

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



Faculté de Technologie
Département Génie des procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :
Domaine : Science et Technique
Filière : Génies des procédés
Spécialité : Génies des polymères

Thème

Synthèse d'une résine polyester insaturé
isophtalique

Présenté par :

ABID FATMA ZOHRA
AMMOUCHE LYDIA

Promoteur :

Mm Belloul N

Devant le jury composé de :

-AKSSAS Hammouche
-LAOUBI Khedoudja

Chef de dpt Umbb
M /C UMBB

Président
Examineur

Promotion 2019- 2020

Résumé

L'objectif de ce travail est la synthèse des résines polyesters insaturé isophtaliques utilisées généralement comme revêtement dans divers domaines de la vie tel le bâtiment, l'automobile et la construction navale. Ces résines, relativement onéreuses et anciennes, présentent de bonnes propriétés thermique et mécanique ainsi qu'une bonne résistance aux attaques chimiques. L'ensemble de ces faits, les rendent des bons candidats pour les synthèses industriels ou encore pour le développement de nouvelles résines avec plus de performances.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تخليق راتنجات البوليستر غير المشبعة المتساوية التي تستخدم عمومًا كطلاء في مختلف مجالات الحياة مثل البناء والسيارات وبناء السفن. هذه الراتنجات القديمة باهظة الثمن نسبيًا لها خصائص حرارية وميكانيكية جيدة بالإضافة إلى مقاومة جيدة للهجوم الكيميائي. كل هذه الحقائق تجعلهم مرشحين جيدين للتركيبات الصناعية أو لتطوير راتنجات جديدة ذات أداء أكثر.

Abstract

The objective of this work is the synthesis of iso phthalic unsaturated polyester resins generally used as a coating in various fields of life such as building, automotive and shipbuilding. These relatively expensive and old resins have good thermal and mechanical properties as well as good resistance to chemical attack. All of these facts make them good candidates for industrial syntheses or even for the development of new resins with more performance.

Remerciements

En premier lieu tout notre parfaite gratitude et remerciement à Allah le plus puissant qui nous a donné la volonté et la force nécessaires pour élaborer ce travail.

Nous remercions notre promoteur Mm. Belloul nabila pour avoir bien voulu encadrer notre projet. Pour son aide, ses conseils et ses suggestions.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous souhaitons aussi remercier tous mes enseignants du département de génie des procédés

Nous remercions toutes les personnes parmi nous camarades ou autres qui nous ont aidés de loin réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je tiens à dédier ce travail

A mon grand-père : ammouche louanes

A mon grand-mère : sabri fatma (رحمهم الله)

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien exemplaire et l'amour exceptionnel que vous me portez depuis mon enfance. Vous avez toujours été le meilleur exemple à suivre. J'espère réaliser ce jour un de vos rêves et être digne de votre nom, votre éducation, votre confiance et vos hautes valeurs que vous m'avez inculqué

A ma très chère père et à mon cher mère , en témoignage et en gratitude de leurs dévouements, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconforts moraux, mon instruction et pour me voir atteindre ce but

A mon chère mina et rabiha et zahia: Vous étiez toujours présents pour m'encourager et me soutenir pendant toutes ces années d'étude. Ces quelques lignes ne sauront exprimer tous les sentiments que je vous porte. Je vous souhaite tout la réussite et le plein de bonheur

- *A mes frères et mes sœurs*
- *A mes amis proche et mon binôme*
- *A tout famille AMMOUCHE*
- *A tous les enseignants de l'option polymère*

Lydia

Dédicace

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux,

Le très miséricordieux,

Je dédie ce modeste travail :

—
⊕ *A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et encouragé
durant toutes mes études Je demande à Dieu de les protéger
pour moi.*

—
⊕ *A ma sœur : **Fairouz** et mes frères : **Mohamed** et **Ayoub**.*

—
⊕ *A tous mais **amis** et mes proche : **Lydia**, **Meriem**, **Lamia**.*

—
⊕ *A tous ceux que j'aime et je respect.*

—
⊕ *Tout le groupe de master II, génies des polymères.*

—
⊕ *A ma binôme **Lydia** et sa famille.*

⊕ *A tous les enseignants de l'option polymère*

Fatma Zohra A

Résumé	II
<i>Remerciements</i>	III
<i>Dédicace</i>	IV
Sommaire.....	V
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux	VII
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur les polyesters insaturés.....	3
I.2.1. Processus de formulation	3
I.2.2. Différentes classes de résines UP	4
I.3. Synthèse des pré polymères polyester insaturé	6
I.3.1. Réactions secondaires	7
I.3.2. Déshydratation des glycols	7
I.3.3. Trans estérification.....	8
I.3.4. Réactions d'Ordelt	8
I.3.5. Isomérisation cis-trans	9
I.4. Mécanismes de réticulation.....	9
I.5. Résine polyester insaturé iso phtalique	11
I.6. Propriétés des résines polyesters iso phtaliques.....	14

CHAPITRE II

II.1. Introduction.....	16
II.2. Produits de base	16
II.2.1. glycols :	16
II.2.2. Anhydrides et acides	16
II.2.3. Acétate de Zinc	17
II.2.4. Hydroquinone	17
II.2.5. Peroxyde De méthyl éthyle cétone (PMEC) :.....	18
II.2.6. Octoate de Cobalt	18
II.2.7. Styrène :	19
II.3. Synthèse du polyester insaturé.....	19

SOMMAIRE

II.4. Durcissement de la résine polyester insaturé :	20
II.5. Elaborations des éprouvettes de résines :	20
II.6. Caractérisation	21
II.6.1. Mesure de la réactivité.....	21
II.6.2. Détermination de l'indice acide.....	22
II.6.3. Détermination de la viscosité	22
II.6.4. Analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier	23
II.6.5. Essais de traction :	23
II.6.6. Essai de flexion trois points.....	24
Conclusion générale	25
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure I.1 : Réaction d'obtention d'une résine polyester insaturée entre un anhydride maléique et un diol.

Figure I.2. Anhydrides et diacide couramment utilisés pour la synthèse du pré-polymère polyester insaturé.

Figure I.3. Glycols couramment utilisés pour la synthèse du pré-polymère polyester insaturé.

Figure I.4 : Evolution de la viscosité d'une résine Polyester insaturée au cours de la polymérisation et des mécanismes de gélification.

Figure I.5 : Représentation de la formation d'un micro gel.

Figure I.6 : la réaction deschotten-Bauman.

Figure I.1 : Réacteur de résine.

Figure II.2 : Moule normalisé utilisé pour fabriqué les éprouvettes pour le test de traction et flexion.

Liste des tableaux

Tableau I.1. : Propriétés des résines polyesters.

Tableau II.2. : Caractéristique de l'accélérateur.

Introduction générale

Les polyesters insaturés se situent au deuxième rang des résines thermodurcissables les plus utilisés [1]. La consommation mondiale annuelle de résines polyester insaturées (UP) est d'environ 4500 kilotonnes, soit 20% des résines thermodurcissables, derrière les polyuréthanes (50 %). Les résines UP sont utilisées dans une très large gamme d'applications :

- Sous forme de revêtements (20%) pour la protection UV ou chimique ;
- Sous forme de composites renforcés par des fibres (80%).

Ces résines UP sont utilisées dans 65% des composites confondus, soit 87% des composites à base de thermodurcissable (données en part de marché) [1]. Deux marchés sont majoritaires, à savoir le transport et le bâtiment à hauteur d'un tiers et d'un quart de la consommation totale. Par exemple, dans le domaine du transport ferroviaire, les composites à base de résines UP constituent les cadres de fenêtre des trains, les étagères à bagage, les cadres des sièges ou encore dans le nez du train. Il est donc nécessaire d'ajuster au mieux les propriétés physico-chimiques des composites, afin de répondre au cahier des charges de chaque application.

Pour ce qui est du marché des résines isophthaliques, il prévoit une croissance de 6% en termes de chiffre d'affaires et prévoit de dépasser les deux millions de tonnes vendues d'ici 2024 [2]. Les résines isophthaliques sont synthétisées à partir d'acide isophthalique. Ces derniers, sont plus chères et plus visqueuses que les résines orthophthaliques, elles possèdent une meilleure résistance chimique et à l'hydrolyse. Ces résines sont majoritairement utilisées dans le domaine nautique, du pétrole et gaz, du transport, de la construction et de l'industrie.

Dans un contexte de développement des résines polyesters, l'entreprise nationale des peintures ENAP est l'une des entreprises algériennes qui offre des chances aux universitaires d'avoir une expérience industrielle dans le domaine et d'exploiter leurs connaissances à travers un échange des compétences et de proposition d'idées innovantes.

Malheureusement, suite à la crise sanitaire survenue cette année (2020), les étudiants universitaires n'ont pas pu entreprendre des essais expérimentaux au niveau de

Introduction générale

l'ENAP et mettre en évidence des produits ou des techniques de synthèse susceptibles d'apporter un plus au monde de résines thermodurcissables, c'est pourquoi notre présente étude va se limiter à une présentation théorique divisée en deux parties :

Une étude bibliographique mettant en évidence des définitions des résines polyester insaturés et les méthodes de synthèse ;

Une présentation du réacteur de synthèse ainsi que des techniques de caractérisation des résines.

I.1. Introduction

Les résines UP ont été étudiées à de nombreuses reprises par le passé.

Dans un premier temps, nous commencerons par des définitions sur les résines polyester insaturé suivi de rappels sur la synthèse, et la formation du réseau tridimensionnel lors du durcissement de ces résines. Dans un second temps, nous présenterons quelques modèles de synthèse des résines polyesters isophtaliques.

I.2. Généralités sur les polyesters insaturés

Les polyesters insaturés sont des copolymères, dont la mise en œuvre conduit à des matériaux réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants. Leur synthèse se fait en deux étapes [3] :

- Une polyestérification pour la préparation du prépolymère polyester insaturé ;
- La copolymérisation radicalaire faisant réagir les insaturations de la chaîne polyester et celles du comonomère réactif, solvant du prépolymère, en général, le styrène. Les systèmes réactifs à base de polyester insaturé en contiennent entre 30 et 40% en masse. Ce solvant réactif permet d'ajuster la viscosité et a une grande influence, comme nous le verrons ultérieurement, sur la cinétique de réaction ainsi que sur la morphologie du réseau.

I.2.1. Processus de formulation

Les résines polyester insaturé UP sont obtenues par polycondensation entre un diol (dialcool ou glycol) et un mélange de diacides saturé et insaturé (Figure I.1). Les diacides se présentent le plus souvent sous leurs formes anhydrides [4]. La formulation la plus utilisée est un mélange entre un anhydride ole phtalique (saturé) et un anhydride maléique (insaturé).

Le diacide saturé, a pour but d'espacer les pontages entre les différentes chaînes qui se créaient lors de la copolymérisation grâce aux doubles liaisons des diacides insaturés. Plus il y aura d'acides saturés, plus les points de jonction entre les chaînes seront espacés et, plus la résine sera flexible (meilleure mobilité des chaînes) [4].

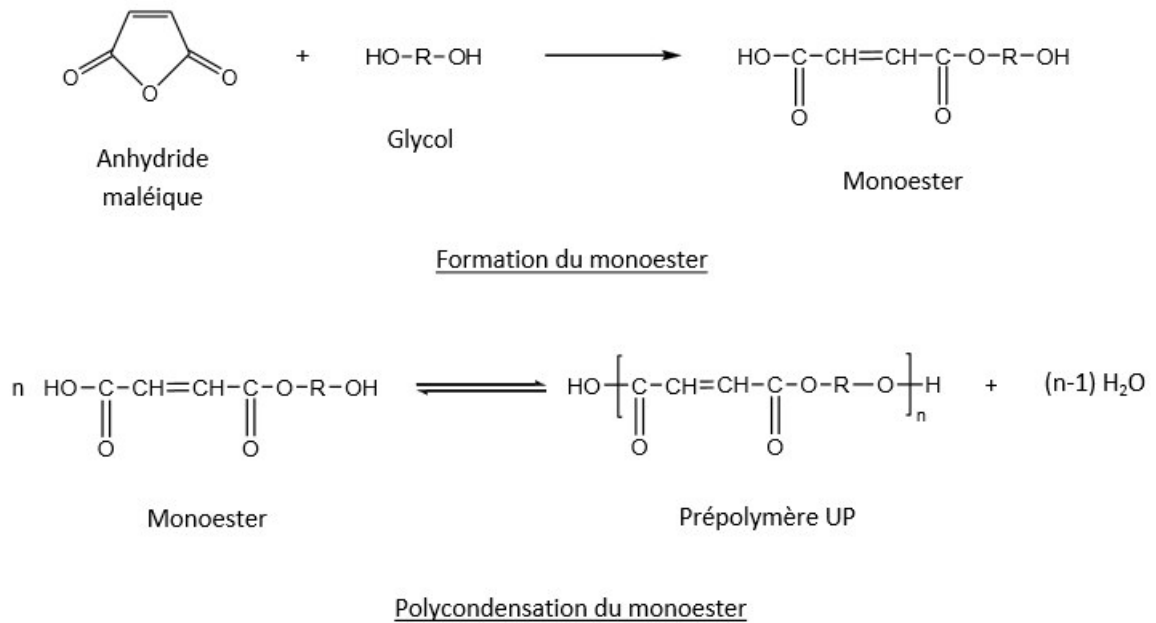


Figure I.1 : Réaction d’obtention d’une résine polyester insaturée entre un anhydride maléique et un diol [4].

I.2.2. Différentes classes de résines UP

Les résines UP peuvent être classées en différentes catégories en fonction de la composition du polyester. Les résines UP pure maléiques, orthophtaliques et isophtaliques font partie des résines polyesters insaturés UPR les plus courantes.

Une résine UP est dite :

- **Pure maléique** si le polyester est synthétisé à partir d’anhydride maléique (ou d’acide maléique ou fumarique) et d’un ou plusieurs glycols.
- **Orthophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d’un mélange d’anhydride maléique et d’anhydride orthophtalique (ou des diacides correspondants), ainsi que d’un ou plusieurs glycols.
- **Isophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d’un mélange d’anhydride maléique (ou des diacides correspondants) et d’acide isophtalique, ainsi que d’un ou plusieurs glycols.

L’anhydride maléique, l’anhydride orthophtalique et l’acide isophtalique, couramment utilisés pour synthétiser ces différents types de résines UP, sont représentés en figure I.2. Le propylène glycol, l’éthylène glycol, le néopentyle glycol, le diéthylène glycol

et le dipropylène glycol font partie des glycols les plus utilisés [5]. Quelques-uns de ces glycols sont représentés en Figure I.3.

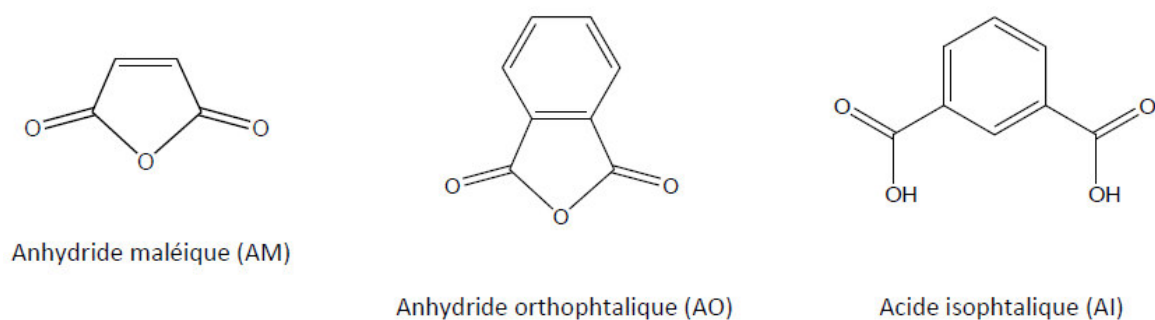


Figure I.2. Anhydrides et diacide couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.

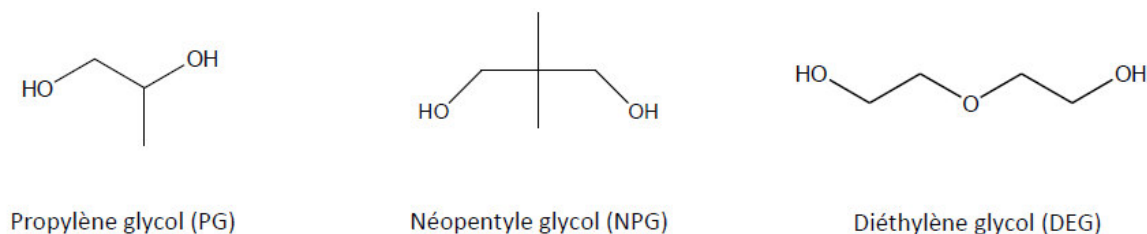


Figure I.3. Glycols couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.

La copolymérisation radicalaire du monomère (Styrène) avec les doubles liaisons du prépolymère est déclenchée à l'aide d'un système catalytique (initiateur, inhibiteur et accélérateur). Les chaînes polyester vont alors se lier entre elles par le biais de petites chaînes de Styrène, de 3 à 5 motifs en moyenne, afin de créer un réseau tridimensionnel. C'est ce que l'on appelle la réticulation.

L'initiateur est un peroxyde organique ($R-O-O-R'$), qui par décomposition chimique va former deux radicaux libres : $R-O^*$ et $^*O-R'$. Le radical libre $R-O^*$, possédant un électron libre, va chercher à se stabiliser en cassant les doubles liaisons du polymère ou du Styrène afin de ne former qu'une seule liaison stable. L'électron résultant de la double liaison cassée va à son tour chercher à se stabiliser en sectionnant une autre double liaison et ainsi de suite. L'initiateur permet donc d'amener la molécule de Polyester à un niveau

énergétique assez fort pour que la copolymérisation puisse être possible (réaction en chaîne) [4].

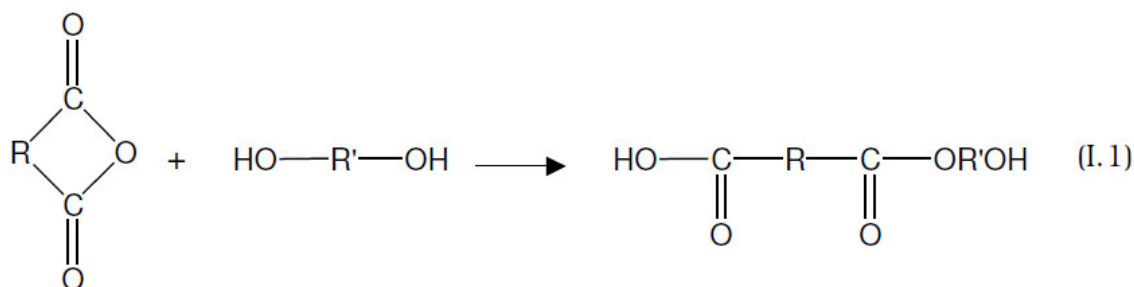
Les anhydrides et diacides saturés, ainsi que les glycols de masses molaires élevées (éventuellement linéaires) comme le diéthylène glycol, augmentent la masse molaire entre les doubles liaisons C=C du polyester et sont par conséquent des allongeurs de chaînes du réseau UPR au même titre que le styrène. La présence d'allongeurs de chaînes sur le polyester insaturé entraîne une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du réseau via une diminution de sa densité de réticulation [6]. Une augmentation du taux de styrène peut cependant entraîner une augmentation de la T_g du réseau, lorsque l'influence de la composition est plus importante que celle de la densité de réticulation sur cette propriété [7].

A titre d'exemple, les réseaux purs maléiques AM/PG font partie des réseaux UPR les plus densément réticulés (T_g élevée), alors que les réseaux orthophtaliques AM/AO/DEG font partie des réseaux polyester les plus faiblement réticulés (si les quantités d'allongeurs de chaînes anhydride orthophtalique et diéthylène glycol sont importantes, leur T_g peut être relativement faible).

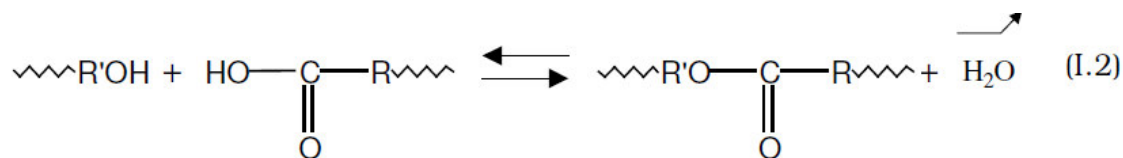
Différents réseaux UPR peuvent être comparés en termes de densité de réticulation via leur rapport molaire d'insaturations (rI). A titre d'exemple, une résine pure maléique AM/PG possède un rapport molaire d'insaturations de 0,8 à 35% de styrène et de 2,3 à 60% de styrène.

I.3. Synthèse des prépolymères polyester insaturé

La préparation du polycondensat se fait en deux étapes. Elle débute par la synthèse de monoester qui intervient entre 60 et 130°C, par addition de glycols sur les anhydrides de diacide :



Les composés acide-alcool ainsi formés s'estérifient ensuite suivant une réaction réversible (I.2) : cet équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau produite.



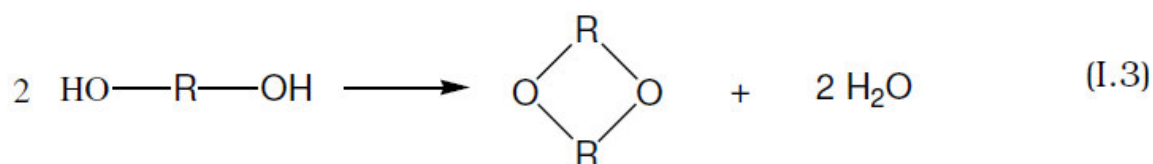
L'élimination de l'eau du milieu réactionnel se fait soit par distillation sous pression normale, soit par application du vide, soit encore par l'introduction puis la distillation d'un solvant qui forme un azéotrope avec l'eau. Elle s'accompagne généralement d'un départ de glycol (azéotrope), qui modifie la stœchiométrie initiale de la réaction et entraîne des difficultés techniques pour contrôler la masse molaire et la nature des fins de chaînes des prépolymères [3].

I.3.1. Réactions secondaires

La réaction de polyestérification s'accompagne de diverses réactions secondaires. Parmi les réactions secondaires indésirables, citons l'élimination du milieu réactionnel d'une partie des glycols du fait de leur déshydratation (transformation en éther cyclique) ou de leur départ par distillation azéotropique avec l'eau, la modification de la répartition des masses molaires et de la fonctionnalité des polycondensats due aux réactions de transestérification et aux réactions d'Ordelt. Néanmoins, une autre réaction, cette fois fort utile, peut se produire au cours de la polycondensation pour une formulation où le réactif insaturé utilisé est de l'anhydride (ou acide) maléique : l'isomérisation des motifs maléique en fumarique.

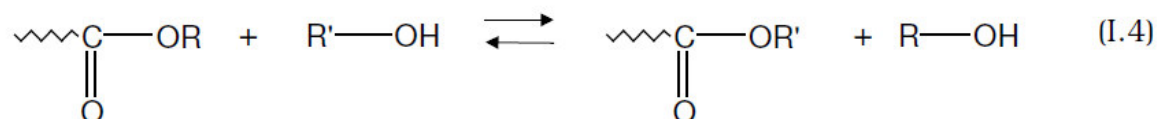
I.3.2. Déshydratation des glycols

La déshydratation des glycols (I.3) est gênante car elle provoque l'élimination d'une partie des glycols, ce qui modifie la stœchiométrie initiale, et elle conduit à la formation de produits de type éther cyclique.



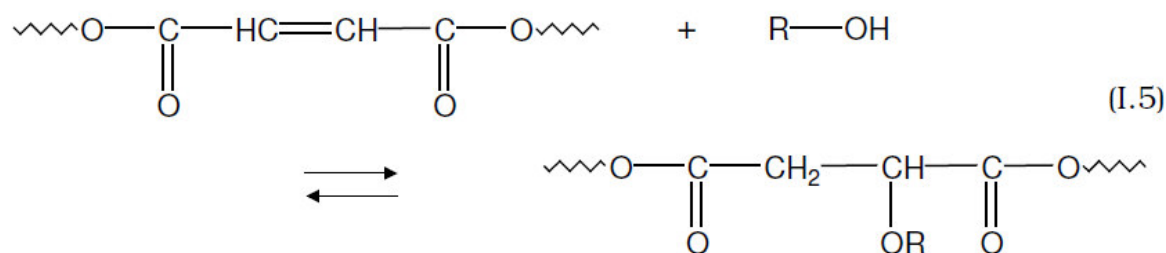
I.3.3. Transestérification

Les réactions de transestérification (I.4) interviennent essentiellement en fin de polycondensation ; la courbe de distribution des masses molaires du prépolymère s'élargit (formation de molécules de hautes et basses masses molaires), et la formation de prépolymères de très hautes masses molaires est limitée.



I.3.4. Réactions d'Ordelt

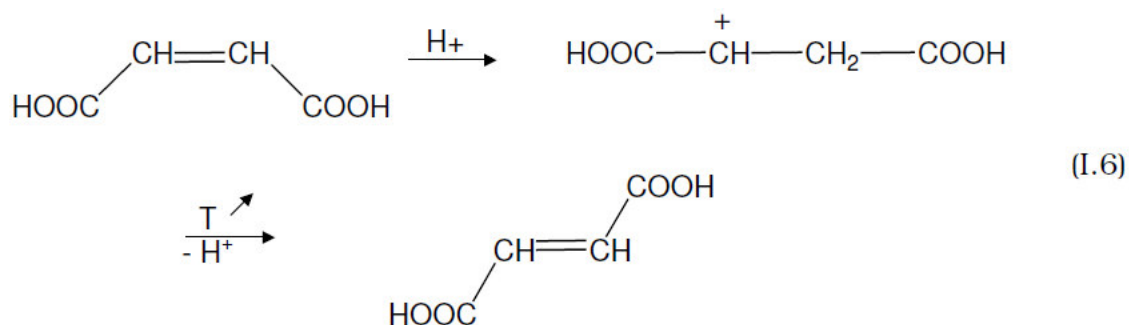
L'addition des hydroxyles sur les doubles liaisons (I.5), supprime ces dernières et confère aux prépolymères des structures branchées, dont les ramifications de longueur indéterminée peuvent porter à leurs extrémités des fonctions hydroxyle ou carboxyle :



Ces réactions favorisées par des températures élevées, sont catalysées par les acides ; elles dépendent donc essentiellement de la concentration des réactifs, diol et diacide, et de la force de l'acide ; aussi ces réactions sont inévitables lorsque des acides relativement forts, comme l'acide maléïque ou fumarique, sont utilisés. Leur mécanisme est probablement de type cationique [8]. Ces réactions sont doublement gênantes. Elles perturbent la préparation des prépolymères : modification de la stœchiométrie initiale et formation de molécules de masse molaire importante qui sont polyfonctionnelles et qui peuvent être à l'origine de gélification prématurée dans les réacteurs. Le taux de saturation des doubles liaisons peut atteindre 10 à 20 % dans certains cas, et peut entraîner une modification des propriétés mécaniques des produits finaux (essentiellement à cause de la consommation des doubles liaisons qui pourront réagir avec le styrène, ce qui entraîne des défauts de réticulation).

I.3.5. Isomérisation cis-trans

La réaction d'isomérisation de la configuration cis des doubles liaisons (maléïque) en une configuration trans (fumarique) (I.6) se déclenche à une température supérieure à 160°C. Le taux d'isomérisation dépend de la nature des réactifs (diols, diacides, et/ou anhydrides autres que le maléïque). Des catalyseurs d'isomérisation (amine cycloaliphatique, ...) sont donc parfois employés, par exemple lors de l'utilisation de diols lourds stériquement encombrés, ou de glycols très réactifs à terminaisons hydroxyle primaire ; la polycondensation est alors terminée avant que l'isomérisation soit complète.



Cette réaction est fondamentale pour obtenir une optimisation des propriétés du matériau final, car elle conditionne la copolymérisation avec le monomère ; les doubles liaisons fumariques étant beaucoup plus réactives que les maléïques. En pratique, un compromis doit être réalisé entre le taux d'isomérisation et le taux de saturation ; les réactions d'isomérisation nécessitent un maintien prolongé à haute température ce qui favorise les réactions d'Ordelt. Le prépolymère polyester est donc mis en solution dans un monomère réactif qui est généralement le styrène. Les résines polyester insaturé en contiennent entre 30 et 40 % en masse. Le taux de styrène est un moyen d'ajuster la viscosité de la résine mais il détermine aussi la cinétique de réaction et la morphologie du matériau.

I.4. Mécanismes de réticulation

Lors du processus de réticulation (Figure I.4), des liaisons chimiques vont se créer entre le prépolymère (Polyester insaturé condensé) et le monomère (Styrène). Ces liaisons chimiques se présentent sous trois formes : Styrène-Styrène, Styrène-Polyester et Polyester-Polyester [4].

La réaction débute par un stade d'**induction**, les radicaux libres vont se lier par réactions intermoléculaires avec l'un des constituants. Le réseau tridimensionnel commence alors à se créer. Cependant, les radicaux libres d'une chaîne en croissance peuvent aussi réagir avec une double liaison de sa propre molécule. On parle alors de réactions intramoléculaires (réactions plus fortes). Ces réactions vont alors former des amas de chaînes créant ainsi des particules sphériques que l'on nomme microgels (**étape de Formation de microgels**, voir Figure I.5). Cette étape est associée à une augmentation de la densité de réticulation et à une faible augmentation de la viscosité.

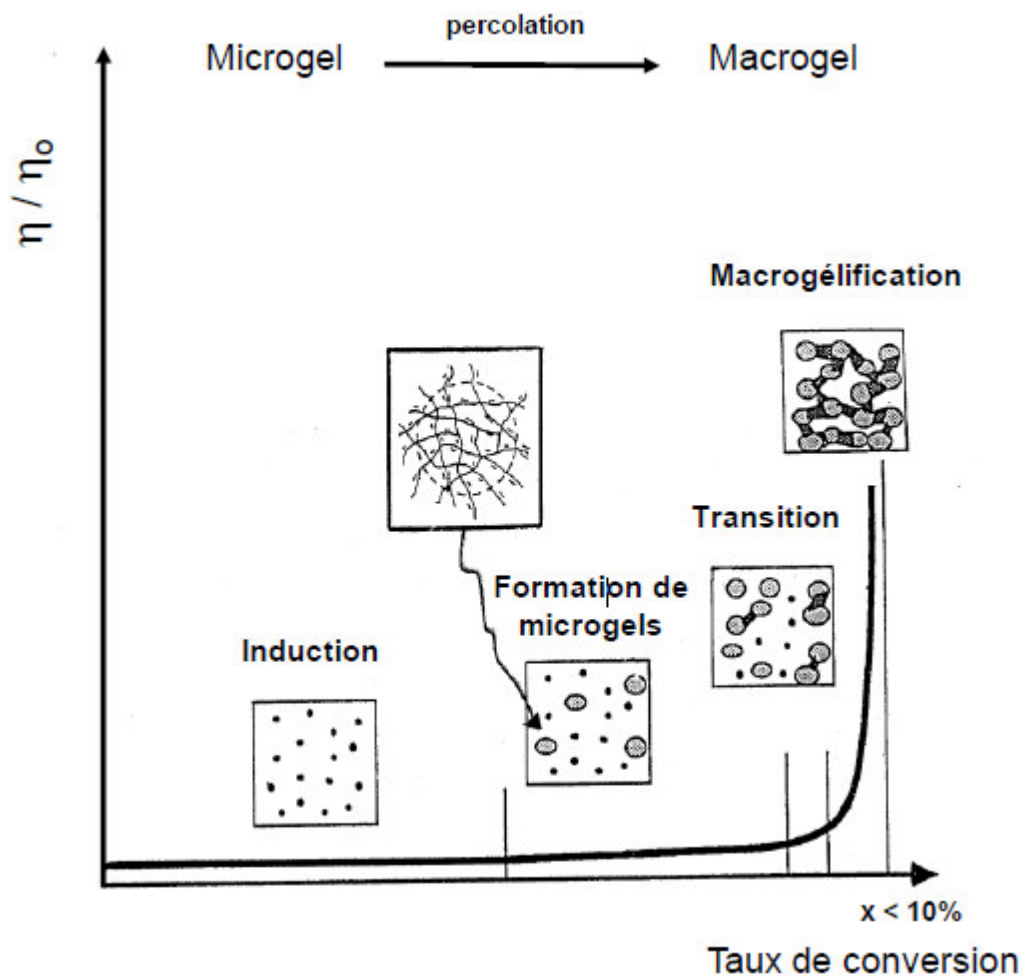


Figure I.4 : Evolution de la viscosité d'une résine Polyester insaturée au cours de la polymérisation et des mécanismes de gélification [4].

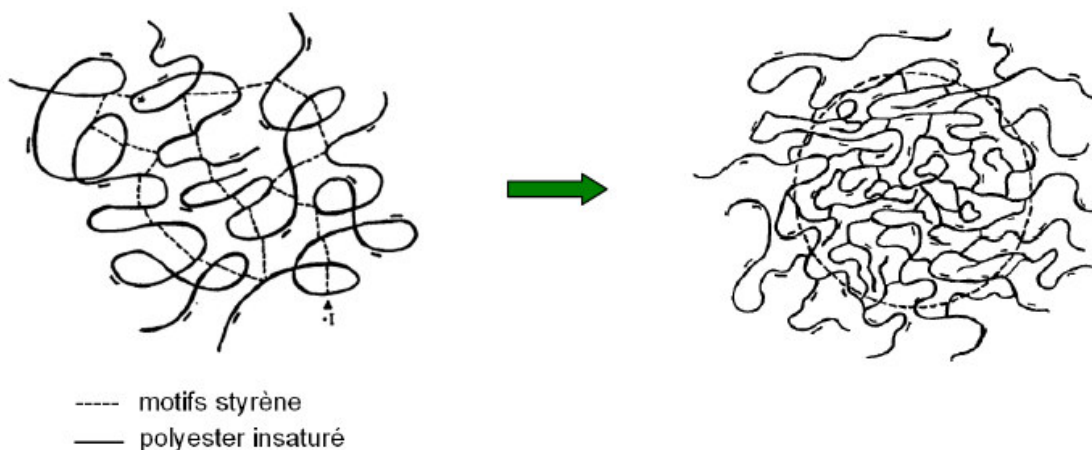


Figure I.5 : Représentation de la formation d'un microgel.

La concentration en microgels devenant de plus en plus importante, va mettre en compétition les deux types de réactions, inter/intramoléculaires, jusqu'à formation de ponts entre les microgels (**étape de Transition**). Ces réactions sont nommées inter-particulaires et vont participer fortement à l'élaboration du réseau macro. Le nombre de réactions inter-particulaires ne va cesser d'augmenter jusqu'à ce qu'il prenne le dessus par rapport à la formation de nouveaux microgels. C'est la **macrogélification**. La viscosité va alors fortement augmenter jusqu'à la réticulation de la résine. Une fois que la résine Polyester insaturé a réticulé à température ambiante, il y a toujours présence de doubles liaisons et de chaînes dont les extrémités sont encore susceptibles de réagir. La réticulation n'est donc pas totale et continue d'agir mais à vitesse très lente. Il est alors possible d'accélérer ce phénomène en exerçant une post-cuisson. Le fait de conditionner la résine polyester insaturée à une température plus élevée que l'ambiante, va entraîner une homogénéisation du réseau entre les microgels par une reprise de réticulation [4].

I.5. Résine polyester insaturé isophtalique

Comme il a été mentionné au part avant, les résines polyester isophtaliques sont classiquement synthétisées à partir d'acide isophtalique selon une réaction de transésterification.

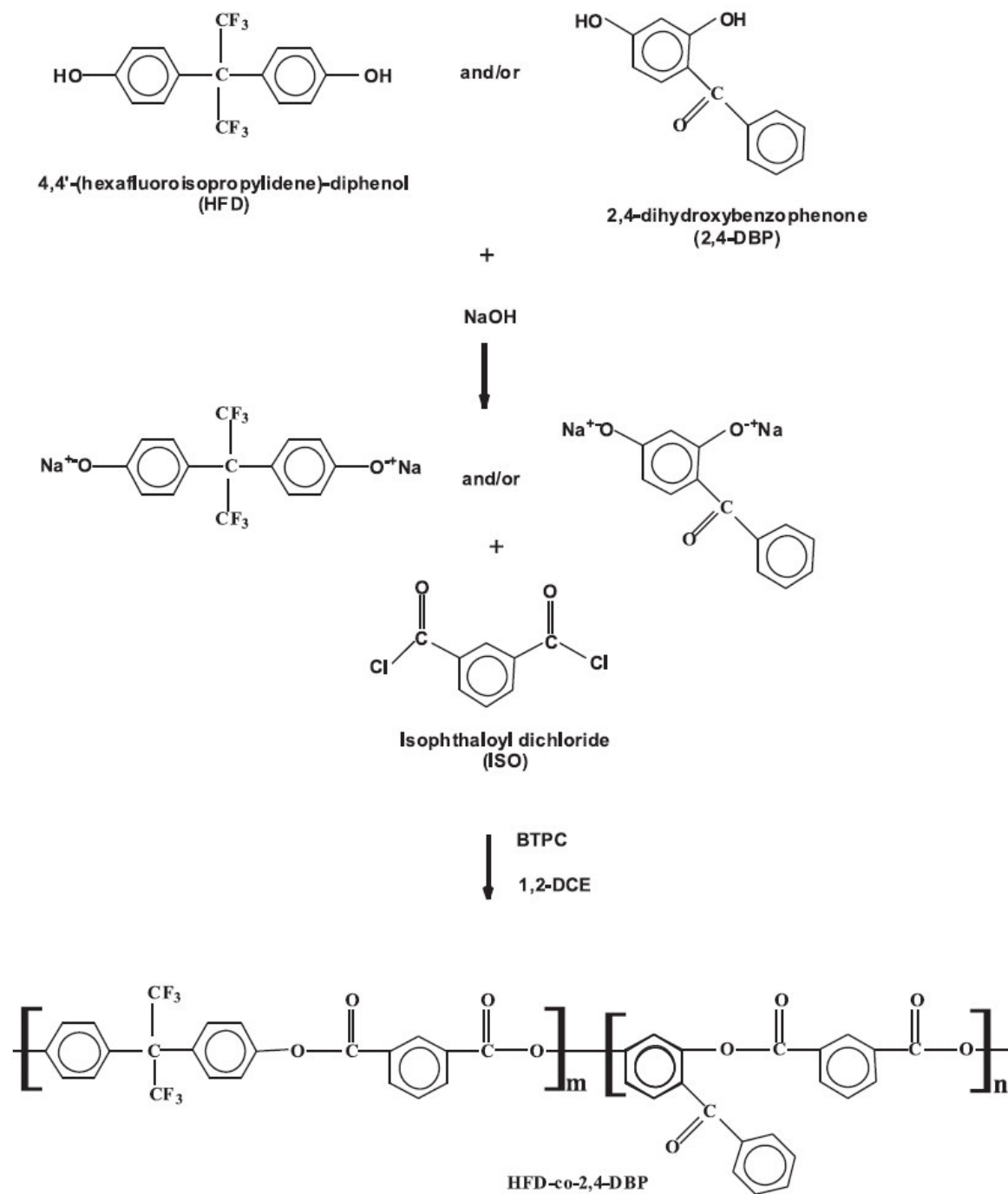
James F et al [9] ont rapporté que dans la préparation de résines polyester insaturées à partir d'anhydride phtalique, anhydride maléique et propylène glycol, il y a peu de problème à réaliser une réaction de polycondensation (polyestérification-condensation) avec tous les réactifs présents simultanément dans le réacteur. Cette procédure, dans

laquelle tous les réactifs sont chargés simultanément et réagissent simultanément, est communément appelée méthode en une étape.

Il a été observé que lorsque l'acide isophthalique est utilisé à la place de l'anhydride phthalique dans la méthode de synthèse par une seule étape, la procédure n'est pas aussi efficace pour produire des résines de couleur et de vieillissements optimaux une fois le matériau plastique est fini. Alors une procédure en deux étapes était utilisée. Dans la première étape, l'acide isophthalique est polycondensé avec tout le glycol jusqu'à ce que la réaction ait un indice d'acide nul. En ce moment, l'acide insaturé, tel que l'anhydride maléique, est ajouté au réacteur et la réaction de polycondensation continue jusqu'à ce que l'indice d'acide désiré soit atteint, ainsi la résine polyester isophthalique est obtenue. Cette méthode en deux étapes produit des résines avec de meilleures propriétés mais prend deux à trois fois plus temps à la réaliser par rapport à la méthode en une seule étape.

Plus récemment, des résines polyester isophthaliques aromatique ont été synthétisées à partir de monomères autre que l'acide isophthalique suite à leur stabilité thermique et leur grande résistance au solvant ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques, et ils trouvent une large application dans l'aviation fabrication de pièces détachées, industrie électronique et production de pièces automobiles cependant, la plupart des polyesters aromatiques sont difficiles à traiter en raison de leur température de transition vitreuse ou de fusion couplée à leur insolubilité dans les solvants organiques. Afin d'améliorer la transformabilité des polyesters aromatiques plusieurs approches ont été adoptées telles que l'introduction d'unités flexibles dans la chaîne principale ou remplacement des monomères aromatiques conventionnels par des monomères contenant des groupes pendants volumineux [10].

MIRIAM C. et al [10]. Ont synthétisé des polyesters aromatiques poly (hexafluoroisopropylidène) isophthalate (HFD / ISO), poly-(2,4-benzophénone) isophthalate (2,4-DBP / ISO) et copolyesters poly (hexafluoroisopro-l'isophthalate de pilydène-co-2,4-benzophénone) (HFD / ISO-co-2,4 DBP / ISO) à partir des monomères 2,4-dihydroxybenzophénone (2,4-DBP), 4,4 - (hexafluoroisopropylidène) - diphenol (HFD), dichlorure d'isophthaloyle (ISO), benzyltriphenylphosphonium chlorure (BTPC) et hydroxyde de sodium. Les solvants utilisés étaient le méthanol et le 1,2-dichloroéthane (1,2DCE). Ces polyesters et copolyesters aromatiques ont été synthétisés par polycondensation interfaciale utilisant une réaction de Schotten-Bauman [11] pour les chlorures d'acides à basse température. Un schéma de la réaction est donné sur la figure I.6.



Les valeurs des propriétés mécaniques physiques et dynamiques des copolyesters se situent entre ceux des homopolymères et dépendaient des quantités de comonomères 2,4-DBP / ISO et HFD / ISO présentes dans le copolyester. Mesures WADX et thermique les propriétés de ces polyesters et copolyesters aromatiques indiquent qu'ils étaient amorphes polymères avec des valeurs de Tg comprises entre 125 et 182 C. La présence de groupes – CF₃ de HFD / ISO a augmenté la stabilité thermique du copolymère. L'apparition des valeurs Td pour ces homopolyesters et copolyesters était également au-dessus de 428 C, et

ils ont montré une stabilité, avec des pertes de poids inférieures à 40% en poids à 500 C. Ces résultats les identifient comme étant d'ingénierie polymères à haute résistance aux températures.

I.6. Propriétés des résines polyesters isophtaliques

Les matrices polyesters sont largement utilisées dans les applications composites. Les propriétés des résines polyesters sont résumées dans le tableau I.1 ci-dessous [12]

Tableau I.1 : Propriétés des résines polyester

AVANTAGES	INCONVENIENTS
Bon accrochage sur la fibre de verre	Retrait important (6 à 7% en volume)
Facilité de mise en œuvre	Inflammable
Assez bonne tenue chimique	Durée de conservation limitée
Prix faible	Temps de travail limité

Le tableau I.2 résume les différences qu'il y a entre les résines polyesters orthophtaliques et isophtaliques.

Tableau I.2 : Différences entre résine polyester orthophtalique et résine polyester isophtalique

	RÉSINE POLYESTER ORTHOPHTALIQUE	RÉSINE POLYESTER ISOPHTALIQUE
Tenue en température	80 – 90°C	110 – 120°C
Propriétés mécaniques	Moyennes	Elevées

Résistance à l'hydrolyse	Faible	Elevée
Coût	Plus Modéré	chère
Applications	Pièces de qualité standard, grande diffusion.	Moule, pièces techniques, bateaux, carrosserie.

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

II.1. Introduction

L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce travail est la synthèse de résines polyester insaturés isophtaliques par poly estérification.

A cet effet, ce chapitre sera consacré à la présentation théorique des différents produits utilisés pour la réalisation de cette étude ainsi qu'aux conditions de synthèse des différentes résines polyester et leurs techniques de caractérisation.

II.2. Produits de base

Nous citons dans ce qui suit quelques produits qui peuvent être, théoriquement, introduit dans la synthèse des résines polyesters isophtaliques et qui sont disponibles au niveau de l'entreprise nationale des peintures (ENAP) de LAKHDARIA-BOUIRA. Malheureusement et suite à la pandémie COVID 19, nous n'avions pas eu la chance de faire l'étude expérimentale à partir de laquelle le protocole de synthèse aurait pu avoir un aspect plus clair.

II.2.1. Glycols

Il existe une large gamme de glycols exploitable dans les synthèses des résines polyesters et le choix de ces glycols est basé sur la disponibilité et les propriétés du produit polyester obtenu en termes de viscosité, de résistance aux UVs et aux attaques chimiques, propriétés mécaniques...etc. nous pouvons citer ceux qui sont disponible au niveau de l'ENAP de Lakhdaria, Algérie.

- **Mono Ethylène Glycol (MEG)**

Sous sa forme pure, c'est un liquide inodore, incolore et sirop, à gout sucré il est produit à partir de l'éthylène, via l'oxyde d'éthylène intermédiaire. L'oxyde d'éthylène réagit avec de l'eau pour produire de l'éthylène glycol solen l'équation chimique :



CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

- **Mono Propylène Glycol (MPG)**

Également appelé propane 1,2 diol, c'est un liquide clair, incolore et visqueux avec une odeur caractéristique. Sa formule chimique est $C_3H_8O_2$. Il est soluble dans l'eau et à des hygroscoPIques. Il est largement utilisé dans l'industrie car il présente une faible toxicité.

II.2.2. Anhydrides et acides

Les anhydrides d'acide les plus utilisés dans la synthèse des résines polyesters sont présentés ci-après :

- **Anhydride Maléique**

De formule $C_3H_2O_2$, il se présente sous forme de cristaux transparent. Il possède plusieurs propriétés chimiques remarquables. Il est utilisé pour obtenir l'acide maléique par hydratation. En utilisent à la place de l'eau un alcool, un ester.

- **Acide isophtalique**

L'acide isophtalique ou l'acide benzène-1,3-dicarboxylique, est un acide dicarboxylique aromatique de formule $C_6H_4(COOH)_2$. C'est un isomère de l'acide téréphtalique et de l'acide phtalique.

II.2.3. Acétate de Zinc

De formule $C_4H_6O_4Zn$, il se trouve sous forme solide cristallisé, blanc, à faible odeur acétique. C'est un catalyseur de trans-estérification.

II.2.4. Hydroquinone

L'hydroquinone, aussi appelée benzène-1,4-diol, est un composé organique aromatique apparenté au phénol de formule suivante $C_6H_4(OH)_2$ et qui se présente sous une poudre solide dans les conditions normales de température et de pression. C'est inhibiteur de réaction de polymérisation.

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

II.2.5. Peroxyde De méthyléthylcétone (PMEC)

Cet amorceur de réaction de réticulation, est une solution de peroxyde, nommée PEMEC 50 ; une solution à 50% par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif (tableau II.1).

Tableau II.1 : Caractéristiques du catalyseur PEMEC 50.

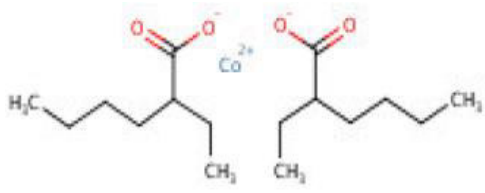
Caractéristiques du catalyseur	
Formule	C ₈ H ₁₈ O ₆
Densité à 20 °C	≈ 1,14 g/cm ³
Masse moléculaire	210,22 g/mol
Oxygène actif	9,0 - 9,2 (% massique)
Température de stockage	25°C max
Couleur	Claire
Stockage	6 mois

II.2.6. Octoate de Cobalt

Le durcissement des résines nécessite l'adjonction d'une solution d'accélérateur octoate de cobalt, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.2,

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'accélérateur.

Caractéristiques de l'octoate de cobalt	
Formule brute	$C_{16}H_{30}CoO_4$
Formule semi-développée	
Poids moléculaire	345,34 g/mol
Densité	1,013 à 25 °C

II.2.7. Styrène

De formule chimique C_8H_8 , Le styrène est un composé benzénique sous forme d'un incolore facilement évaporé avec une forte odeur. Il est utilisé premièrement, entant qu'unsolvant organique puis deuxièmement, comme agent de réticulation.

II.3. Synthèse du polyester insaturé

Dans cette étude, la procédure de synthèse de la résine polyester insaturé isophtalique sera réalisée en deux étapes selon les recommandations de l'industriels combinée aux travaux de James F et al [9]. Cette partie n'a pas pu voir le jour.

Le montage qui sera utilisé pour la synthèse de la résine polyester insaturé sera similaire à celui présenté par la figure I.1. Globalement le montage contiendra un réacteur en verre, un condensateur à bille suivi d'un deuxième condensateur (condensation azéotropique), agitateur, thermomètre, chauffe ballon et source de gaz inerte.



Figure II-1 : Réacteur de résine [12]

II.4. Durcissement de la résine polyester insaturé

En principe, le durcissement des résines synthétisées nécessite l'adjonction d'une solution d'accélérateur octoate de cobalt et de l'amorceur de la réaction de réticulation, PMECC, entre les insaturations des prépolymères polyester et celles du styrène.

Généralement, les taux à considérer pour la réaction de réticulation, sont de 1% pour le PMECC et 0,5% pour l'accélérateur Octoate de Cobalt.

II.5. Elaborations des éprouvettes de résines

L'élaboration des éprouvettes de résine se fait à température ambiante en introduisant dans la résine 1% de PMECC et 0,5% de cobalt comme indiqué ci-haut. La transformation de la résine sera effectuée par coulée dans des moules en silicone conçus selon les dimensions requises par les normes ISO 527 pour la traction (figure II.1), NF T 51-001 pour la flexion, et entre

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

deux plaques pour l'élaboration des films. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les éprouvettes seront démoulées et subiront par la suite une post-cuisson à 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [13] qui a confirmé que l'utilisation d'un tel conditionnement permet d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré à l'échelle industriel.



Figure II.1 : Moule normalisé utilisé pour fabriquer les éprouvettes pour le test de traction et flexion.

II.6. Caractérisation

II.6.1. Mesure de la réactivité

La mesure de la réactivité de la résine est nécessaire pour déterminer la palette de temps de gel ; ce qui par la suite nous permet de limiter le temps de moulage. Les essais de réactivité sont réalisés selon la norme ISO 2535. La procédure consiste à immerger un thermomètre dans un bécher contenant 50 g de résine catalysée à température ambiante. Le chronomètre est lancé immédiatement après ajout du catalyseur. Cette méthode permet de tracer les courbes de

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

réactivité : température en fonction du temps et déterminer le temps de gélification et pic exothermique. Il faut nécessairement recouvrir le thermomètre d'une cire de démoulage afin de le retirer facilement après durcissement de la résine.

II.6.2. Détermination de l'indice acide

L'indice acide correspond à la neutralisation de tous les groupements terminaux carboxyles ainsi que des acides libres et des anhydrides libres contenus dans la résine polyester.

La méthode de détermination de l'indice d'acide consiste à peser entre 1,5 à 2,5g de résine polyester dans un bécher de 50ml, diluer avec un mélange de toluène/alcool puis ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaline (indicateur coloré) et mettre sous agitation. Par la suite un titrage est réalisé avec du KOH de 0,5N jusqu'à un virage rose violet.

L'équation utilisée pour le calcul de l'indice acide est la suivante :

$$I_a = \frac{N_{KOH} * M_{KOH} * V_{KOH}}{M_{Extrait\ se} * M_{Masse\ de\ la\ résine}}$$

II.6.3. Détermination de la viscosité

Le viscosimètre utilisé pour déterminer la viscosité des résines est généralement de marque Brookfield modèle DV-III muni de broches de type LV avec bâti de protection qui se fixent au-dessous de la tête du viscosimètre 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 sur un écran.

Le principe de fonctionnement du viscosimètre est un mouvement de rotation d'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.

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

Pour la procédure de l'essai, la broche 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 l'impression des bulles d'air sous le disque de la broche, ensuite, on la fixe sur la tête. Le test sera effectué à l'air libre, donc à température ambiante (25°C). Puis, avant de lancer le test, on fera entrer le code de la broche ainsi que la vitesse de rotation fixée à 50 tours par minute suivant la norme ISO 2535, de manière à avoir un torque suffisant ($\geq 10\%$) pour l'obtention des viscosités avec une erreur acceptable. En fait, les bonnes valeurs de la viscosité sont obtenues par un compromis entre la vitesse de rotation et le torque. Des vitesses importantes peuvent bien améliorer le torque, mais elles engendrent d'importantes erreurs sur la valeur de la viscosité qu'il faudra calculer. Les valeurs de la viscosité sont données en centpoises, le couple en % et la température en °C.

II.6.4. Analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier

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

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

Les échantillons du polyester seront utilisés sous forme de films en mode ATR. Les différents spectres seront obtenus en absorption avec une résolution de 8 cm⁻¹.

II.6.5. Essais de traction

Les essais de traction seront effectués sur une machine Zwick / Z010. 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.

Les éprouvettes de traction seront testées avec une vitesse de 2mm/min. les dimensions des éprouvettes ont été mesurées avant l'essai et introduites dans le programme de

CHAPITRE II Matériaux et techniques de caractérisations expérimentales

mise en marche. Le logiciel de commande de la machine permet d'accéder directement au module de Young, à la contrainte et à la déformation.

II.6.6. Essai de flexion trois points

L'essai de flexion seront effectué sur une machine Zwick/Roell Z2.5, mais le principe est le même, seulement le dispositif de l'essai change. La distance entre les appuis sera fixée à 16.

Il faut noter que les méthodes de caractérisation mentionnées ci avant peuvent être renforcées par d'autre tests chimiques ou mécaniques ou encore thermiques ou optiques afin d'avoir une meilleure appréciation de la nature chimique du produit de synthèse ainsi que de ses propriétés.

Conclusion générale

L'objectif de cette modeste étude est la synthèse d'une résine polyester insaturé isophtalique pour une application en tant que revêtement polymérique. Cette étude devait être réalisée au niveau de l'entreprise Algérienne des peintures ENAP de LAKHDARIA, chose non acquise.

C'est pourquoi ce manuscrit s'est limité à une description théorique, basé sur des définitions et sur quelques méthodes de synthèse des résines polyester, permettant de comprendre le sujet.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée à une présentation de quelques produits disponibles pour la réalisation de la synthèse et cela, sans trop détailler le protocole expérimental car les conditions de synthèse auraient pu être déterminées au fur et à mesure de l'avancement de la synthèse et la caractérisation des produits obtenus.

Ce travail peut être développé dans le futur d'une manière plus élaborée en introduisant des techniques de synthèse plus récentes et en variant la matière première et les produits de synthèse

Références bibliographiques

- [1] Thermosets and Composites - 2nd Edition, sur www.elsevier.com.
- [2] Unsaturated Polyester Resin Market Size UPR Industry Report 2024.
- [3] ADAMI J., Etudes rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM », Thèse de doctorat, Ecole doctorale : Matériaux de Lyon, 2004.
- [4] Yang Y.S., Pascault J.P. Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997(A), vol. 64, p. 133-145
- [5] Yoann Lamy. Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC. Autre. INSA de Lyon, 2012.
- [8] PIRAS A., Etude par résonance magnétique nucléaire haute résolution en solution de la structure des polyesters insaturés, Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1988, 176p.
- [9] James F. Mayer, Hinsdale, and William E., Preparation of unsaturated polyesters, Standard Gil Company, Chicago, 1964, Ser. No. 407,207
- [10] Miriam C. Cardaña-Vazquez, Synthesis and Characterization of Isophthalic Polyesters and Copolyesters based on 2,4-Dihydroxybenzophenone and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphenol, *Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 No. 130*,
- [11] Ghosal, K., Freeman, B.D., Chern, R.T., Alvarez, J.C., de la Campa, J.G., Lozano, A.E. and de Abajo, J.. Gas Separation Properties of Aromatic Polyamides with Sulfone Groups, *Polymer*, **36**, 1995, 793–800.
- [12] Dossier pédagogique - Les matériaux composites, ANFA / Édition 2014

Références bibliographiques

[13] MATASSIA Samer Souheib, DAHMANE Ali, Synthèse de la résine à base de polyester insaturé à partir du PET recyclé, Mémoire de Master , Génie des procédés industriels, Laboratoire LRME, Université de Boumerdès, 2017.

[14] Perrot Y., Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites, thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud. Nov. 2006