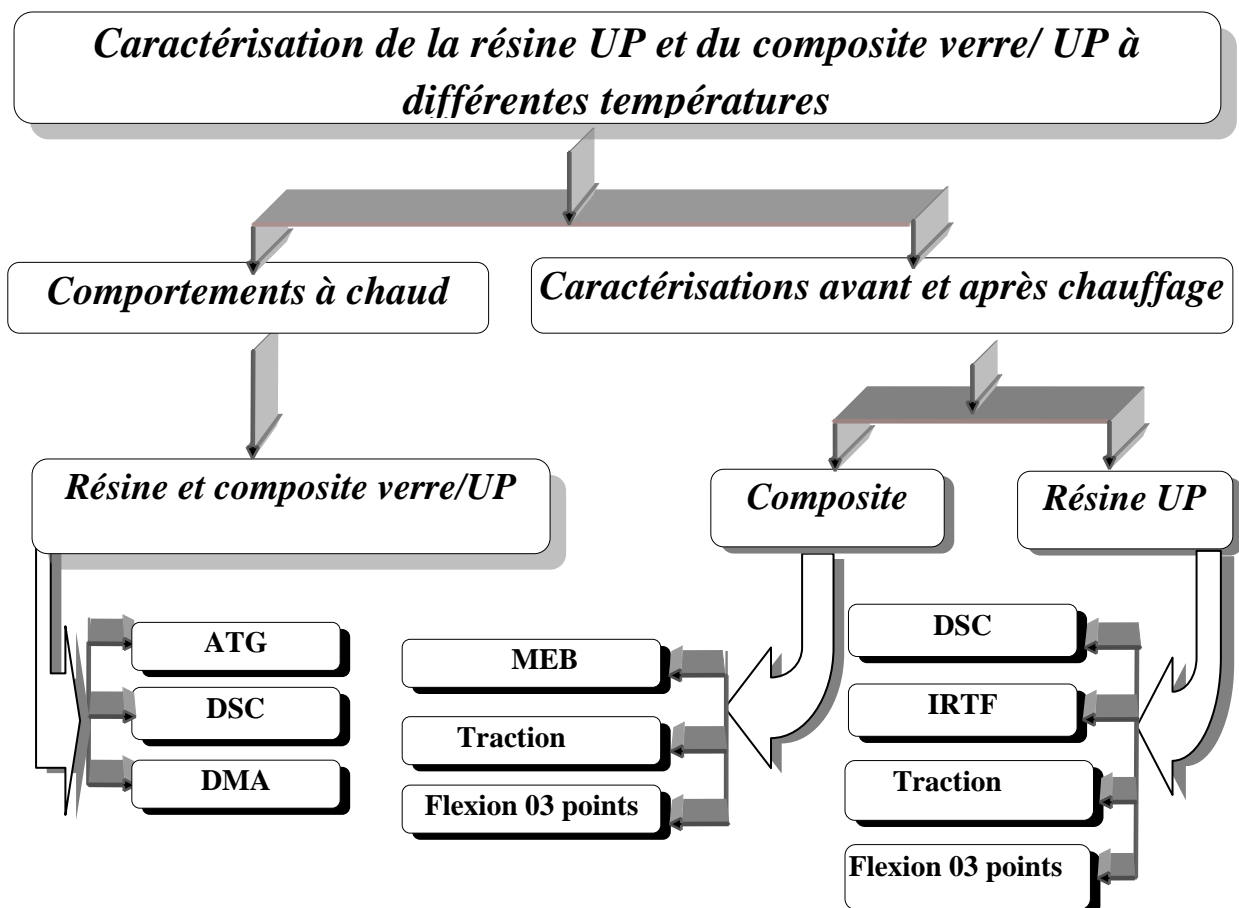
Pour étudier l'effet de la dégradation thermique sur les propriétés du composite verre/polyester (caractérisation résiduelle), les échantillons sont soumis à une source thermique selon la procédure décrite ci-dessous. Cette procédure est répétée, dans la mesure du possible, pour veiller à la reproduction des mêmes conditions expérimentales.

L'étuve est d'abord préchauffée à la température d'exposition, avant chaque nouvelle opération. Les échantillons sont placés sur un support en aluminium et séparés d'une distance d'environ 30 mm les uns des autres. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé dans l'étuve (avec une précision de $\pm 3^\circ\text{C}$).

Les échantillons (résine et composites) sont exposés à des températures de 100 °C, 200°C et 280°C 1 heure durant. Après refroidissement à température ambiante différentes caractérisations sont effectuées.

III.4. Techniques de caractérisation

Les techniques expérimentales ainsi que les matériaux utilisés pour la caractérisation des matériaux étudiés sont résumés dans le schéma suivant :



III.4.1. Analyse thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de visualiser les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de température et une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique caractérisant la décomposition et la stabilité thermique peut aussi déterminer les cinétiques des processus physico-chimiques de l'échantillon.

L'analyseur thermogravimétrique est un TGA Q50 V6.1, sous argon (Annexe. C). Un échantillon de masse 6 ± 1 mg est déposé dans une nacelle en alumine. Le programme de température appliqué pour l'analyse thermique est de 25°C à 580°C à différentes vitesses de chauffe (10, 15 et 20°C/min).

III.4.2. Analyse différentielle mécanique DMA

Les essais sont réalisés en flexion trois points avec un appareil de type DMA Pyris Diamond Instruments (annexe.c). Conformément aux spécifications de la norme ISO 6721, une fréquence de 1 Hz et une vitesse de chauffe de 5°C/min sont utilisées.

III.4.3. Analyse spectrale FT-IR

Des analyses spectrales en infrarouge ont été réalisées sur des films en résine chauffés et non chauffés. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Afin de vérifier les transformations chimiques produites dans la résine, des films en résine sont élaborés par compression entre deux plaques en verre. Le spectre infrarouge sera fait avant et après chauffage.

III.4.4. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse thermique à balayage est effectuée en utilisant un appareil DSC de type NETZSCH phoenix 204 F1 (annexe.c), avec :

- Vitesse de chauffe : 10 °C/min.
- Etalonnage à l'indium (pureté 99,99%)
- Capsule pour échantillonnage : coupelle en aluminium.
- Débit de gaz vecteur (azote pur) : 20 ml/min.
- Masse de l'échantillon : 5mg.

III.4.5. Caractérisations mécaniques

III.4.5.1. Essais de traction

Les essais de traction sont effectués sur une machine Zwick/Roell Z050 (Annexe C). Les éprouvettes de traction sont testées avec une vitesse de 2 mm/min et les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre placé sur la partie calibrée de l'éprouvette.

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.

III.4.5.2. Essai de flexion trois points

La flexion a été sélectionnée parce que les composites étudiés sont surtout utilisés dans des applications de type plaques et coques. Dans ce genre de structure, la principale sollicitation subie est un effort de flexion. La distance entre appuis choisie assure un élancement $\frac{l}{h}=15$ (longueur entre appuis / épaisseur de l'éprouvette). Les éprouvettes de flexion sont disposées sur les deux appuis de manière à avoir toujours le roving dans la partie tendue de la section droite. Une série de cinq éprouvettes par matériau est requise pour ce test.

III.4.6. Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage 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 de la morphologie des échantillons a été faite par un MEB « Quanta 600 », à 10 kV (annexe.c).

III.5. Conclusion

Nous avons exposé dans une première partie, les matériaux utilisés pour cette étude. Nous avons ensuite dans une seconde partie, présenté l'ensemble des moyens techniques qui ont été nécessaires pour caractériser ces matériaux.

Dans la suite de notre travail, nous étudions l'effet de température sur le comportement de la résine polyester (UP) et du composite Verre/UP.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DE LA RESINE ET DU COMPOSITE A DES TEMPERATURES MODEREES A ELEVEES

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différents essais expérimentaux réalisés dans le cadre de la présente étude: l'effet de l'élévation de température sur le comportement de la résine et du composite verre/ polyester. Nous commençons tout d'abord par l'étude des propriétés thermomécaniques et thermophysiques. Nous présentons, ensuite les résultats des différentes caractérisations (physique, chimique et mécanique) de la résine et du composite, à température ambiante, soumis à différents traitements thermiques.

IV.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par DSC a été réalisée entre 25 et 150°C, à une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous une atmosphère inerte d'azote. Le thermogramme de la résine polyester est illustré par la figure IV.1.

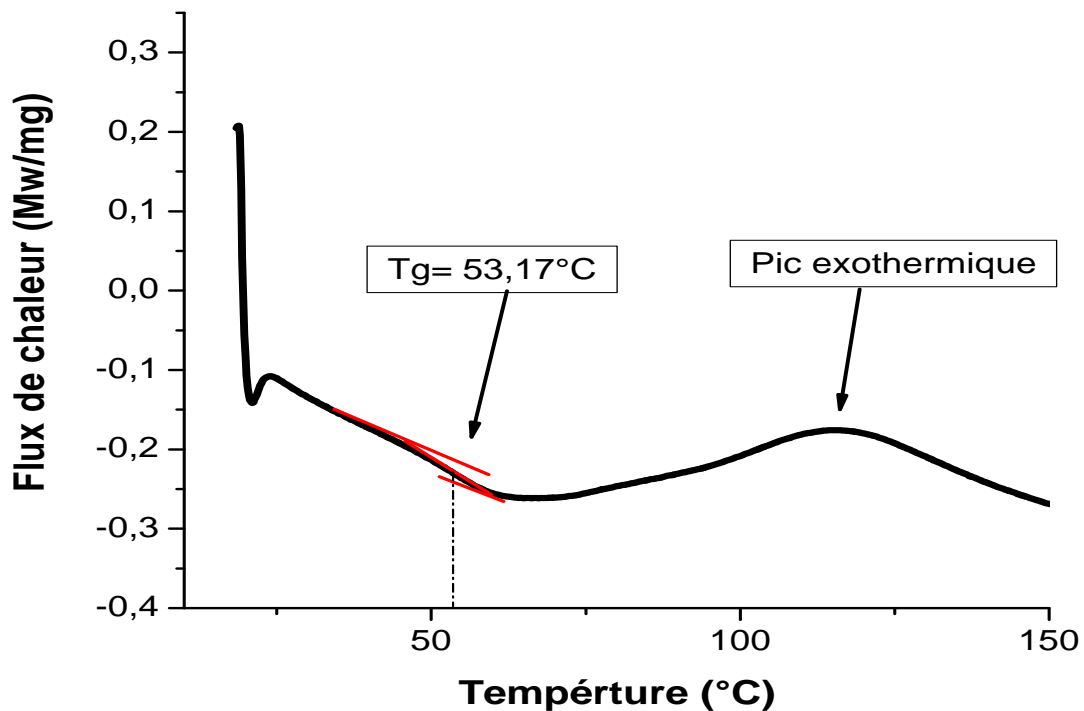


Figure IV.1. Thermogrammes DSC de la résine

Cette figure montre la présence d'un large pic exothermique dans l'intervalle 100°C-160°C. Selon J. Simitzis [31], l'aire intégrée de ce pic représente la réactivité de fonctions n'ayant pas réagi durant la post cuisson telles que l'homopolymérisation du styrène et la copolymérisation du styrène avec les insaturations des chaînes de polyester insaturé (continuité de la réaction de réticulation). Cela révèle que le taux de réticulation de la résine

de la présente étude n'est pas total et il s'est bien amélioré par l'augmentation en température. Ceci est bien conforme aux résultats rapportés par la littérature [31-32]. Sur la courbe de la figure IV.1 représentant le premier passage en température, on note la présence d'une transition vers 53,1°C. Il s'agit de la température de transition vitreuse T_g de la résine.

IV.3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA est un essai thermomécanique qui permet d'étudier les caractéristiques viscoélastiques d'un matériau. La viscoélasticité peut être modélisée par un système ressort-amortisseur : le ressort simule la partie linéaire du comportement (la contrainte en fonction de la déformation) alors que l'amortisseur simule la partie visqueuse du comportement traduisant la vitesse de déformation.

Cette séparation entre les propriétés visqueuse et élastique est exprimée mathématiquement sous la forme d'une notation complexe :

$$E^* = E' + i E'' \quad (13)$$

Où E' représente le module de conservation car il dépend de l'énergie restituable du matériau. Il caractérise l'énergie cumulée sous forme élastique. Alors que E'' est la partie imaginaire de E^* , c'est aussi le module de perte. Il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au comportement viscoélastique du matériau.

L'échantillon d'une dimension de 50*10*3 mm³ est soumis à une oscillation en flexion de fréquence et amplitude constantes. Le levier mobile (appui vibrant) est animé d'un mouvement de balancier d'une amplitude de 1Hz pendant qu'on fait augmenter la température de l'échantillon de façon linéaire jusqu'à 180°C (Figure .IV.2).

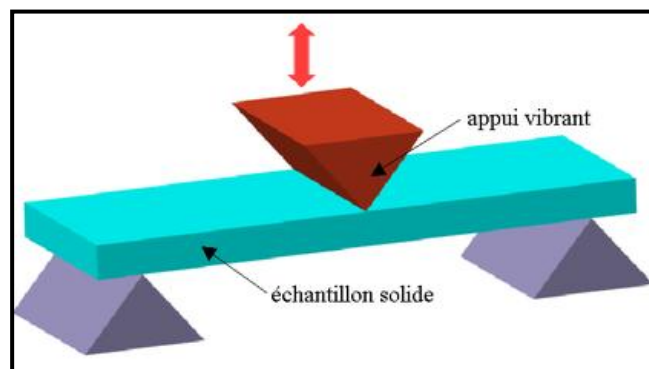


Figure IV.2. Essai de DMA en mode de flexion trois points

L'évolution des modules E' et E'' de la résine seule et du composite en fonction de la température est illustrée par les figures IV.3 et IV.4.

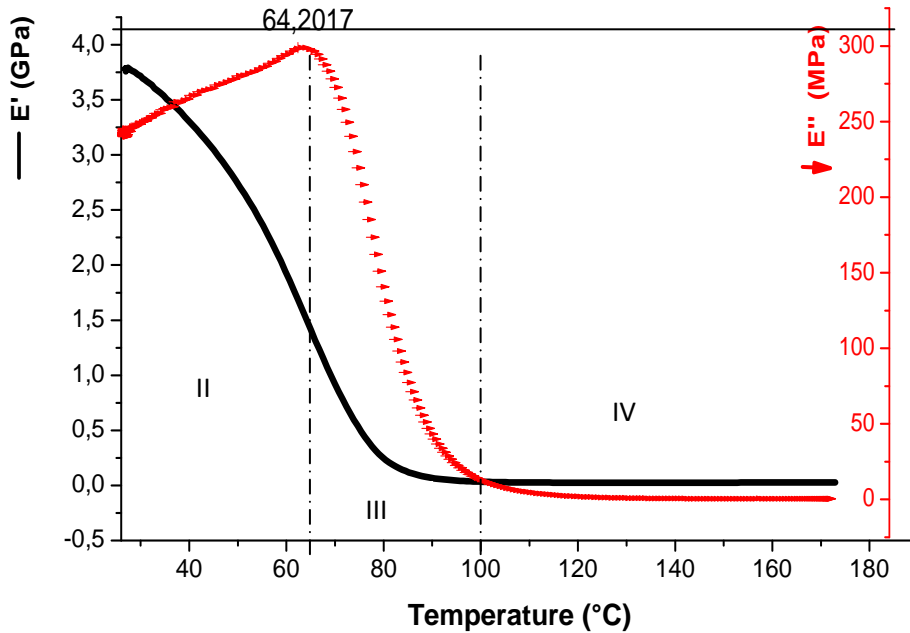


Figure IV.3. Evolution du module d'élasticité (E') et du module de perte (E'') de la résine en fonction de la température

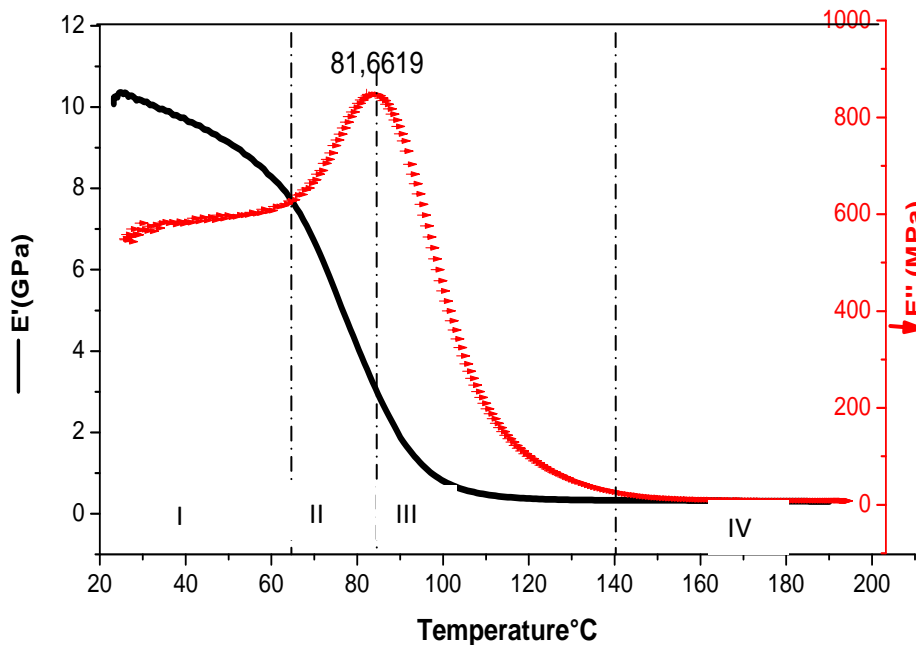


Figure IV. 4. Evolution du module d'élasticité (E') et du module de perte (E'') du composite en fonction de la température

Conformément à la norme ASTM D 4065-2001 [34], le max de la courbe de E'' représente la température de transition vitreuse (T_g dynamique) qui est de $64,2^\circ\text{C}$ pour la résine seule et de $81,6^\circ\text{C}$ pour le composite (figures IV.3 et IV.4).

Ces figures montrent que les propriétés mécaniques de la résine seule et du composite varient fortement avec la température. Cette variation des propriétés mécaniques décrit trois (03) phases pour la résine (II, III et IV) et 04 phases pour le composite (I, II, III et IV) :

- **Phase I** : elle est spécifique au composite ($T < 60^\circ\text{C}$). Nous constatons une lente diminution du module d'élasticité E' et une lente augmentation du module de perte E'' .
- **Phase II** : lorsque la température augmente et ne dépasse pas la T_g ($T < 64^\circ\text{C}$ pour la résine seule et $60^\circ\text{C} < T < 81,6^\circ\text{C}$ pour le composite), nous constatons une chute du module d'élasticité E' et une augmentation du module de perte E'' , synonyme de l'augmentation de la viscosité. L'augmentation de la viscosité peut être expliquée par l'élimination des liaisons physiques. Quant aux liaisons chimiques, elles sont conservées et elles excluent le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres [3].
- **Phase III** : lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse, nous constatons une diminution lente du module E' et une chute du module de perte E'' .
- **Phase IV** : au delà de 100°C pour la résine seule et 120°C pour le composite et jusqu'avant la température de décomposition, le module de conservation E' et le module de perte E'' varient peu. Dans cette plage de températures, les chaînes des polymères s'enchevêtrent et les molécules, en raison de leurs longueurs et leurs flexibilités, se nouent entre elles. Cet état est appelé état caoutchoutique, avec un module d'élasticité constant de $25,2\text{ MPa}$ pour la résine et de 330 MPa pour le composite.

La tangente de l'angle de perte, $\tan\delta$, appelée aussi facteur de perte, est le rapport entre le module de perte et le module de conservation. Ce facteur est sans dimension. Il peut être utilisé pour évaluer les pertes d'énergie par rapport à l'énergie restituée, il définit l'absorption mécanique ou le frottement interne d'un système viscoélastique. Son évolution en fonction de la température est illustrée par la figure IV.5.

Une valeur élevée de $\tan\delta$ caractérise un matériau ayant un comportement mécanique non élastique marqué alors qu'une valeur plus faible indique un matériau ayant un comportement plus élastique. Ce facteur peut atteindre la valeur nulle pour un matériau à comportement purement élastique.

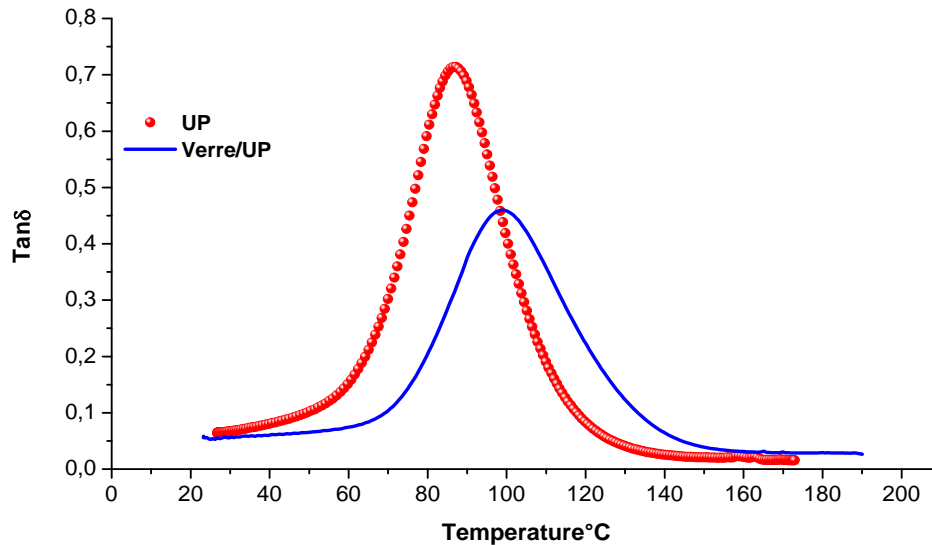


Figure IV.5. Variation du facteur de perte en fonction de la température

Rappelons que le matériau de la présente étude est utilisé dans la construction des bateaux, et qu'un bateau peut évoluer dans des conditions climatiques très chaudes (une plage de températures allant jusqu'à 60°C en été) [35]. A cette température, le composite connaît une perte d'environ 18,5% de son module d'élasticité (figure IV.4), synonyme de l'augmentation de la ductilité de la résine. Cela peut retarder l'apparition de l'endommagement [35].

IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de comprendre la dégradation de la résine UP et du composite verre/UP pendant une pyrolyse, des analyses thermogravimétriques (ATG) en conditions dynamiques et isothermes ont été réalisées.

IV.4.1. Mesures ATG dynamiques

Dans le cas présent, les ATG ont été menées sur des échantillons ayant une masse de l'ordre de 7mg chacun. Des exemples de thermogrammes TG et DTG de ces deux matériaux résine seule et composite à 10°C/min sont illustrés par les figures IV.6 et IV.7 respectivement.

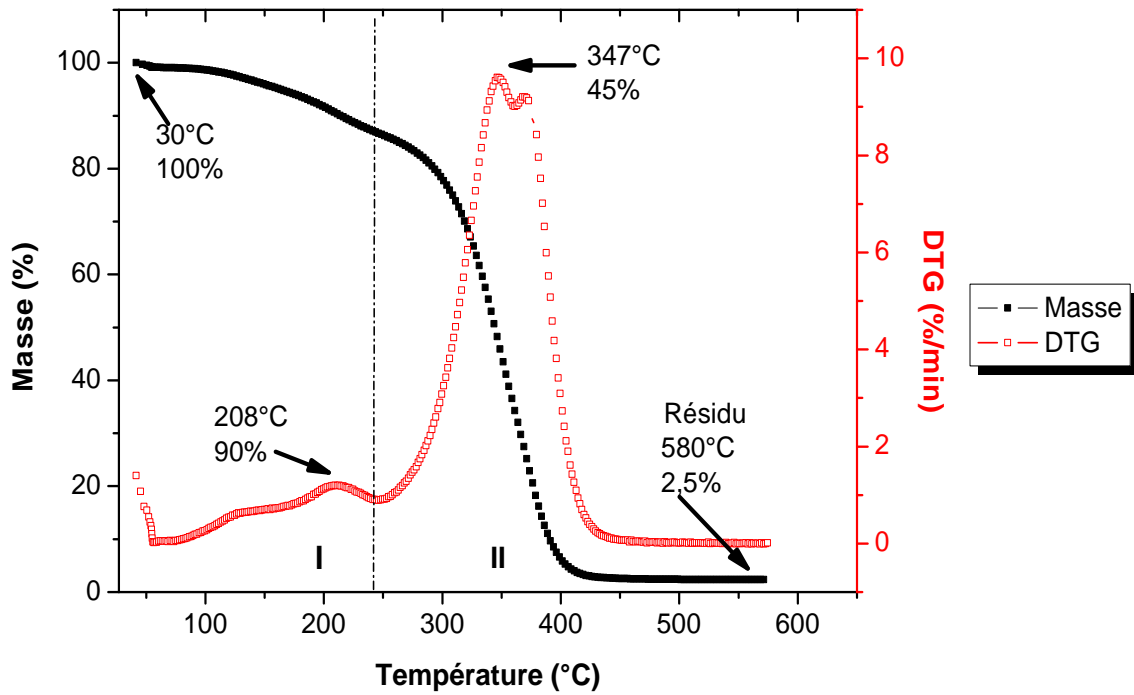


Figure IV.6. Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) de la résine seule par rapport à la température

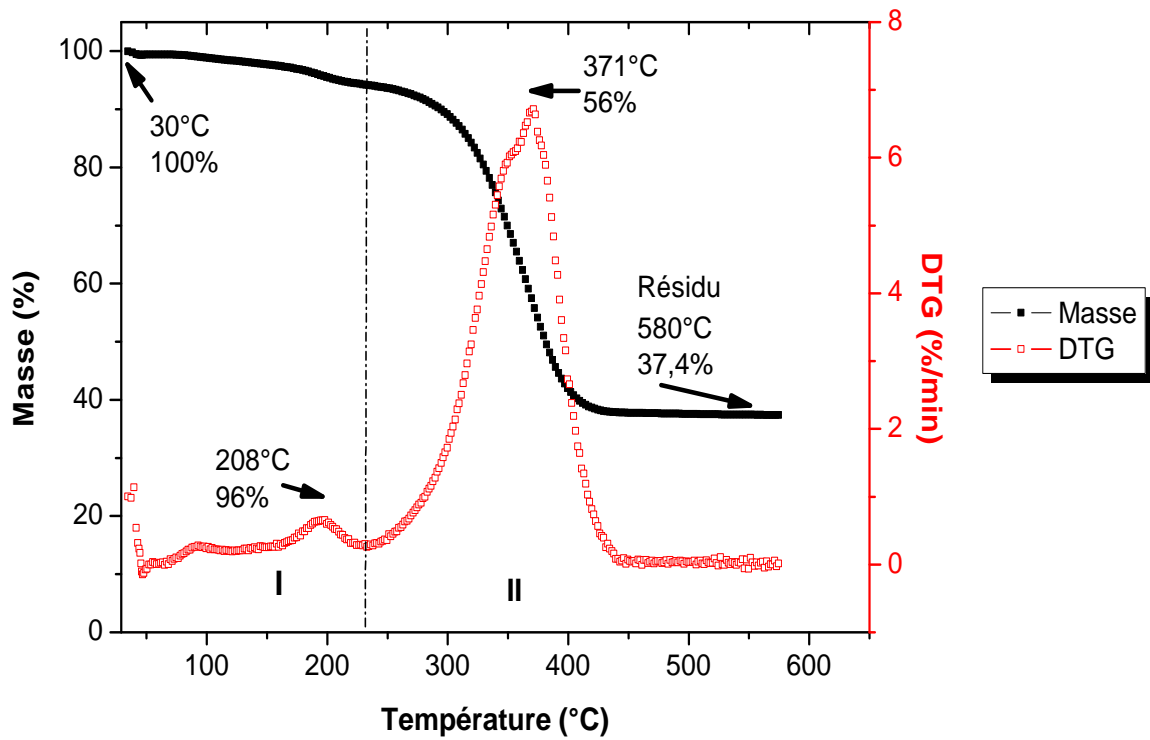


Figure IV.7. Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) du composite par rapport à la température

D'après les figures IV.6 et IV.7, La dégradation de la résine et du composite s'effectue en deux étapes. Pour la résine, la première étape se produit entre 100°C- 250°C. Quant à la deuxième étape, elle se produit entre 250°C- 440°C où la résine perd environ 97% de son poids initial à 440°C.

En revanche, pour le cas du composite, la première étape se produit entre 160°C- 240°C. La deuxième étape, elle, se produit entre 240°C- 450°C. Le composite perd alors environ 57% de son poids initial à 450°C.

Ce résultat est similaire à celui rapporté dans la littérature [18, 19, 36]. Kandare [19] note que la première étape est attribuée à la perte d'eau par le phénomène de déshydratation. Lors de la deuxième étape, elle est attribuée à la rupture statistique des chaînes du polyester et du polystyrène pour former de l'anhydride phtalique, styrène, CO, CO₂, benzène...etc.

IV.4.1.1. Influence de la vitesse de chauffe

Les ATG ont été menées à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 20°C/min sous argon. Les thermogrammes de la résine et du composite sont représentés dans les figures IV.8 et IV.9 respectivement.

D'après ces figures, nous remarquons un décalage des thermogrammes vers les basses températures au fur et à mesure que la vitesse de chauffe diminue. Ce phénomène est très observé dans la littérature [25, 35].

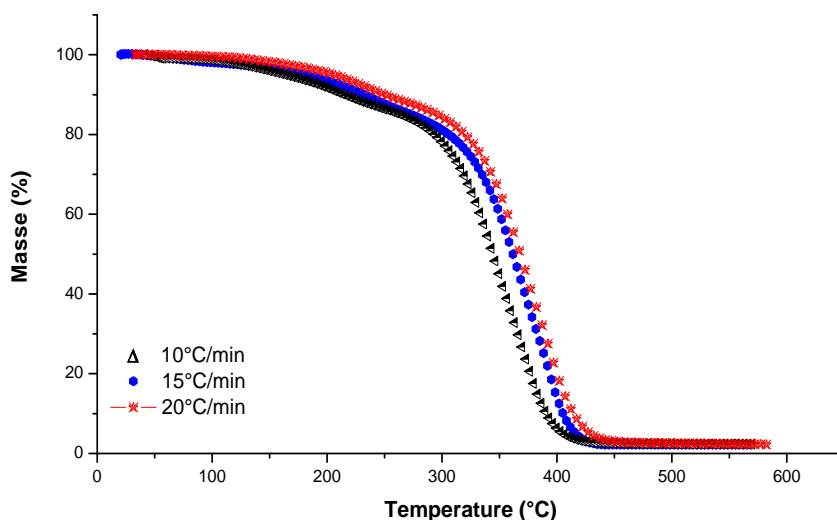


Figure IV.8. Evolution de la masse de la résine seule par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe

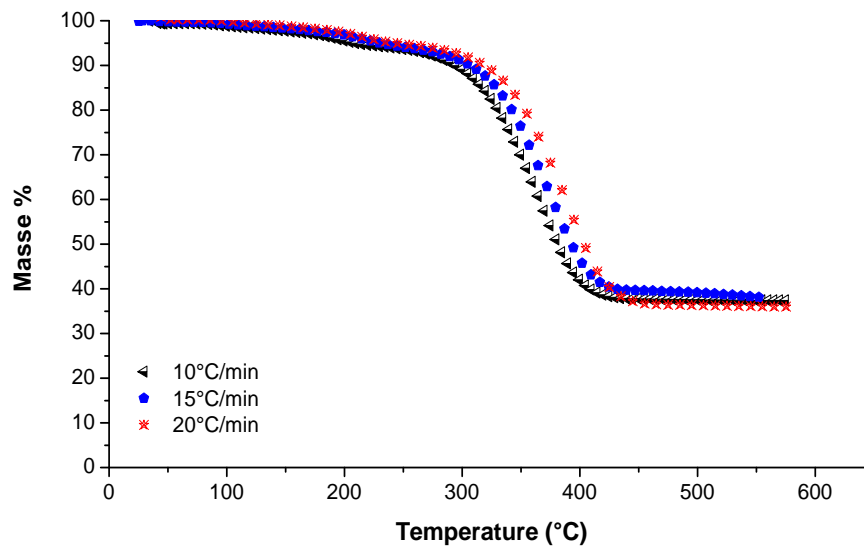


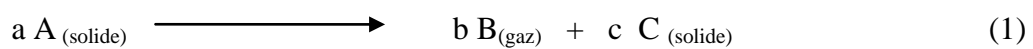
Figure IV.9. Evolution de la masse du composite par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe

Lorsque la vitesse de chauffe diminue, même si le flux de chaleur est faible, le temps de séjour est trop élevé pour que l'échantillon emmagasine assez d'énergie pour réagir vite et rompre les liaisons chimiques.

IV.4.2. Estimation des paramètres cinétiques

La réaction de dégradation est thermiquement activée et la décomposition débute lorsque le polymère atteint une énergie suffisante pour surmonter la barrière d'énergie potentielle empêchant la décomposition.

Du point de vue cinétique, la décomposition thermique relève des réactions des systèmes solide/ gaz obéissant au schéma réactionnel suivant :



En analyse thermogravimétrique, on a coutume de définir l'évolution de la réaction par son degré d'avancement ou degré de transformation α qui est défini comme suit :

$$\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f) \quad (2)$$

Où m_0 , m_t et m_f représentent respectivement la masse initiale, la masse à l'instant t et la masse à la fin de la réaction.

Toutes les informations de la cinétique de la dégradation thermique peuvent être extraites des expériences thermogravimétriques en régime dynamique au moyen de plusieurs méthodes. D'une manière générale, l'expression de la vitesse peut être modélisée de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

Où $K(T)$ est la constante de vitesse qui ne dépend que de la température, alors que $f(\alpha)$ est une fonction du degré d'avancement avec

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Où n représente l'ordre de la réaction.

Dans le cas où $K(T)$ obéit à la loi d'Arrhenius, nous avons :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Avec A le facteur de fréquence dit aussi facteur pré-exponentiel, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation de la réaction. Remplaçons (4) et (5) dans (3); l'expression (3) devient alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Soit $\beta = dT/dt$ la vitesse de chauffe, alors si la température du système change linéairement en fonction du temps, la variation du degré de conversion peut être analysée comme une fonction de température.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \times \left(\frac{dT}{dt}\right) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (7)$$

En substituant (7) dans (6) nous obtenons :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) (1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

L'équation (8) est l'expression fondamentale pour calculer les constantes cinétiques

Comme il n'existe pas de méthode unique pour déterminer les paramètres cinétiques, plusieurs méthodes sont généralement employées. Dans notre cas, deux méthodes sont utilisées, celles de Kissinger [35,37, 39] et de Friedman [35, 38].

- **Méthode de Kissinger**

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la vitesse de réaction passe par un maximum avant de décroître quand l'ensemble du réactif est consommé. L'expression proposée par Kissinger est donnée par l'équation (9):

$$\ln(\beta/T_m^2) = \{\ln(AR/E_a) + \ln[n(1 - \alpha_m)^{n-1}]\} - E_a/RT_m \quad (9)$$

Où β est la vitesse de chauffe, T_m et α_m sont respectivement la température absolue et le degré d'avancement, A est le facteur pré exponentiel et n est l'ordre de la réaction. Kissinger suppose que le produit $n(1 - \alpha_m)^{n-1}$ est indépendant de la vitesse de chauffe β .

$$\frac{d(\ln(\beta/T_m^2))}{d(1/T_m)} = -\frac{E_a}{R} \quad (10)$$

L'évolution de $-\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ est donc linéaire avec une pente de E_a/R l'équation (10).

- **Méthode de Friedman**

La méthode de Friedman est probablement la plus générale, puisque c'est une intégration directe de l'équation (8) après l'avoir portée au logarithme népérien, ce qui donne :

$$\ln A = \ln \beta (d\alpha/dT) - n \ln f(\alpha) + E_a/RT \quad (11)$$

En traçant $\ln(\beta(d\alpha/dT))$ en fonction de l'inverse de la température à différentes vitesses de chauffe nous obtenons une droite dont les pentes peuvent nous conduire aux énergies d'activation. Dans ce qui suit, nous considérons que la réaction est d'ordre 1.

IV.4.2.1. Résine seule

IV.4.2.1.a. Méthode de Kissinger

Tout d'abord il faut représenter l'évolution de $d\alpha/dT$ en fonction de la température, figure IV.10, pour déterminer la température maximale T_m .

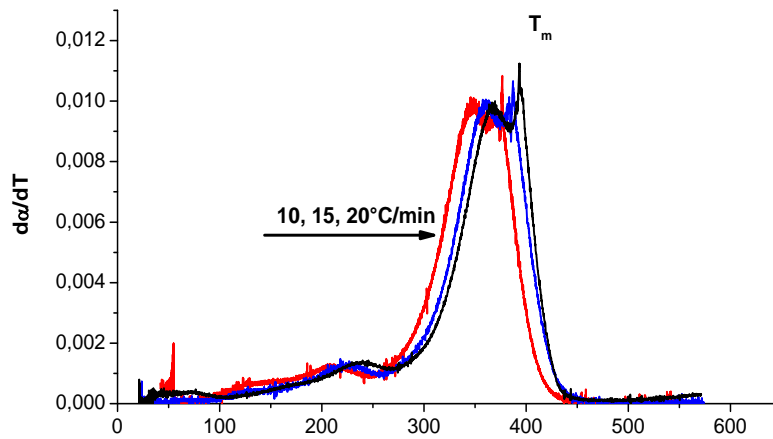


Figure IV.10. Courbe $d\alpha/dT$ en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe

Tableau IV.1 Températures maximale T_m à différente vitesses de chauffe

β (°C/min)	10	15	20
T_m (°C)	376,6	387,2	393,4

Les valeurs de T_m pour différentes vitesses de chauffe sont représentées dans le tableau IV.1. Ce qui permettra de tracer $-\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$. Le résultat est une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation. Dans notre cas, la courbe est illustrée par la figure. IV.11 avec: E_a est de 137,07 KJ/mol et $\ln(A)$ de 24,4.

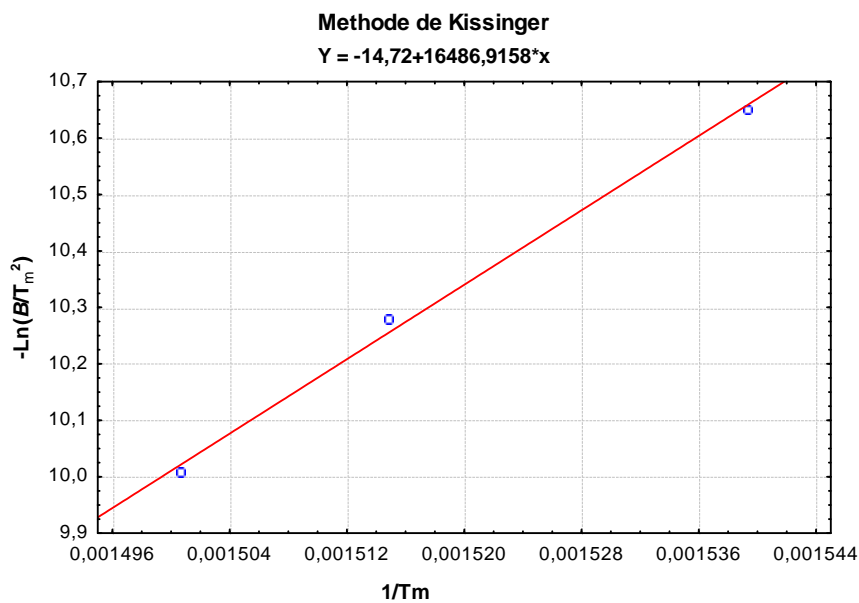


Figure IV.11. Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Kissinger

IV.4.2.1.b. Méthode de Friedman

Tout d'abord, nous avons déterminé les valeurs de $d\alpha/dT$ et les températures correspondantes (T) pour chaque valeur de α (0.3, 0.5, 0.7 et 0.9) à différentes vitesses de chauffe (Tableau IV.2). En traçant $\ln(\beta \cdot d\alpha/dT)$ en fonction de $1/T$, nous obtenons des droites dont les pentes peuvent nous conduire aux énergies d'activation (figure IV.12). Les énergies d'activation ainsi que les facteurs pré-exponentiels $\ln(A)$ sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.2. Les valeurs de $d\alpha/dT$ et les températures correspondantes (T) pour chaque valeur de α

β (°C/min)	$\beta=10$		$\beta=15$		$\beta=20$	
	$d\alpha/dT$	T (°C)	$d\alpha/dT$	T (°C)	$d\alpha/dT$	T (°C)
$\alpha = 0,3$	$5,69 \cdot 10^{-3}$	317,79	$5,91 \cdot 10^{-3}$	332,32	$5,51 \cdot 10^{-3}$	333,98
$\alpha = 0,5$	$9,58 \cdot 10^{-3}$	343,28	$9,72 \cdot 10^{-3}$	357,03	$9,45 \cdot 10^{-3}$	360,66
$\alpha = 0,7$	$9,03 \cdot 10^{-3}$	364,29	$9,24 \cdot 10^{-3}$	378	$9,22 \cdot 10^{-3}$	381,46
$\alpha = 0,9$	$6,49 \cdot 10^{-3}$	387,04	$6,11 \cdot 10^{-3}$	400,74	$7,65 \cdot 10^{-3}$	402,64

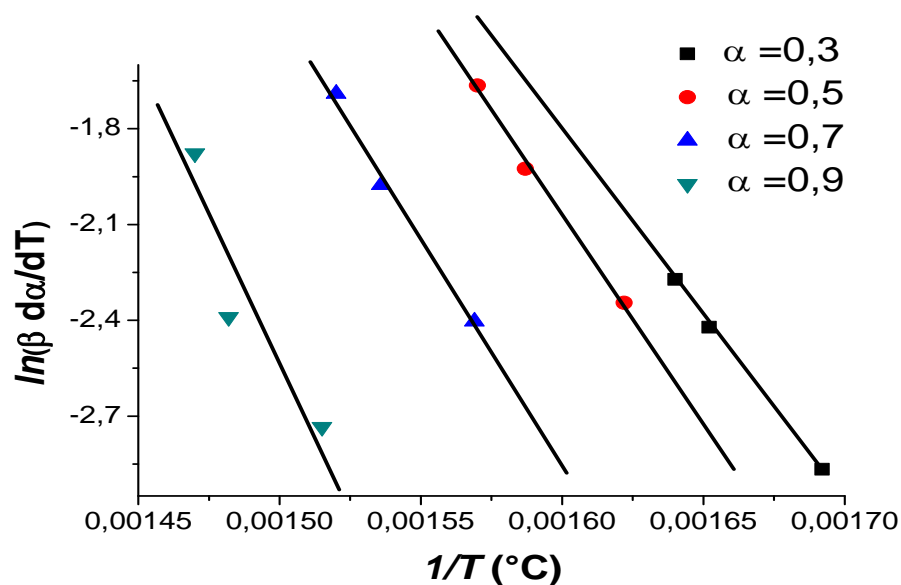


Figure IV.12. Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Friedman

Tableau IV.3. Energies d'activation et facteurs pré exponentiels de la résine seule

	α	Ea (KJ/mol)	Ln A (Ln min ⁻¹)
Méthode de Friedman	$\alpha=0,3$	94,4	23,6
	$\alpha=0,5$	107,45	26,19
	$\alpha=0,7$	119,01	28,14
	$\alpha=0,9$	143,03	32,48

A des faibles taux de conversion l'énergie d'activation est de 94,4 KJ/mol et Ln (A) est de 23,6. A des taux de conversion élevé, l' E_a atteint une valeur de 143,03 KJ/mol et Ln(A) de 32,48.

IV.4.2.2. Matériau composite

IV.4.2.2.a. Méthode de Kissinger

L'évolution de $d\alpha/dT$ en fonction de la température est illustrée par la figure IV.13. Ces courbes nous ont permis de déterminer les valeurs de T_m pour différentes vitesses de chauffe. (Tableau IV.4).

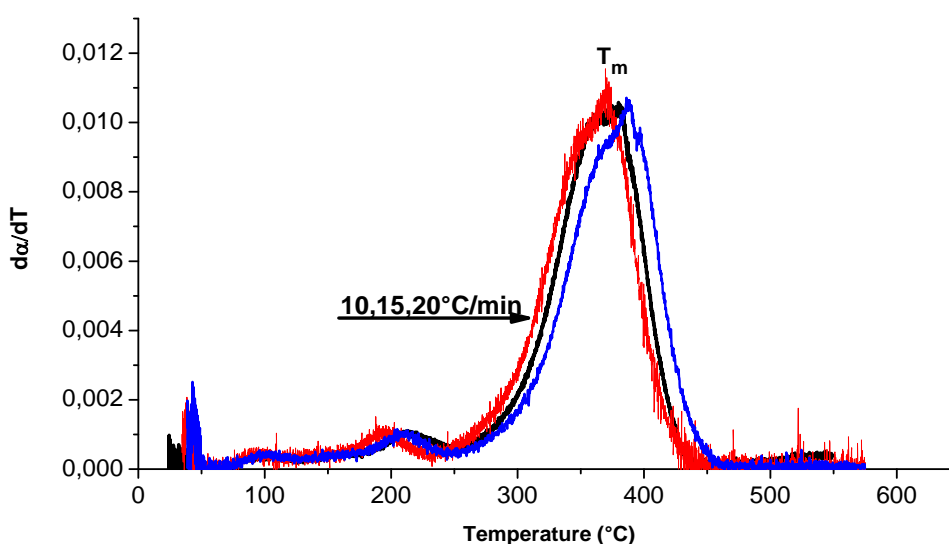
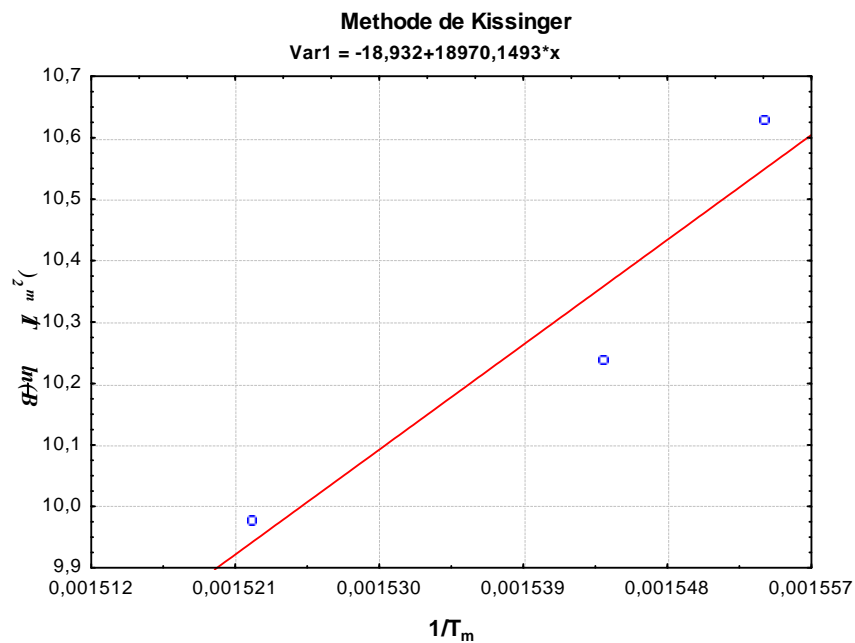
**Figure IV.13.** Courbe $d\alpha/dT$ en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe

Tableau IV.4 Températures maximale T_m à différente vitesses de chauffe

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	10	15	20
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	371,17	380	387,11

En traçant $-\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$, nous obtenons une droite dont la pente peut nous conduire à l'énergie d'activation (figure IV.14). L'énergie d'activation obtenue est de 157,2 KJ/mol et $\ln(A)$ de 28,77.

**Figure IV.14.** Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Kissinger

IV.4.2.2.b. Méthode de Friedman

Les valeurs de $d\alpha/dT$ et les températures correspondantes (T) pour chaque valeur de (α) sont illustrées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Les valeurs de da/dT et les températures correspondantes (T) à différentes valeurs de α

β (°C/min)	$\beta=10$		$\beta=15$		$\beta=20$	
	da/dT	T (°C)	da/dT	T (°C)	da/dT	T (°C)
$\alpha = 0,3$	$6,79 \cdot 10^{-3}$	327,85	$6,74 \cdot 10^{-3}$	330,83	$6,45 \cdot 10^{-3}$	340,68
$\alpha = 0,5$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	351,69	$9,97 \cdot 10^{-3}$	353,83	$9,26 \cdot 10^{-3}$	365,36
$\alpha = 0,7$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	371,44	$1,03 \cdot 10^{-3}$	373,57	$1,04 \cdot 10^{-3}$	385,50
$\alpha = 0,9$	$5,71 \cdot 10^{-3}$	381,44	$5,31 \cdot 10^{-3}$	397,57	$5,65 \cdot 10^{-3}$	409,18

En traçant $\ln(\beta \cdot da/dT)$ en fonction de $1/T$, nous obtenons des droites (figure IV.15). Les valeurs des énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels sont résumés dans le tableau IV.6.

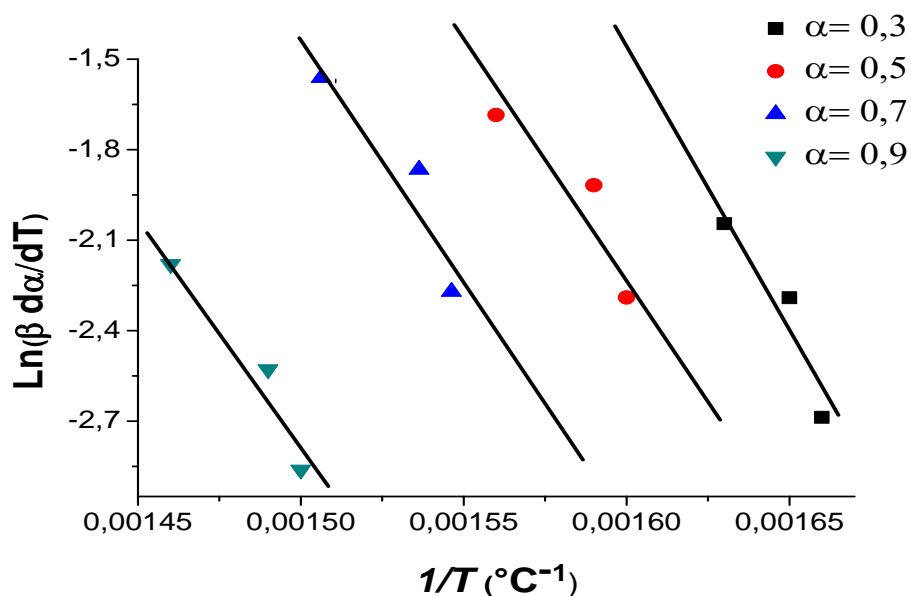
**Figure IV.15.** Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Friedman

Tableau IV.6. Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels du composite

	A	Ea (KJ/mol)	Ln A (Ln min ⁻¹)
Méthode de Friedman	$\alpha = 0,3$	135,41	28,77
	$\alpha = 0,5$	121,47	28,81
	$\alpha = 0,7$	148,13	33,61
	$\alpha = 0,9$	154,76	34,31

A des faibles taux de conversion l'énergie d'activation est de 135,41 KJ/mol et Ln (A) de 28,77. A des taux de conversion élevés, l' E_a atteint une valeur de 154,76 KJ/mol et Ln(A) de 34,31.

IV.4.2.3. Comparaison des deux méthodes

Les deux méthodes Friedman et Kissinger utilisent différentes courbes de TGA à différentes vitesses de chauffe. Ces méthodes sont appelées « multi-courbes ».

Les résultats obtenus montrent que pour la résine, l'énergie d'activation évolue de 94 à 143 KJ/mol et $\ln(A)$ évolue de 16,7 - 25,58 selon la méthode de Friedman, alors que selon la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation est de 137,02 KJ/mol et $\ln(A)$ de 19,28.

Pour ce qui est du composite, les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation évolue de 121 à 154,76 KJ/mol et $\ln(A)$ varie de 21,91- 27,41 selon la méthode de Friedman, alors que selon la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation est de 157,2 KJ/mol et $\ln(A)$ de 21,83. Ces résultats montrent que les deux méthodes donnent pratiquement les mêmes valeurs pour des taux de conversion élevés et ce aussi bien pour la résine seule que pour le composite.

Cependant, il est difficile de comparer ces valeurs obtenues pour l'énergie d'activation (E_a) avec celles de la littérature, car il s'agit d'un phénomène de dégradation qui est très différent d'un UP à l'autre, et dépend du mode de fabrication et des réactifs utilisés.

Shih [40] avait estimé l'énergie d'activation à 50-60 kJ/mol pour la résine seule en utilisant la méthode de Coats & Redfern. Quant à Yu Bai [35], il a rapporté des paramètres cinétiques de valeurs proches de celles obtenues dans la présente étude. Il a obtenu une énergie d'activation de 163,4 kJ/mol et $\ln(A)$ de 30,4 pour l'ensemble de la dégradation du composite par la méthode de Kissinger, et une énergie d'activation de 146- 184,7 KJ/mol et $\ln(A)$ de 29 -37,7 en utilisant la méthode Friedman.

IV.4.3. Mesures ATG isothermes

Le travail de Dyakonov [16] a confirmé l'importance du couplage de la température d'exposition et du temps de traitement sur les propriétés physiques du matériau polymère.

L'évolution de la masse de la résine UP en fonction de la durée de l'exposition sous argon à des températures 100°C, 200°C et 280°C est illustrée par la figure IV.16. Les ATG isothermes ont été réalisées par une montée rapide en température de chauffe (30°C/min) puis une isotherme d'une heure à la température voulue.

Si pour une exposition à 100°C, la perte de masse n'est pas importante (environ 2%), il n'en est pas de même pour une exposition à des températures de 200°C et 280°C, car la dégradation thermique paraît évidente puisqu'elle conduit à une perte de masse de 15% à 200°C et de 43% à 280°C.

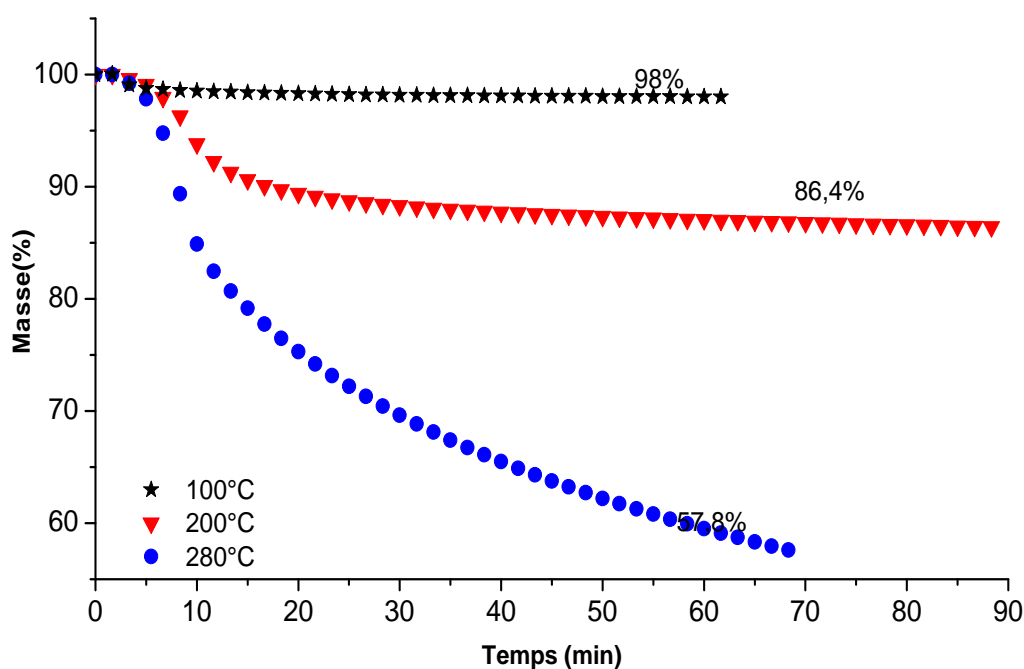


Figure .IV.16. Evolution de la masse en fonction du temps d'exposition

Cette figure (IV.16) montre aussi, qu'à 280°C, la cinétique de dégradation n'a pas atteint son palier, même après une heure d'essai. Ces observations montrent que la durée du traitement est un paramètre important et que les réactions chimiques pourraient être poursuivies sur de longues durées.

IV.5. Caractérisation après chauffage

Nous allons nous intéresser, dans la suite de notre travail, à la caractérisation du matériau après l'avoir chauffé à différentes températures pendant une heure.

IV.5.1. Observation visuelle

De simples observations visuelles ont permis de constater un changement de l'aspect extérieur des échantillons chauffés à 200°C et 280°C. En effet ces échantillons, de couleur vert clair translucide, connaissent un changement progressif de couleur jusqu'à devenir jaune à 200°C et noir à 280°C, figures IV.17 et IV.18. La couleur noire est le résultat de la combustion de la résine. Ce changement de couleur traduit certainement une dégradation d'origine thermique de la résine.



Figure IV.17. Evolution de la couleur des éprouvettes de résine en fonction du traitement thermique.



Figure IV.18. Evolution de la couleur des éprouvettes du composite en fonction du traitement thermique.

IV.5.2. Observation microscopique

Les échantillons soumis aux différentes températures de chauffe ont été également observés au microscope électronique à balayage (MEB), des images sont illustrées par les figures IV.19, IV.20, IV.21 et IV.22.

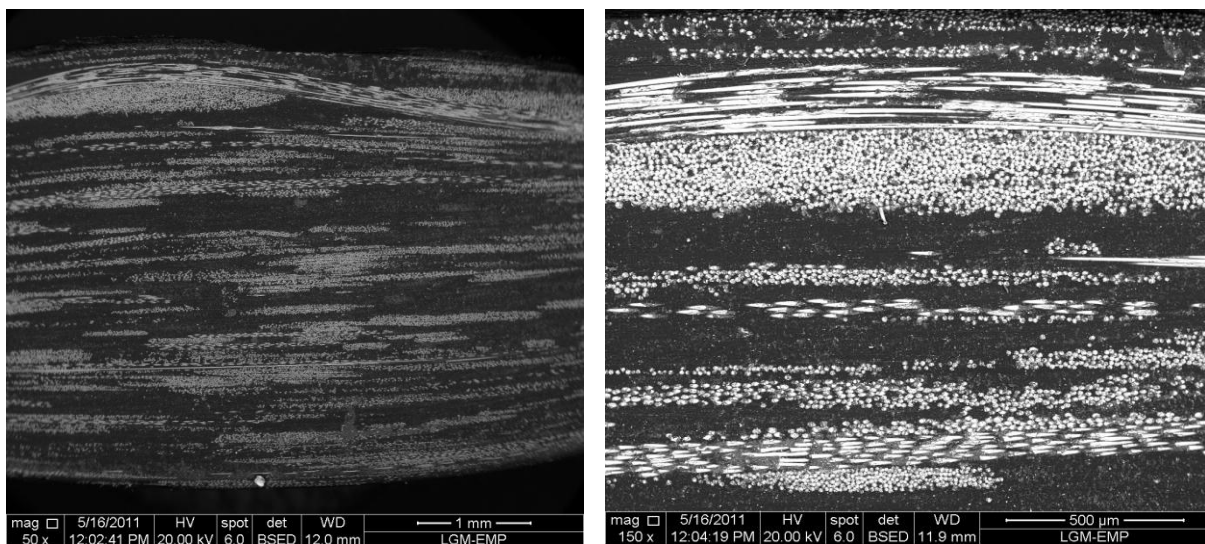


Figure IV.19. Microphotographie du composite verre/UP à 25°C

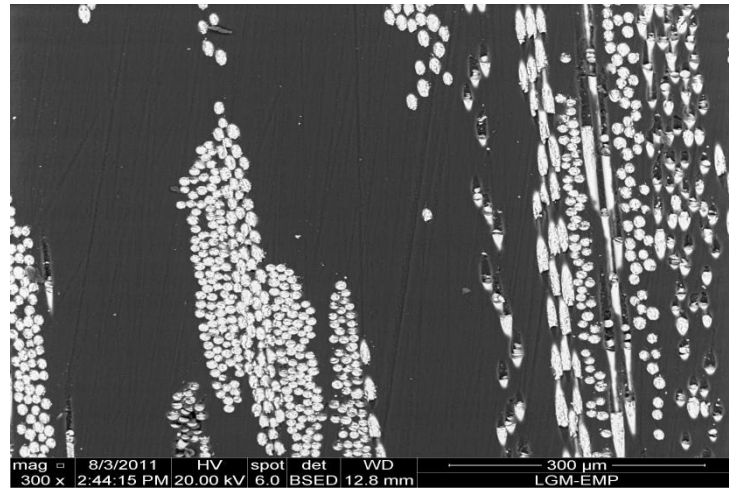


Figure IV.20. Microphotographie du composite traité à 100°C

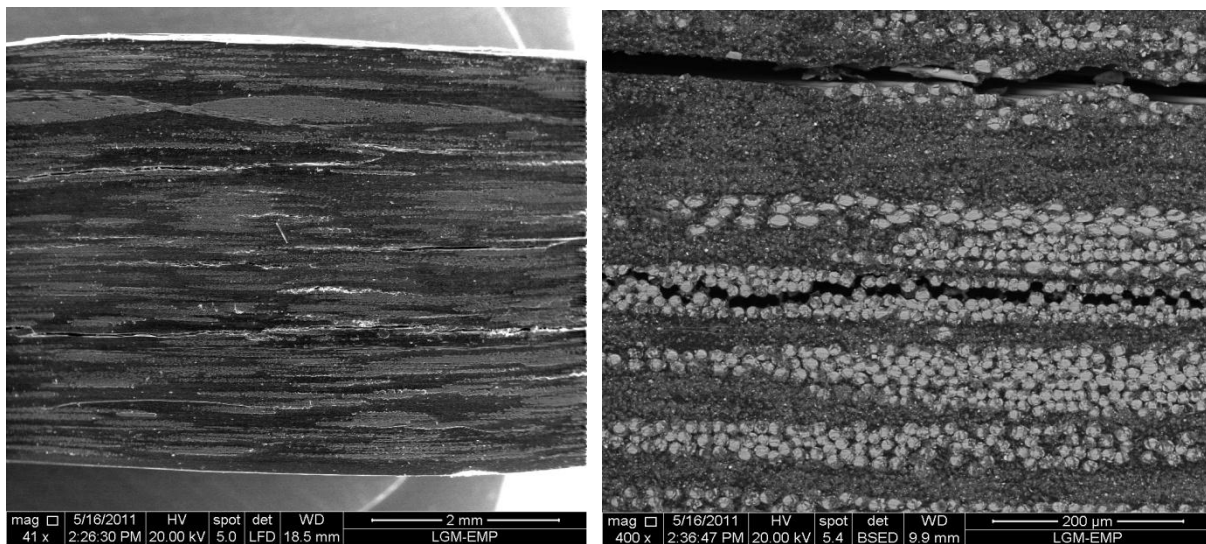


Figure IV.21. Microphotographie du composite traité à 200°C

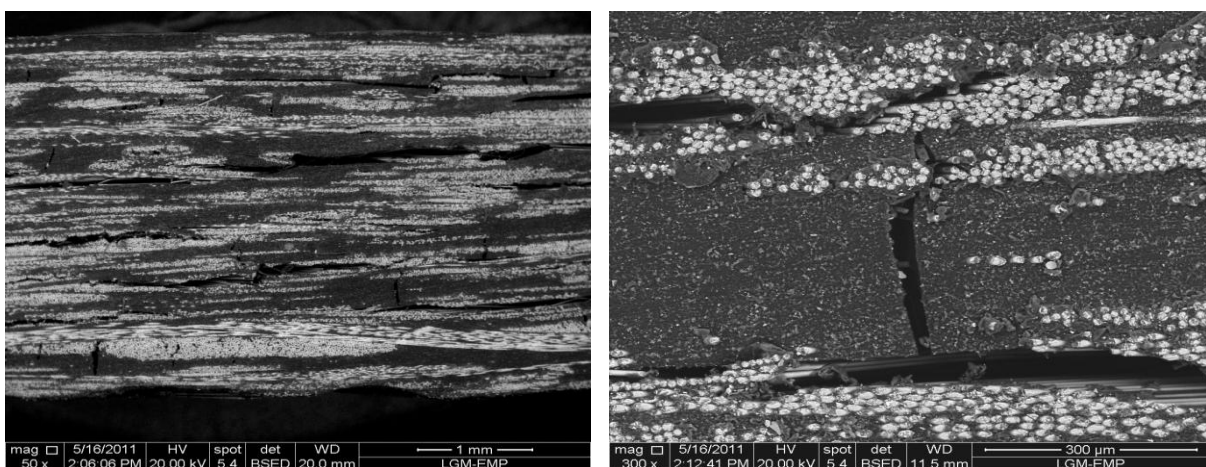


Figure IV.22. Micrographie du composite traité à 280°C

Ces observations au MEB montrent que, pour des températures de chauffe inférieures ou égales à 100°C, aucun endommagement n'est apparent. Par contre, les échantillons chauffés à 200°C connaissent une dégradation de l'interface fibres/matrice (fissuration), figure IV.21. Cette fissuration s'accroît avec l'augmentation de la température pour traverser la résine et engendrer du délaminage entre les plis pour une température de 280°C, figure IV.22.

IV.5.3. Influence sur la chimie de la matrice

Des films ont été chauffés à 100°C, 200°C et 280°C pendant une heure, puis analysés par infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres d'absorption obtenus sont illustrés par les figures IV.23, IV.24 et IV.25.

L'interprétation des différents spectres obtenus sera faite par comparaison avec celui du film polyester n'ayant subi aucun traitement thermique :

- Aucun changement n'a été observé sur le film traité à 100°C.
- A partir du spectre relatif au film chauffé à 200°C, on relève une augmentation de l'intensité de la bande de vibration correspondant aux OH libres, située autour de 3680 cm⁻¹. Cette évolution est probablement due à l'évaporation des molécules d'eau piégées dans la structure de la résine [19].

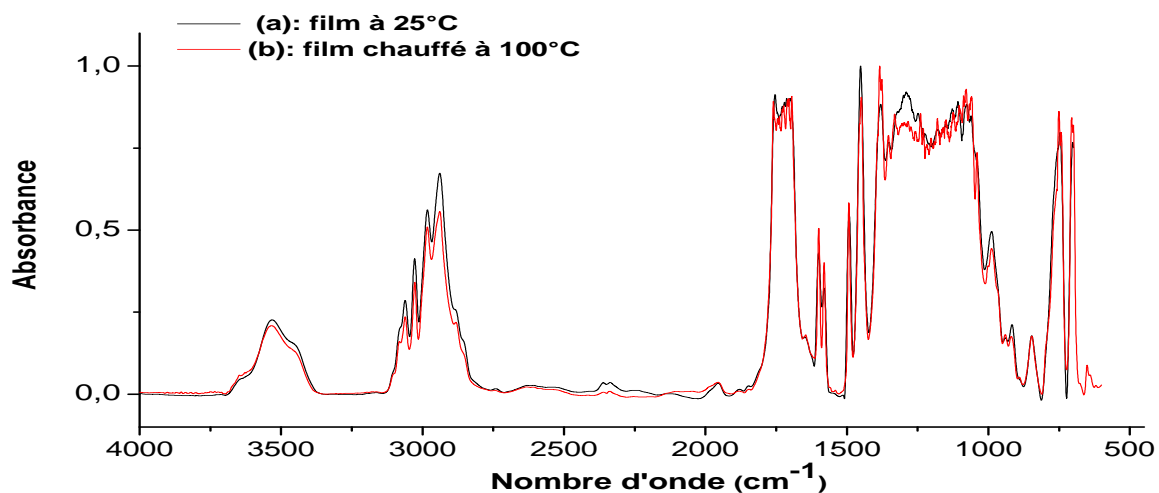


Figure IV.23. Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 100°C.

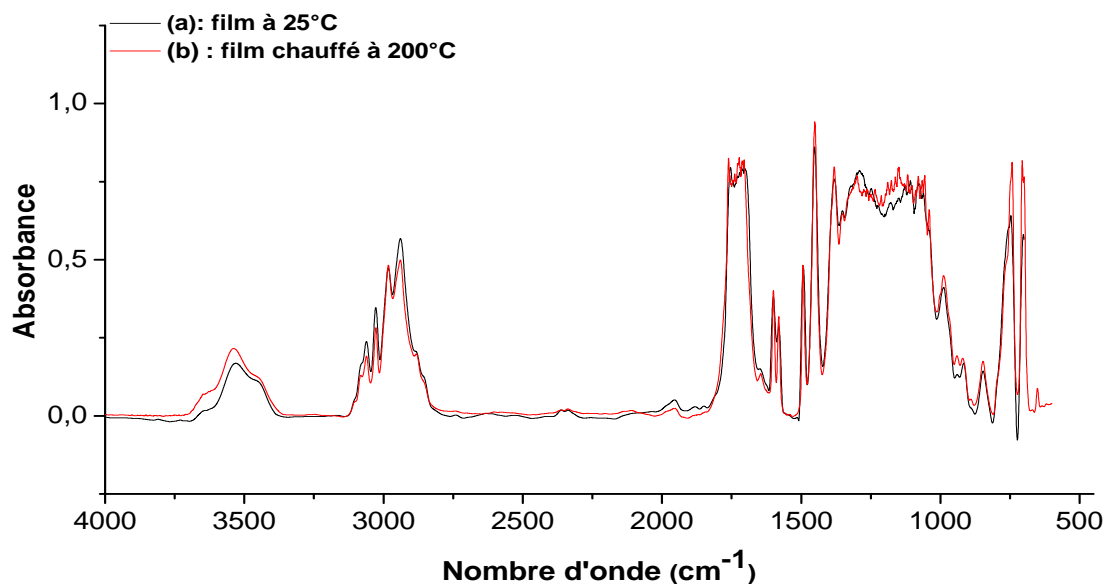


Figure IV.24. Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 200°C.

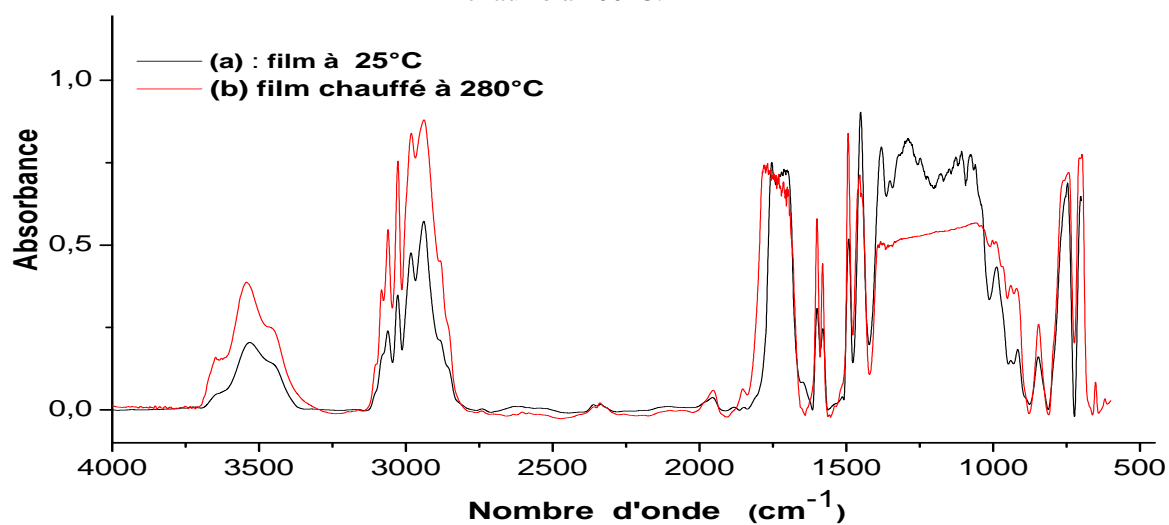


Figure IV.25. Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 280°C

- Le spectre relatif au film chauffé à 280°C montre qu'il y'a une augmentation de l'intensité des bandes de vibration correspondant aux fonctions alcool entre 3400 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} et la fonction acide entre 2800 cm^{-1} et 3060 cm^{-1} . On relève également la diminution de l'intensité des bandes de vibration d'élongation du groupement C-O de la fonction ester et une augmentation de l'intensité des bandes de vibration correspondant aux cycles aromatiques entre 1650 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} .

Plusieurs mécanismes de dégradation thermique de la résine ont été proposés dans la littérature [36, 41, 43]. Le mécanisme proposé par Anderson et Freeman [41] est représenté dans la figure IV.26. Cette réaction est considérée comme prédominante lors de la dégradation thermo-oxydante. L'oxygène attaque le groupement styryl et forme le groupement hydropéroxyde, cela pourrait donc expliquer la croissance des bandes de vibration correspondant à la fonction acide observées entre 2800 cm^{-1} et 3060 cm^{-1} (figure IV.25).

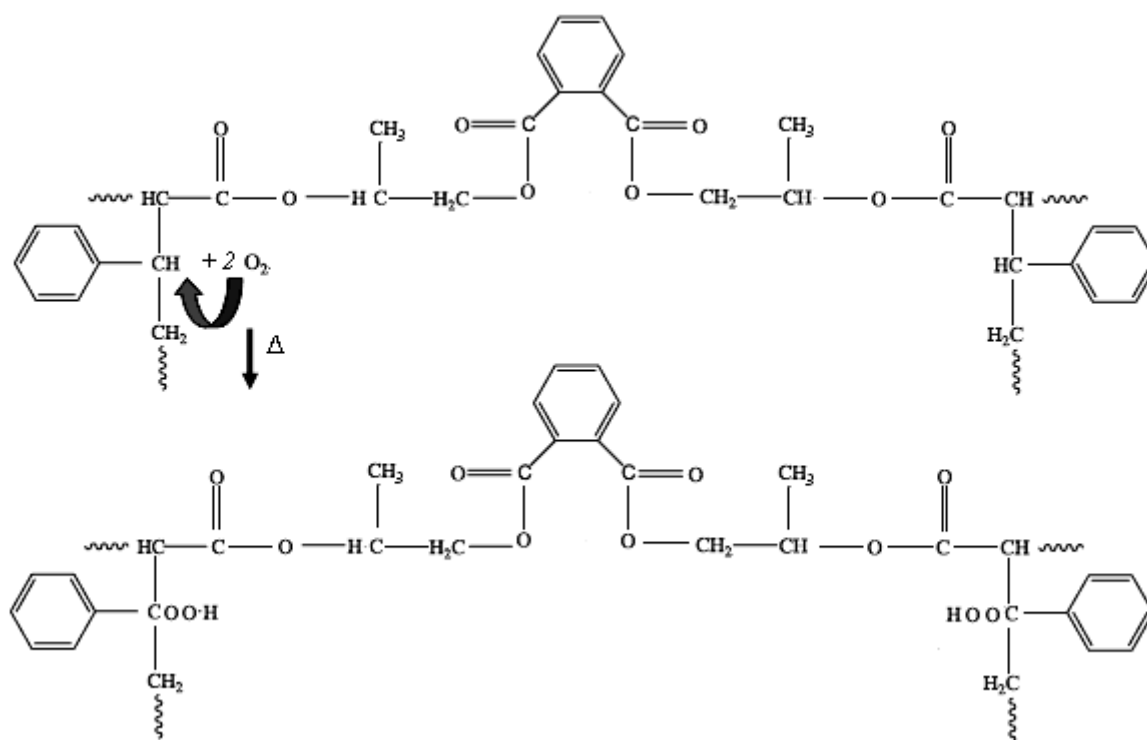


Figure IV.26. Mécanisme de formation des groupes hydropéroxydes lors de la dégradation thermo-oxydante de la résine [41].

Ces mêmes auteurs ont supposé que les groupements hydropéroxydes formés, peuvent se décomposer à leur tour pour former l'hydroxyester selon la figure IV.27. Cela pourrait expliquer l'augmentation en intensité des bandes de vibration correspondant à la fonction alcool.

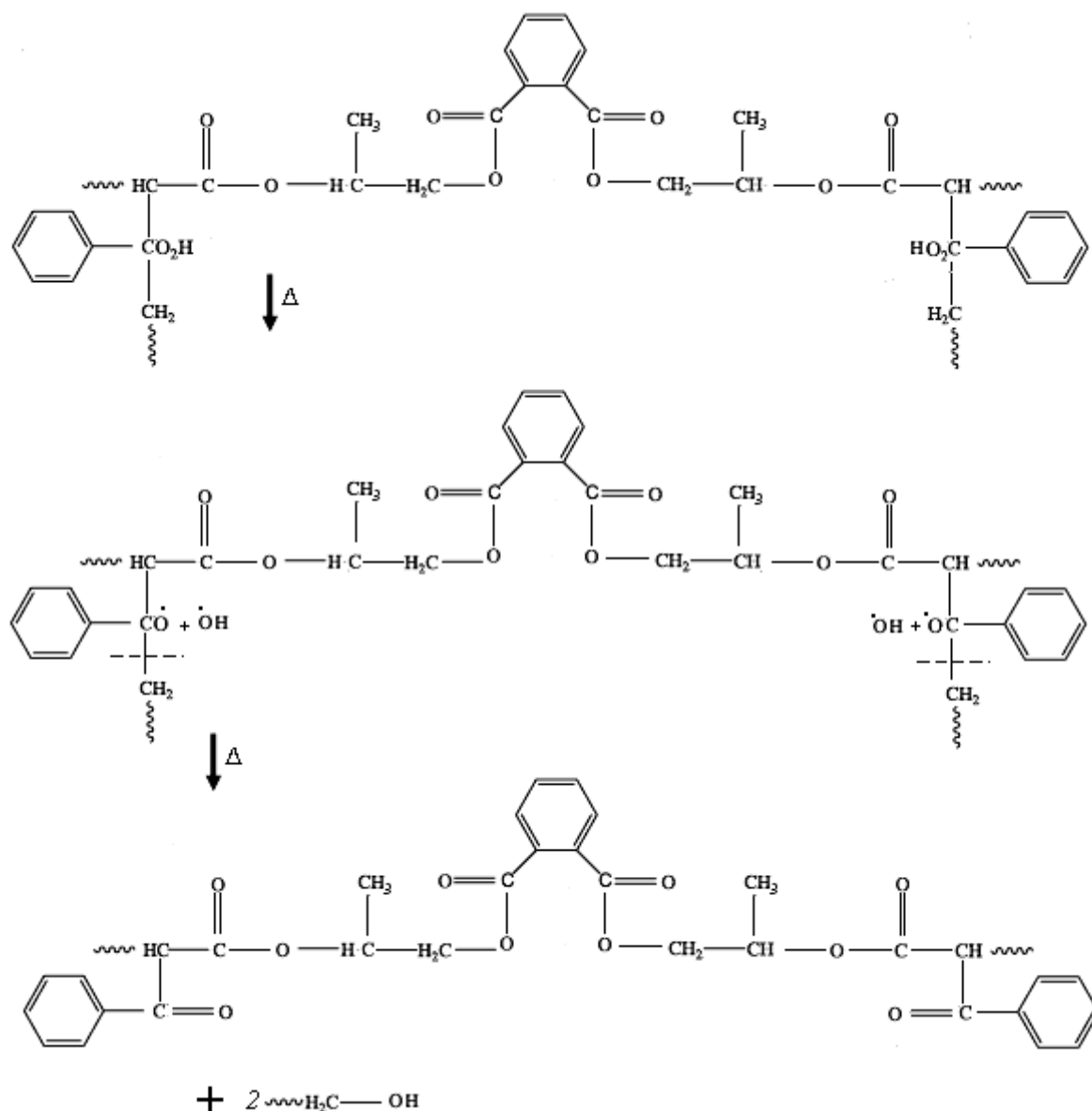


Figure IV.27. Mécanisme de la décomposition Thermo-oxydante de la résine [41]

Un autre mécanisme proposé par Anderson et Freeman [41] est représenté dans la figure IV.28 pourrait expliquer la diminution en intensité de la bande de vibration

d'élongation du groupement (C-O) de la fonction ester (Figure IV-25). Sous l'effet de la chaleur, il se forme soit du dioxyde de carbone et propylène soit de l'acide carboxylique.

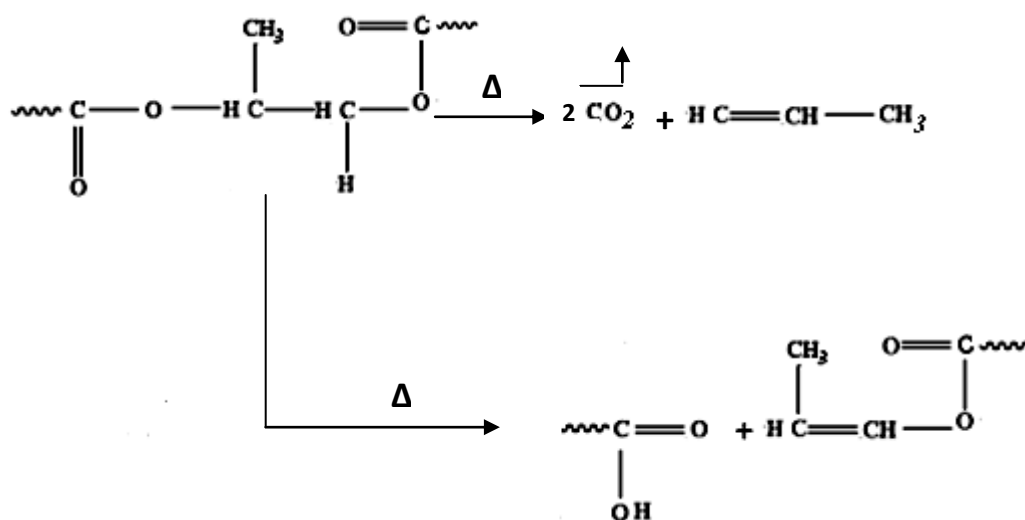


Figure IV.28. Mécanisme de décomposition thermique de la résine [41].

IV.5.4. Evolution de la température de transition vitreuse (Tg)

Les calorimètres différentiels à balayage (DSC) permettent d'obtenir la température de transition vitreuse et d'estimer l'enthalpie de polymérisation résiduelle de l'échantillon.

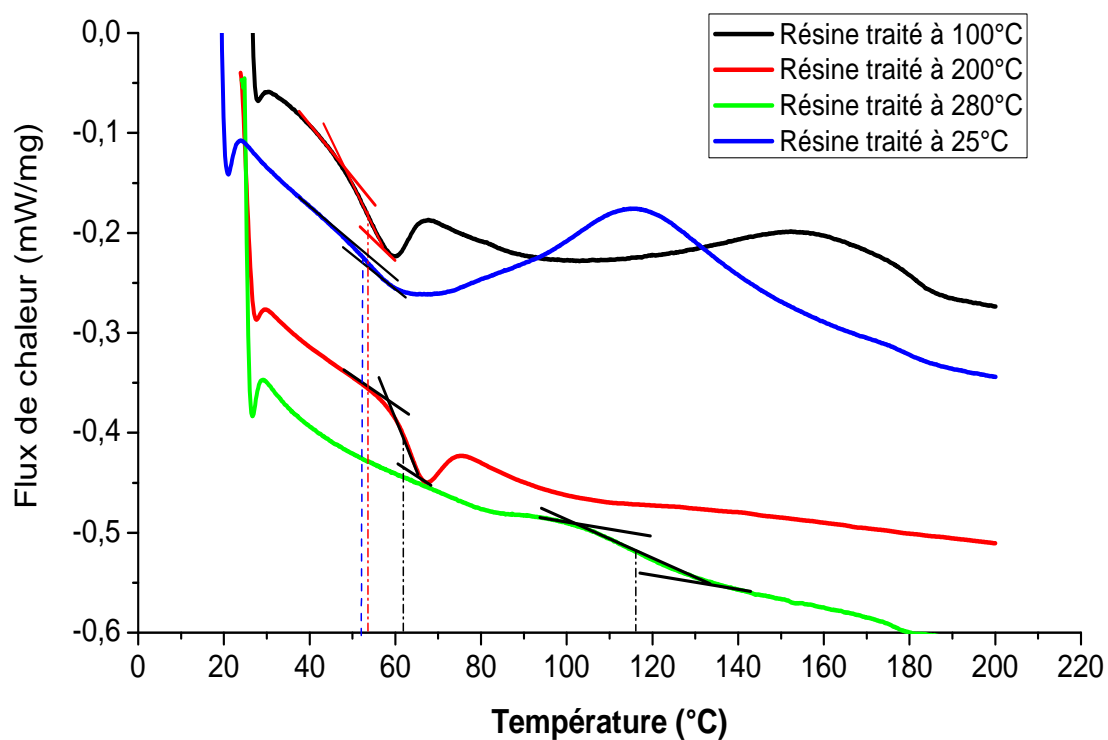
Les thermogrammes des échantillons de la résine ayant été chauffés à 100°C, 200°C et 280°C une heure durant sont représentés dans la figure.29. Les valeurs de la Tg sont données dans le tableau IV.7.

Les résultats montrent que l'augmentation de la température fait augmenter la Tg de la résine.

La Tg de la résine chauffée à 280°C est supérieure à la Tg initiale, bien que logiquement on s'attendait à l'inverse. Ce résultat contraire à nos prédictions pourrait être expliqué par les réactions de recombinaisons avec l'oxygène de l'air à la surface de l'échantillon qui ont augmenté la Tg.

Tableau IV.7. Valeurs de Tg des échantillons traités à différentes températures

Température (°C)	Tg (°C)
20	53,17
100	53,62
200	61,8
280	116,3

**Figure IV.29.** Thermogrammes de la résine ayant subi différents traitements thermiques

IV.5.5. Influence sur les propriétés mécaniques

Nous rappelons que les essais mécaniques envisagés dans cette étude sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2 mm/ min. Avant chaque essai, les éprouvettes sont sorties de l'étuve et on les laisse refroidir à température ambiante.

IV.5.5.1. Evolution des propriétés en traction

Le comportement en traction de la résine seule et du composite avant et après exposition thermique est représenté par les figures IV.30 et IV.31.

La figure IV.30 montre que les courbes contrainte-déformation de la résine seule non-exposé thermiquement et exposé à 100°C et à 200°C ont la même évolution. Elles traduisent tout un comportement linéaire en début de sollicitation puis une certaine non-linéarité par la suite. Hormis la courbe de comportement relative à 280°C qui traduit un comportement linéaire fragile (aucune non linéarité), les autres courbes présentent des domaines non linéaires plus larges que celui du domaine linéaire.

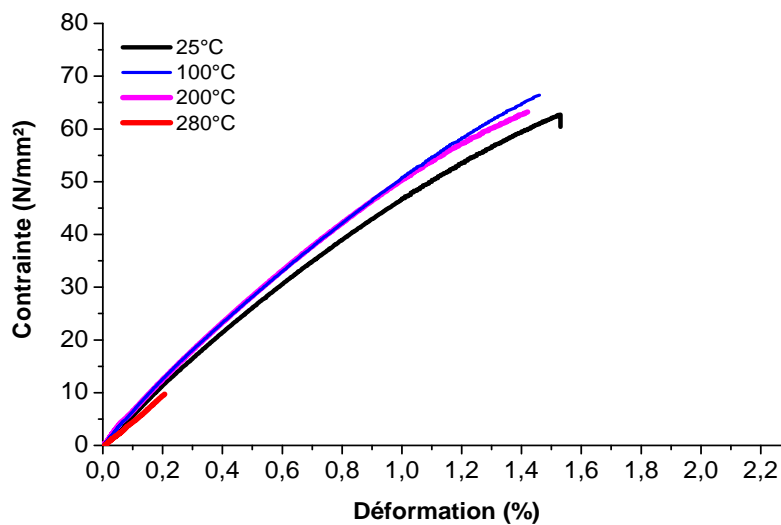


Figure IV.30. Courbes contrainte-déformation de la résine

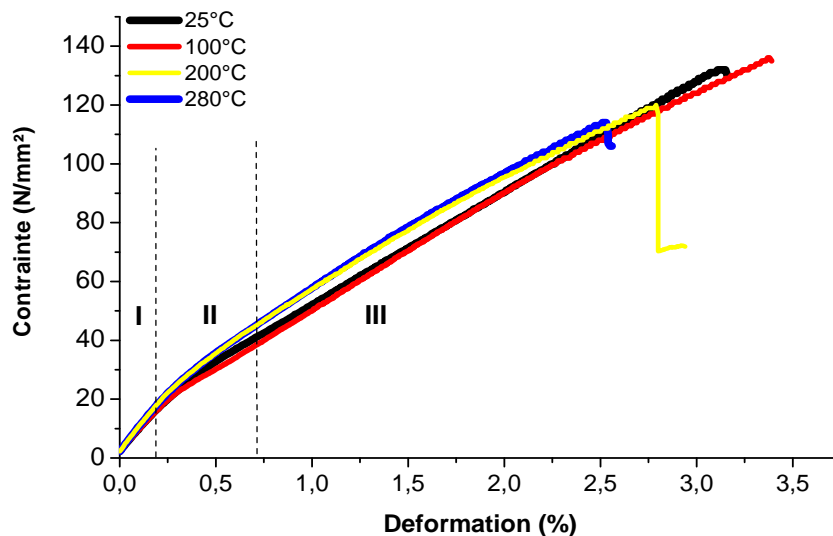


Figure IV.31. Courbes contrainte-déformation du matériau composite

Quant à la figure IV.31, elle illustre le comportement des éprouvettes du composite non exposé et exposé à 100°C, 200°C et 280°C. Les courbes traduisent un même comportement qu'on peut décomposer en trois phases: deux phases linéaires (I et III) en début et fin de sollicitation intercalées d'une phase non linéaire (II). La phase I traduit un comportement monolithique de toute la section du composite. Quant à la phase II, elle traduit l'endommagement des plis mats. En fin de la phase II, les plis mats ne contribuent plus dans la résistance et seul le pli roving résiste à l'effort. Le comportement du roving (linéaire) est illustré par la phase III.

Ces courbes de comportement ont été utilisées pour la détermination des caractéristiques mécaniques de la résine et du composite vieillis. Le tableau IV.8 regroupe les valeurs du module d'élasticité E , de la contrainte à la rupture σ_R et de la déformation à la rupture ε_R . L'évolution de ces caractéristiques mécaniques en fonction de la température d'exposition est illustrée par les figures IV.32 et IV.33.

Tableau IV.8. Résultats de la traction

	T (°C)	E (GPa)	σ_R (MPa)	ε_R (%)
Résine	25	5,1 ± 0,12	62,26 ± 1,81	1,76 ± 0,3
	100	5,19 ± 0,1	66,45 ± 5,25	1,53 ± 0,32
	200	5,09 ± 0,05	64,7 ± 4,11	1,41 ± 0,11
	280	3,57 ± 0,4	9,76 ± 2,65	0,2 ± 0,09
Composite	25	9,73 ± 0,84	130,93±3,7	3,45± 0,034
	100	10,01±0,14	131,75±4,71	3,12±0,07
	200	8,38±0,25	121,51±1,7	3,03±0,34
	280	7,28±0,82	114,29±3,2	2,72±0,17

La figure IV.32 montre une légère augmentation de la contrainte à la rupture de la résine environ 6% à 100°C et 3,9% à 200°C. Pour les mêmes températures (100°C et 200°C), la déformation à la rupture connaît une diminution de 10% et 38% respectivement. Pour les températures supérieures à 200°, ces deux caractéristiques, à savoir la résistance et la déformation à la rupture, enregistrent une chute qui atteint 84% pour la contrainte et 60% pour la déformation à la rupture à une température de 280°C. En revanche, le module d'élasticité paraît moins affecté que les deux paramètres précédents pour les températures 100°C et 200°C. Par contre, il connaît une diminution de l'ordre de 30% à 280°C.

Pour ce qui est de l'évolution des caractéristiques mécaniques du composite, les résultats sont illustrés par la figure IV-33. La figure IV.33-a montre que pour une température de chauffe de 100°C, la contrainte à la rupture est la même qu'à la température ambiante. Par contre, elle connaît une diminution de 12,5 % et 21,5 % pour des températures de 200°C et 280°C respectivement. Quant à la figure IV-33-b, elle montre une baisse progressive de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la température. Cette baisse atteint 25% à 280°C. Par ailleurs, la figure IV.33-c montre que le module d'élasticité connaît une légère augmentation de 3% à 100°C puis une diminution progressive qui atteint 25% à 280°C.

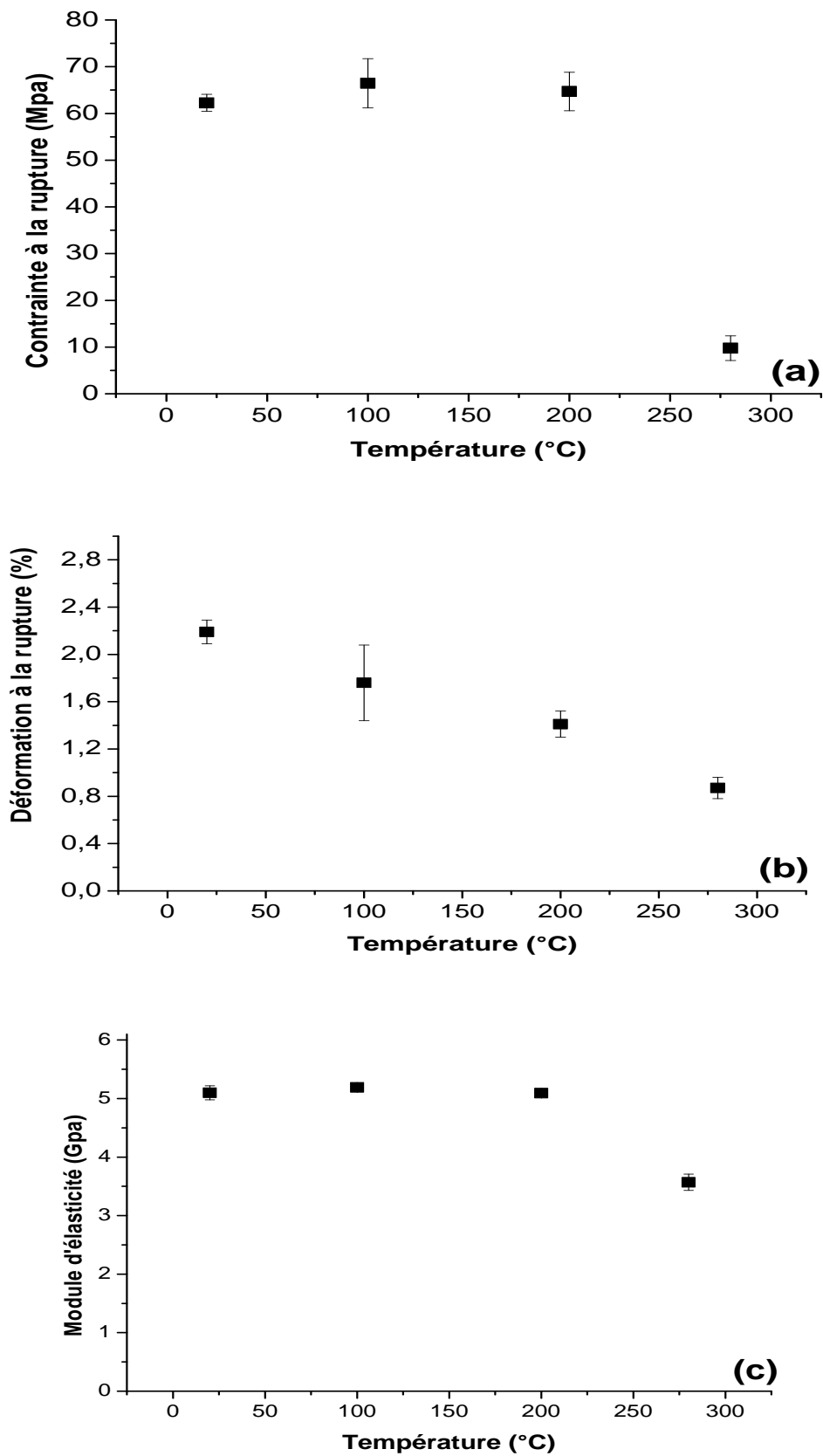


Figure. IV.32. Evolution des propriétés en traction de la résine seule à différentes température: (a) conainte, (b) déformation, (c) module d'élasticité

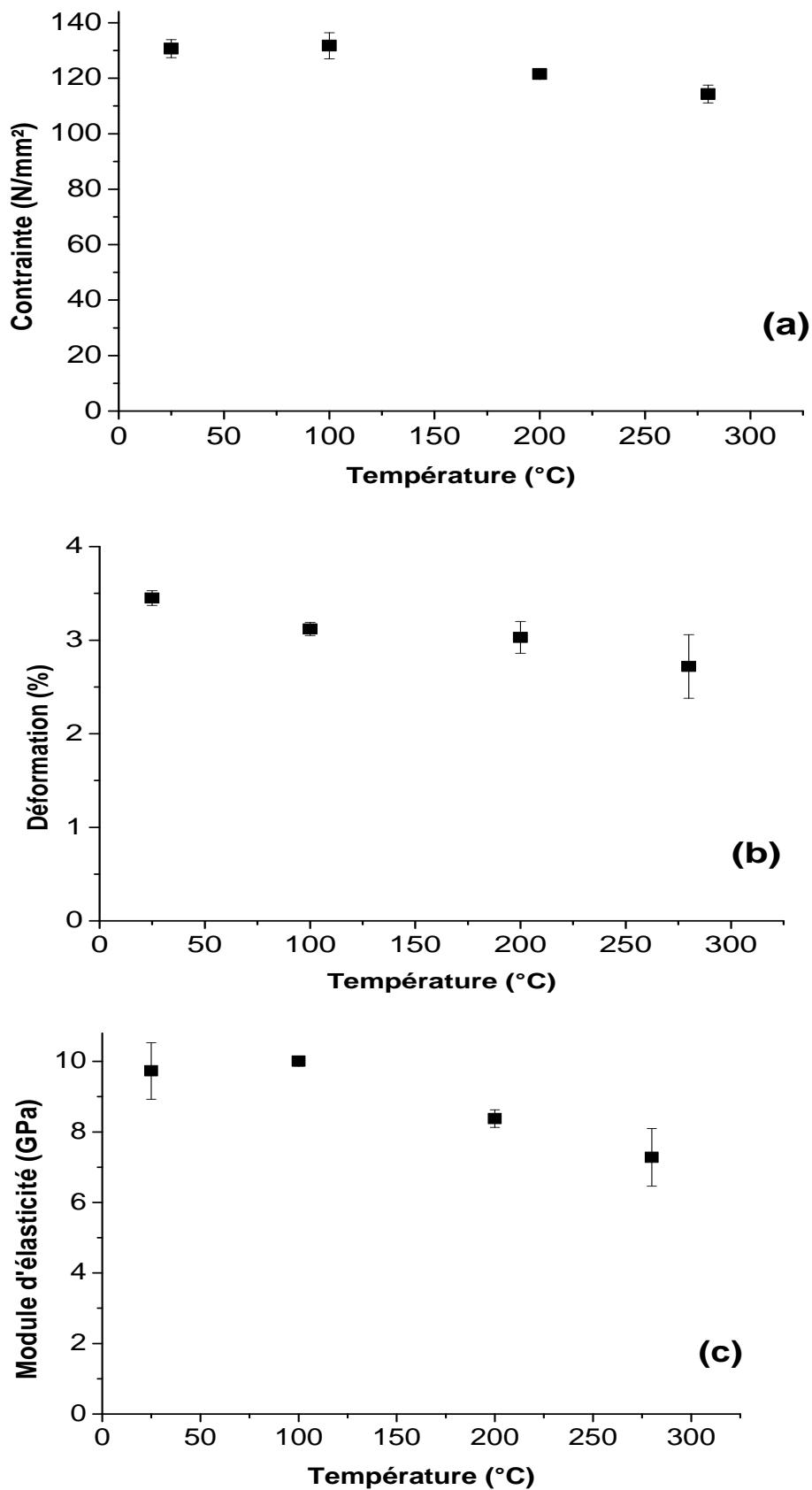


Figure. IV.33. Evolution des propriétés en traction du composite à différentes températures: (a) contrainte, (b) déformation, (c) module d'élasticité différentes températures

IV.5.5.2. Evolution des propriétés en flexion trois points

Le comportement en flexion trois points de la résine seule avant et après chauffage est illustré par la figure IV.34, il connaît deux phases, linéaire en début de sollicitation puis non-linéaire en s'approchant de la rupture.

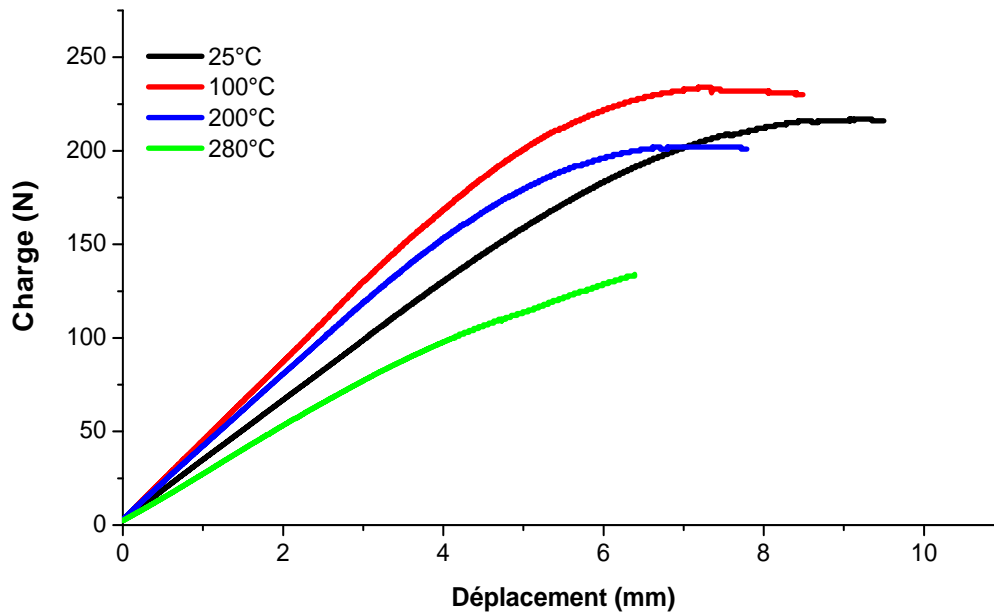
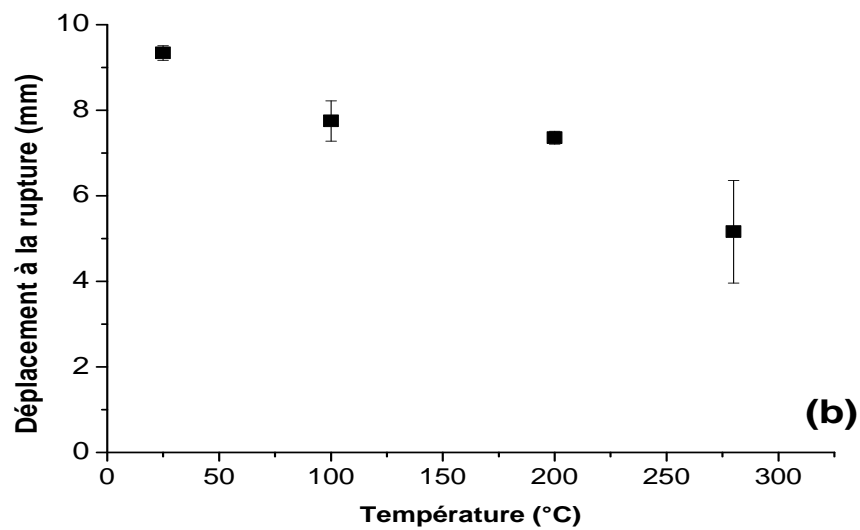
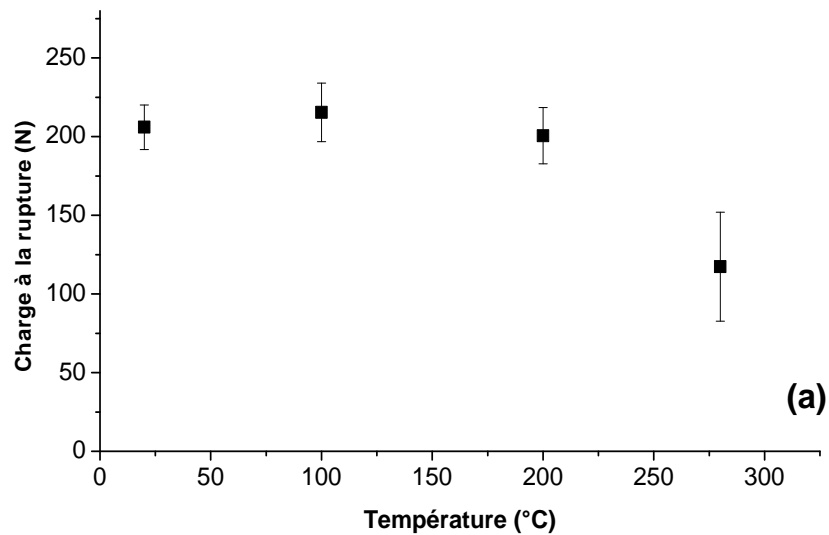


Figure. IV.34. Courbes charge-déplacement de la résine seule

Ces courbes de comportement nous ont permis de déterminer les valeurs de la charge à la rupture, du déplacement à la rupture et du module d'élasticité. Ces valeurs sont résumées dans le tableau IV.9. Leurs évolutions sont illustrées par la figure IV.35. Il faut remarquer que les allures générales des courbes d'évolution de la charge à la rupture, du déplacement à la rupture et du module d'élasticité en flexion de la résine sont pratiquement similaires à celles observées en traction.

Tableau IV.9. Caractéristiques de la résine seule sous flexion trois points

	T (°C)	Charge de rupture (N)	Déplacement de rupture (mm)	Module d'élasticité (MPa)
Résine	25	206,68 ± 14,14	9,34 ± 0,17	(2,84±0,15).10³
	100	215,39 ± 18,63	7,75 ± 0,45	(3,83±0,021).10³
	200	200,56 ± 2,65	7,27 ± 0,07	(3,41±0,24).10³
	280	117,32 ± 34,6	5,40 ± 1,2	(1,83±0,6).10³



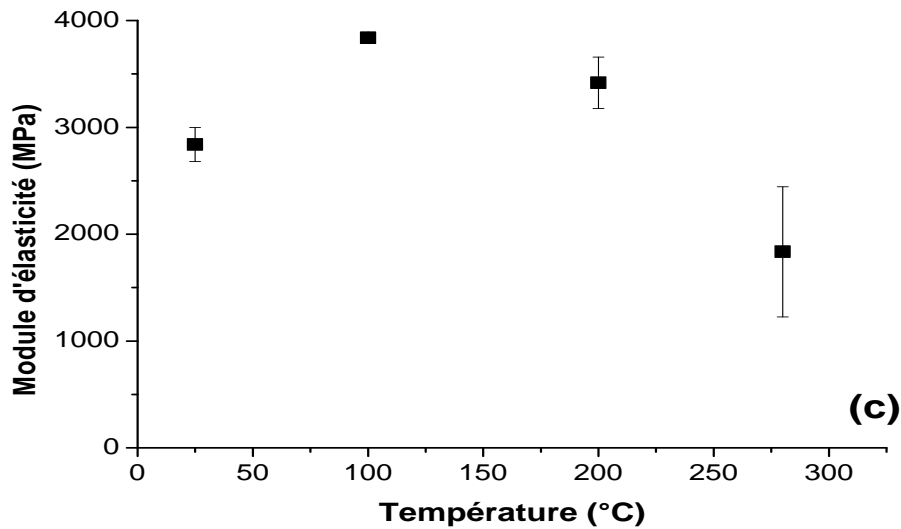


Figure IV.35. Evolution des caractéristiques de la résine à différentes températures sous flexion trois points : (a) charge à la rupture, (b) déplacement à la rupture, (c) module d'élasticité

La figure IV.35-a montre que la charge à la rupture connaît une faible variation (augmentation) pour des températures inférieures à 200°C puis elle diminue de 43% à 280°C. Par contre, la figure IV.35-b montre que le déplacement à la rupture connaît une diminution progressive avec l'augmentation de la température. La diminution du déplacement à la rupture atteint 31,2% à 280°C. La figure IV.35-c montre une augmentation du module d'élasticité de la résine à environ 34,8% à 100°C et 20% à 200°C puis il diminue de 35% à 280°C.

Pour ce qui est du matériau composite sous flexion trois points, nous présentons ci-dessous par la figure IV.36 un schéma explicatif montrant le sens de déflexion de la séquence de stratification. Ce schéma est d'une importance capitale dans l'interprétation du comportement du composite fléchi en fonction de la participation de chacun des plis et de sa chronologie dans le comportement global.

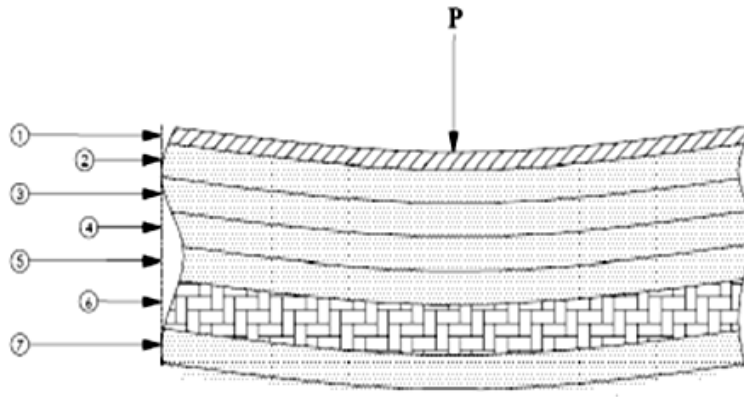


Figure. IV.36. Séquence de stratification

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) Gelcoat | (4) 3 ^{ème} pli du Mat 600 |
| (2) 1 ^{er} pli du Mat 300 | (5) 4 ^{ème} pli du Mat 600 |
| (3) 2 ^{ème} pli du Mat 450 | (6) 5 ^{ème} pli du roving |
| | (7) 6 ^{ème} pli du Mat 300 |

L'allure des courbes de charge/déplacement présente une forte similitude entre le comportement du composite sain et celui sollicité thermiquement. Un exemple de courbe de charge/déplacement en flexion trois point du composite est illustré par la figure IV-37. La courbe de charge/déplacement se compose de trois phases différentes I, II et III:

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

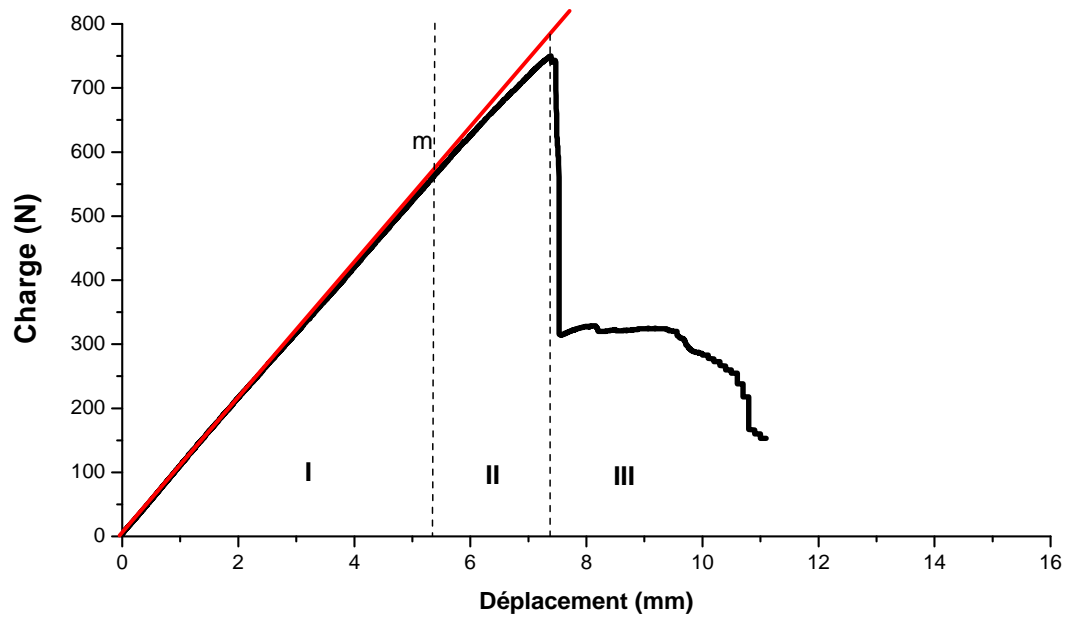


Figure. IV.37. Réponse type du composite soumis à la flexion 3 points

Les résultats de la flexion trois points pour le composite soumis à différentes températures sont résumés dans le tableau IV.10. Leurs évolutions sont illustrées par la figure IV-38.

Tableau IV.10. Résultats de la flexion trois points

	T (°C)	Charge à la rupture (N)	Déplacement à la rupture (mm)	Module d'élasticité (MPa)
Composite	25	760,36 ± 10,2	7,5 ± 0,2	(7,2±0,59).10 ³
	100	767,54 ± 23,6	7,3 ± 0,27	(9,95±0,07).10 ³
	200	739,25± 7,55	6,22 ± 0,38	(10,1±0,21).10 ³
	280	657,73± 18,37	5,88± 0,035	(6,21±0,40).10 ³

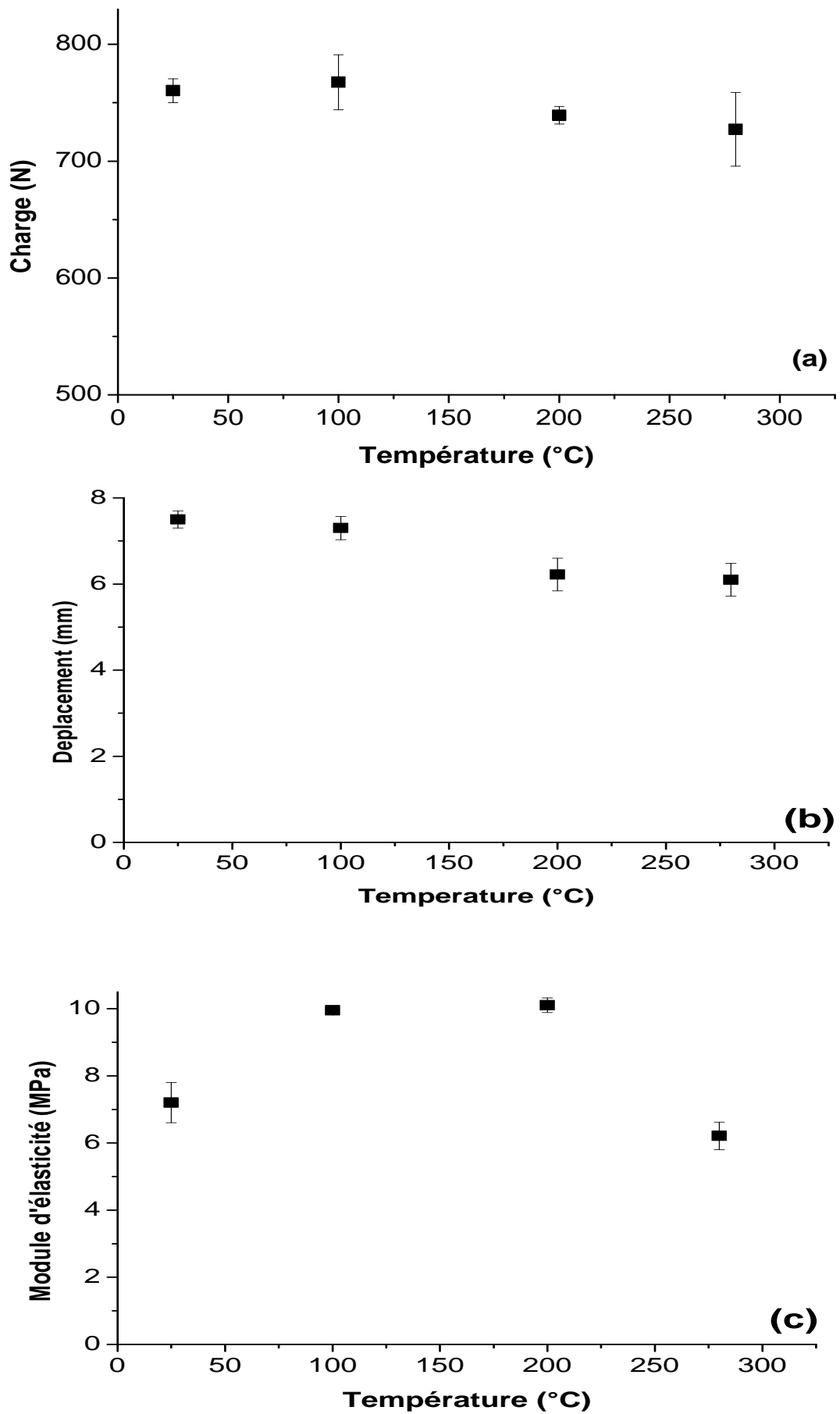


Figure IV.38. Evolution des caractéristiques du composite sous flexion trois points en fonction de la température: (a) charge à la rupture, (b) déplacement à la rupture, (c) module d'élasticité

La figure IV.38-a montre que la charge à la rupture connaît une faible variation (augmentation) pour des températures inférieures à 100°C puis elle diminue respectivement de 3% à 200°C et de 13,4% à 280°C. Par contre, la figure IV.38-b montre que le déplacement à la rupture connaît une diminution progressive avec l'augmentation de la température. La diminution du déplacement à la rupture atteint 21,6% à 280°C. La figure IV.38-c montre une augmentation du module d'élasticité du composite environ 38% à 100°C et 40% à 200°C puis il diminue de 14% à 280°C.

IV.5.5.3. Discussion

L'évolution du comportement de la résine seule et du composite à des températures modérées à élevées a été traitée. Les résultats obtenus se résument comme suit:

- Un gain en résistance a été enregistré pour la résine et le composite exposé à 100°C. Cela peut être attribué à l'évolution de l'état de réticulation de la résine, car l'énergie thermique favorise la poursuite de la réaction de polymérisation [43].
- Une diminution des propriétés mécaniques du composite exposé à 200°C et à 280°C qui peut être expliquée par la détérioration de l'interface fibre /matrice observée au MEB. Les gaz formés, lors de l'exposition thermique du composite, restent piégés dans le matériau et créent une pression à l'intérieur qui augmente avec la température, ce qui fragilise l'interface fibre-matrice et engendre des décohésions fibre-matrice [1].
- La diminution des propriétés mécaniques enregistrées pour les matériaux exposés à 280°C pourraient être, également, une conséquence d'une dégradation thermo-oxydante de la résine, car une réaction de thermoxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation à long terme [11]. Cela a été confirmé par l'analyse chimique FT-IR et par l'analyse TGA isotherme qui ont mis en évidence la dégradation de la résine.

IV.6. Conclusion

Les résultats de cette caractérisation chimique, physique et mécanique de la résine polyester et du composite stratifié verre/polyester soumis à une sollicitation thermique sont les suivants.

À des températures modérées (100°C), l'analyse TGA isotherme et l'analyse FT-IR n'ont montré aucune dégradation thermique de la résine. Pour cette même température, des observations au MEB n'ont révélé aucune dégradation dans le composite. La résistance

mécanique de la résine semble être améliorée, et cela pourrait être une conséquence de la réticulation supplémentaire engendrée par l'élévation de température.

À 200°C, l'analyse TGA isotherme a montré une perte de masse de 13% par rapport à la masse initiale de la résine, une perte liée à l'évaporation des molécules d'eau selon les résultats de l'analyse infrarouge FT-IR. Quant aux résultats de la DSC, ils ont révélé une augmentation de la Tg. Ceci peut être expliqué par le fait que le séchage élimine l'eau dans le matériau et permet d'augmenter les liaisons secondaires entre deux macromolécules au lieu des liaisons eau-macromolécules. Malgré la perte de masse, la résistance de la résine semble être, toujours, peu affectée. Par ailleurs, des observations au MEB ont révélé des ruptures d'interphases fibre-matrice dans le composite. Ceci s'est traduit par une diminution de la résistance mécanique.

À 280°C, la dégradation thermique de la résine s'est accentuée pour atteindre une perte de masse d'environ 43%, et on assiste à une modification chimique dans la structure de la résine due à la thermoxydation. Une réaction de thermoxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation de la résine à long terme. Les observations microscopiques ont révélé une fissuration dans la résine associée à un délaminage dans le composite. A cette température (280°C), les deux matériaux (résine et composite) connaissent une chute des propriétés mécaniques synonyme de la dégradation citée ci-dessus.

Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique dynamique a montré que la dégradation de la résine seule et du composite se fait en deux étapes. Deux méthodes Kissinger et Friedman ont permis d'estimer les paramètres cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les énergies d'activation calculées par les deux méthodes sont relativement proches pour des taux de conversion élevés.

Enfin, les résultats de la DMA ont montré une chute du module d'élasticité quand la température augmente.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement d'un composite verre/ UP, utilisé dans la fabrication des bateaux, soumis à des températures modérées à élevées. Nous sommes parvenus aux résultats suivants :

- les caractérisations préliminaires de la résine ont bien révélé la complexité de la composition chimique de la résine polyester insaturé avec un certain nombre d'additifs.
- la dégradation thermique de la résine et du composite se fait en deux étapes: la première se produit entre 130°C-200°C et la deuxième entre 250°C-440°C;
- à des températures modérées (100°C), l'analyse TGA isotherme et l'analyse FT-IR n'a montré aucune dégradation thermique de la résine. Pour cette même température, des observations au MEB n'ont révélé aucune dégradation dans le composite. La résistance mécanique de la résine et du composite semble être améliorée, et cela pourrait être une conséquence de la réticulation supplémentaire engendrée par l'élévation de température.
- à 200°C, l'analyse TGA isotherme a montré une perte de masse de 13% par rapport à la masse initiale de la résine, une perte liée à l'évaporation des molécules d'eau selon les résultats de l'analyse infrarouge FT-IR. Quant aux résultats de la DSC, ils ont révélé une augmentation de la Tg. Ceci peut être expliqué par le fait que le séchage élimine l'eau dans le matériau et permet d'augmenter les liaisons secondaires entre deux macromolécules au lieu des liaisons eau-macromolécules. La résistance de la résine semble être, toujours, peu affectée. Par ailleurs, des observations au MEB ont révélé des ruptures d'interphases fibre-matrice dans le composite. Ceci s'est traduit par une diminution de la résistance mécanique.
- à 280°C, la dégradation thermique de la résine s'est accentuée pour atteindre une perte de masse d'environ 43%, et on assiste à une modification chimique dans la structure de la résine due à la thermoxydation. Une réaction de thermo-oxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation de la résine à long terme. Les observations microscopiques ont révélé une fissuration dans la résine associée à un délaminage dans le composite. A cette température (280°C), les deux matériaux (résine et composite) connaissent une chute des propriétés mécaniques.

Ces résultats ouvrent également de nouvelles perspectives :

- une étude de la dégradation thermique du composite à des températures plus élevées tels que : 290° C, 300 °C et 350°C ;
- une caractérisation mécanique de ce matériau sous sollicitations de fatigue et de choc pour avoir une idée de son comportement à long terme et pour caractériser sa fragilisation;
- une caractérisation chimique plus poussée afin de bien identifier les différents mécanismes de dégradation thermique et les relier aux différents phénomènes d'endommagement mécanique. Une analyse des espèces volatiles formées lors de la dégradation par TGA couplée avec FT-IR ou CG-SM pourrait être bénéfique;
- une modélisation de l'effet de la température sur le comportement du matériau par simulation numérique;
- une étude de la possibilité d'entretien et de réparation du matériau dégradé par l'effet thermique;

ANNEXE

Annexe A : Les résines polyesters

A.1. Généralités sur les résines polyesters

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

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

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

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

A.2. Synthèse et formulation des résines polyester

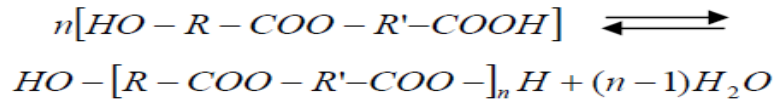
A.2.1. Principe

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

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



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



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

On parle alors de résine polyester c'est à dire un pré-polymère polyester mis en solution dans un monomère réactif.

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

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

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

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

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

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

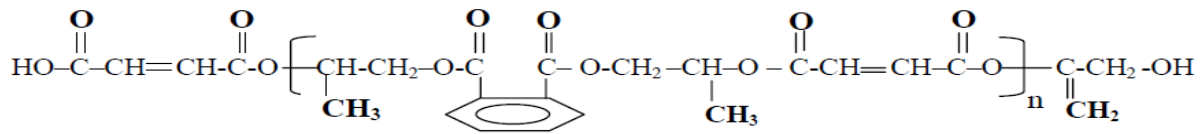


Figure A.2 : Formule chimique d'une résine polyester standard [39].

Annexe B : Fiches techniques des produits de base

➤ Fiche technique I




POLYLITE[®] 442-025

Résine polyester à faible coloration pour usage général

DESCRIPTION

La POLYLITE[®] 442-025 est une résine polyester insaturé orthophtalique, à faible réactivité, légèrement assouplie et diluée au styrène.

La POLYLITE[®] 442-025 n'est ni thixotropée, ni pré-accélérée.

La POLYLITE[®] 442-025 contient des additifs photo protecteurs performants, pour une bonne résistance aux rayonnements ultraviolets.

APPLICATION

- Coulée
- Usage général / Faible coloration
- Stratifiés translucides

CARACTERISTIQUES

- Faible viscosité
- Faible réactivité.
- Temps de gel court.
- Pas de promoteur incorporé.
- Faible coloration
- production sur site certifié ISO 9002

AVANTAGES

- Bonne mouillabilité du verre et des charges
- Possibilité de couler de grosses pièces sans craquelures ou d'imprégner des stratifiés épais.
- Productivité accrue.
- Facilité d'adaptation aux conditions d'atelier.
- Permet d'obtenir des stratifiés et des coulées transparents et incolores.
- Contient un agent photo protecteur

919-990-7500 • 800-448-3482 • P.O. Box 13582, Research Triangle Park, NC 27709 USA

2400 Ellis Road, Durham, NC 27703 USA • www.reichhold.com

Caractéristiques de la résine à l'état liquide

Propriétés	Unité	Valeur	Normes
Viscosité à 25°C Brookfield RV sp.3 :50 rpm	mPa. s (cps)	370-450	2460-001
Densité	g/cm ³	1,100	2100-001
Teneur en styrène	% poids	38	2530-001
Indice d'acide	mgKOH/g	24	2000-001
Point d'éclair	°C	32	ASTMD 3278-95
Réactivité à 82°C +0,2% Co 6%+ 2% Trigonax 93	Temps de pic pic exothermique	Minutes °C	6 '-7' 2300-001
Temps de gel 23°C : 1%Co+ 1% N°1	Minutes	11-16	2160-
Stabilité au stockage depuis la date de production	Mois	6	G180

STOCKAGE

Afin d'assurer la stabilité maximale et conserver les propriétés optimales de nos résines, elles doivent être stockées en conteneurs fermés à une température inférieure à 25°C et à l'abri de sources de chaleur et du soleil.

Tout stockage devrait être en conformité avec les règlements locaux concernant les bâtiments et la protection contre l'incendie.

Les produits stockés en fûts doivent être éloignés de toutes sources de flamme ou de combustion.

Il est important de maintenir les stocks à des niveaux raisonnables et assurer leur bonne rotation.

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

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

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

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

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

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

La fiche de données de sécurité est disponible auprès de votre agent commercial Reichhold. Il est indispensable que vous en preniez connaissance avant la mise en oeuvre de votre produit. De plus, nous vous conseillons d'être en possession des fiches de sécurité de tous les produits que vous utilisez, y compris ceux d'autres fournisseurs. LE CONTACT DE TOUT PEROXYDE ORGANIQUE AVEC DES SELS METALLIQUES, DES AMINES, OU TOUT AUTRE ACCELERATEUR OU PROMOTEUR, PROVOQUERA UNE DECOMPOSITION VIOLENTE

Reichhold S.A.S, Parc du Mandinet, 103 Rue des Campanules, 77185 Lognes, Tel. +33 (0)16411 55730, Fax +33 (0)16411 5570

➤ Fiche technique II**euromere**POLYMERES EUROPEENS**EUROGEL GCP****Gel coat polyester à base de résine isophtalique**

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

- Panneau sandwich Bateau Pièces industrielles...

Mise en oeuvre

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un gel-coat à une température comprise entre 18 et 25°C. Compte tenu de sa réactivité élevée, ce gel-coat doit être faiblement catalysé : 0,8 à 2% de peroxyde.

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

L'épaisseur préconisée est de 400 à 600 microns.

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

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

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

Propriétés de L'Eurogel GCP

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

Stockage

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

➤ Fiche technique III



euromere

POLYMERES EUROPEENS

CATALYSEUR PMEC 50

Chemical name (active substance): Methylethylketonperoxide

Desensitising agent: Dimethylphtalate

Density at 20°C (g/cm³): approx 1,14

SADT temperature °C: approx 60

Storage temperature °C: 25 max

Specifications:

Appearance: clear, colour less liquid

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

Storage life: 6 month

Hasards identification

- Hasard description



Corrosif
Oxidizing

- Information pertaining to particular dangers for man and environment

R7 May cause fire
R22 Harmful if avalloved

➤ Fiche technique IV

Glass nonwovens

Reinforcements M501 and Woven Rovings

Applications

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

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

Properties

TECHNICAL DATA (nominal values) Product code	weight g/m ² ISO 3374	Moisture content % ISO 3344	Loss on ignition % ISO 1887	Solubility in styrene Sec ISO 2558
M501-300	300	<0,2	4,8	Max 30
M501-450	450		3,7	
M501-600	600		3,5	
Product code	weight g/m ²	weave	ratio	Thickness (mm) ISO 4603
9631 R12-500	500	Plain	56/44	0,45

Storage

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



➤ **Fiche technique V Cobalt Octoate**

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

Technical Data Sheet

Product: Cobalt Octoate

Revision 1a 04 03 2005

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

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

Typical Properties

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

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

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

Annexe C : Matériels utilisés

C.1. Viscosimètre

Le viscosimètre utilisé dans ce travail est de marque Brookfield modèle DV-III. Il est constitué d'une tête pouvant se mouvoir le long du bâti qui la porte et ce dernier est équipée d'un cadran à affichage numérique et de touches pour la commande manuelle de l'appareil. Quatre broches avec écran de type LV, munies d'un bâti de protection, se fixent au dessous de la tête en parallèle avec un thermomètre. L'appareil permet de mesurer la viscosité d'un fluide à diverses vitesses de cisaillement, tout en affichant la température et le couple appliqué.



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

C.2. Analyse spectrale FT-IR

Des analyses infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400 cm^{-1} . 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.



Légende :

1-unité FTIR

2-porte échantillon

3-traitement des données

Figure C.2: Spectromètre FTIR SHIMADZU 8400 S

C.3. Analyse thermogravimétrie

L'analyseur thermogravimétrique est un TGA Q50 V6.1, sous argon (Annexe. C) .Un échantillon de masse 6 ± 1 mg est déposé dans une nacelle en alumine. Le programme de température appliqué pour l'analyse thermique est de 25°C à 580°C .



Figure C.3. L'appareil ATG Q50

C.4. Analyse différentielle mécanique DMA

Les essais sont réalisés avec un appareil de type DMA Pyris Diamond Instruments (figure). Une fréquence de 1 Hz et une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sont utilisées.



Figure C.4. DMA Pyris Diamond

C.5. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse thermique à balayage est effectuée en utilisant un appareil DSC de type NETZSCH phoenix 204 F1



Légende :

- 1- Azote liquide
- 2- Unité DSC
- 3- Système de refroidissement
- 4- Traitement des résultats

Figure C.5. DSC 204 F1 Phoenix Netzsch

C.6. Caractérisations mécaniques

Les essais de traction et de flexion 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 de la déformation. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide du logiciel **TestXpert V9.01**.



Figure C.6. Machine d'essais universelle électromécanique de marque Zwick/Roell250.

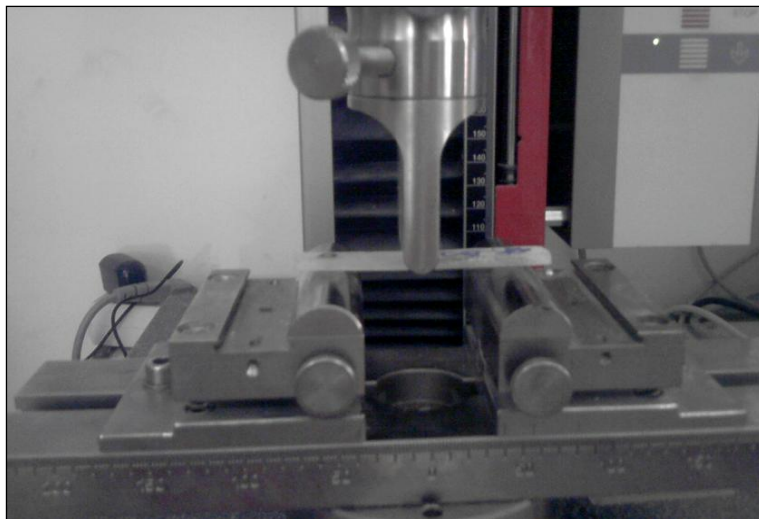
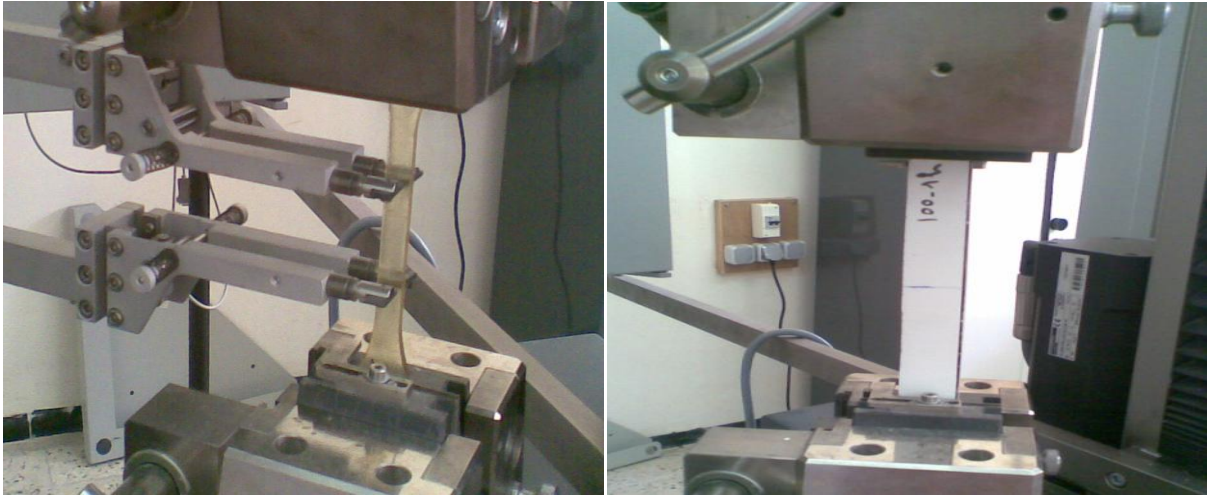


Figure C.7. Mise en place de l'éprouvette de flexion trois points



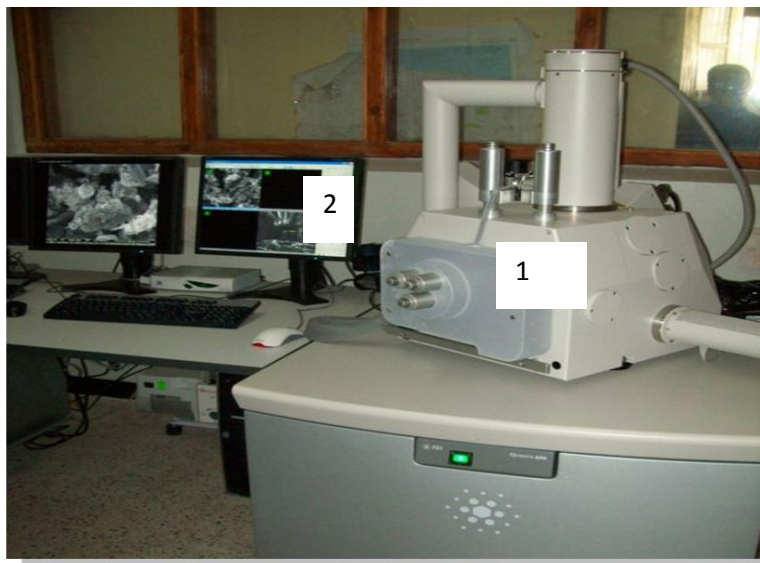
(a)

(b)

Figure C.8 : Mise en place de l'éprouvette de traction (a) Matériau composite, (b) Résine seule.

C.7. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'étude de la morphologie des échantillons a été faite par un MEB « Quanta 600 », à 10 kV



Légende :

1-Unité MEB

2-traitement des données

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Asokendu Samanta, Reza Looyeh, Sha Jihan, Jenny Mc Connachie; Engineering and Physical Science Research Council “Thermo-mechanical Assessment of Polymer Composites Subject to Fire”, 2004, pp20-60.
- [2] Combette, Patrick, Ernoult, Isabelle “Physique des polymères. Tome I: structure, fabrication, emploi » Hermann éditeur, Canada, 2005, pp50-55.
- [3] Bai Yu, Vallee Till, Keller Thomas “Modeling of thermo-mechanical properties for FRP composites under elevated and high temperature”. Composites Science and Technology, 2008, pp 3099–3106.
- [4] Rocaboy. F. “Comportement thermique des polymères synthétique. Tome I : polymère a chaîne carbonées”. Edition 120 Bd Saint Germain, Paris, 1972, pp84-98.
- [5] Gottfried W, Ehrentein. Montagne, Fabienne. “Matériaux polymères, structure, propriétés et application”. Hermès science publication, Paris, 2000, pp124-157.
- [6] Combette, Patrick, Ernoult, Isabelle “Physique des polymères. Tome 2 : Propriétés mécaniques » Hermann éditeur, Canada, 2005, pp62-67.
- [7] Michael F Ashby, David RJ Jones, “Engineering Materials 2: An introduction to microstructures, processing and design”. Third Edition Oxford, Pergamon Press. UK, 2005, pp100-150.
- [8] V. Bellenger, J. Verdu. « effet of structure on glass transition temperature of amine crosslinked epoxies » Journal of polymer science, part B.V 25,1987, pp1219-1234.
- [9] N. Belloul “ Procédé de fabrication de structures en composite verre/polyester ”. Thèse de magister en Polymères et composites de l’Université de Boumerdes, 2007, pp 1-70.
- [10] Nicolas Cinausero Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS thèse de doctorat de l’université de l’université Montpellier II sciences et techniques du languedoc, 2009, pp5-20.
- [11] J. Verdu « Matériaux polymères, relations structure-propriétés », Cours ENSAM, Technique de l’ingénieur. Paris, 1992, pp 2-20.
- [12] R. Gachter, H. Muller. Plastics additives handbook. Stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics, 4th Edition, C. Hanser, Germany, 1993, pp 100-190.
- [13] T. Devanne, “Vieillissement radiochimique d’un réseau époxyde”, Thèse Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris 2003, pp 4-70.
- [14] Walid Trabelsi « Vieillissement de matériaux composites Carbone/Epoxy pour applications Aéronautiques ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Art Et De Métiers, 2006, pp5-50.
- [15] X. Buch, “Dégradation thermique et fluage d’un adhésif structural epoxyde” these de doctorat Centre des Matériaux P.M. Fourt de l’Ecole des Mines de Paris, 2000, pp2-80.

- [16] T. Dyakonov, P. J. Mann, Y. Chen et W. T. K. "Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems – II: Residues of degradation". Stevenson, Polym. Degrad. & Stab54. 1996, pp67-83.
- [17] B. Hilaire "Etude du vieillissement thermique d'une résine polyimide thermostable, l'IP 960", Thèse de Doctorat de l'E.N.S.A.M., Paris, 1991, pp25-70.
- [18] S.J. Evans 1, P.J. Haines, G.A. Skinner "The effects of structure on the thermal degradation of polyester resins" *Thermochimica Acta* 278, 1996, pp77-89.
- [19] Everson Kandare, Baljinder K. Kandola, Dennis Price, Shonali Nazare', "Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS", *Polymer Degradation and Stability* 93. 2008, pp1996–2006.
- [20] B. Mortaigne a, S. Bourbigot b, M. Le Bras b, G. Cordellier a,b, A. Baudrya, J. Dufa "Fire behaviour related to the thermal degradation of unsaturated Polyesters" *Polymer Degradation and Stability* 64. 1999, pp443-448.
- [21] Ferreira J.M. Ferreira, O.A.Z. Errajhi, M.O.W. Richardson "Thermogravimetric analysis of aluminised E-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites" *Polymer Testing* 25. 2006, pp1091–1094.
- [22] H. Saadaoui "Évaluation des endommagements thermiques et mécaniques du composite graphite/époxyde par émission acoustique et acousto- ultrasonique » thèse de doctorat de l'université de Moncton, Canada, 1996, pp 2-84.
- [23] K. J. Bowles . et Meyers. A "Specimen geometry effects on graphite/PMR 15 composites during therooxidative aging". 31st Int. SAMPE Symp. 1986, P1285-1299.
- [24] K.J. Bowles. "Effect of fiber reinforcements on thermo-oxidative Stability and mechanical properties of polymer matrix composites", *Sampe Quaterly*, 1992, 23 (2), pp2-12.
- [25] Y. Perrot. "Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène". Thèse, Paris, 2006, pp 1-235.
- [26] Schengu wang, Sabit Adanur et Borz jang. « Mechanical and thermo-mechanical failure mechanism analysis of fiber/filler reinforced phenolic matrix composites ». *Composite part B*, 1997, P215-231 Elsevier.
- [27] H. Saadaoui, A. Maslouhi, S. Beland and C. Roy, Acousto-Ultrasonic Signal Classification to Evaluate High Temperature Degradation in Composites, *Journal of Acoustic Emission*, 12, Number 1/2, pp. 45-54, 1994.
- [28] Adami. "Etude rhéologique et diélectrique de système réactifs à base de polyester insaturé (résine UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM". Thèse, Lyon, 2004, p189.
- [29] M. Robert, Silverstain, X. Francis, Webster et J. David Kiemle "Identification spectrométrique de composes organique" 2eme edition de Baeck université, Belgique, 2007.pp 72-110.
- [30] L. Khadouja " Etude du vieillissement d'un matériau composite en verre/polyester insaturé

- utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance ”. Thèse de magister en Polymères et composites de l’Université de Boumerdes, 2009 pp 1-74.
- [31] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis “DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters” *polym Int* 51, 2002, pp308-318.
- [32] J. Grenet, S. Marais, M. T. Legras, P. Chevalier and J. M. Saiter “DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin influence of the promoter content” *journal of thermal Analysis and calorimetry*; Vol. 61, 2000, pp 719 -730.
- [33] Amelia Torres, Isabel de Marco, Blanca M. Caballero, M. Feli Laresgriti, Miguel A. Cabrero, M. Jesus Chomon “GC-MS analysis of the liquid products obtained in the pyrolysis of fibre-glass polyester sheet moulding compound.” *journal of analytical and pyrolysis* 58-59, 2000, pp189 -203.
- [34] D4065-01 Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures 2001.
- [35] Bai Yu, Vallee Till, Keller Thomas “Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature”. *Composites Science and Technology*, 2007, pp 3098–3109
- [36] Ravey M. *J Polym Sci Chem Ed* 1983;21: 1. Pyrolysis of unsaturated polyester resin. Quantitative aspects, 2003, pp870-889.
- [37] H. L. Friedman, “Kinetics of Thermal Degradation of Charforming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic,” *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Vol. 6, No. 1, 1964, pp. 183-185.
- [38] H. E. Kissinger, “Reaction kinetics in differential thermal analysis”, *Analytical Chemistry*, Vol. 29, 1957, pp. 1702-1706.
- [39] Goussery-Ussery-Vafiades « Caractérisation microstructurale et mécanique de mousse de nickel à cellules ouvertes pour batteries de véhicules hybrides » thèse de doctorat, l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004, P 71 -73.
- [40] Shih Yeng-Fong-, Ru-jong Jeng « Thermal degradation behavior and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNs by conventional and modulated thermogravimetric analysis’ . *Polymer Degradation and stability* 91, 2006, p823-831.
- [41] D.A. Anderson and E.S. Freeman, “The kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester” *Journal of Applied Polymer Science*, 1959, pp192-199.
- [42] P. Budrugaec and E. Segal, “thermoxydative degradation of an insaturated polyester resin effect of oxygen pressure on the kinetic” *journal of thermal Analysis*, Vol. 49,1997, pp183-191.
- [43] Marc .J. M « Etude cinétique de la reticulation du polyester isophthalique insaturé par DSC” *Eur. Plym .J. V. 28. No. 8*, 1992, pp 873-879.

