



**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POULAIRE MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE 20 AOUT 1955 SKIKDA
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PETROCHIMIE**

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Pétrochimie Et Procèdes Des Polymères

Thème :

***Synthèse et caractérisation de résine polyester
et fibre de verre***

Soutenu : le /07/2023.

Présentés par :

Mr. Khennouche Ahmed

Mr. Djemaoun Abdenour

Encadrée par :

Mme Tabet Habiba

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à M.HABIBA TABET, de nous avoir encadré dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail.

Un gros merci également à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moral que financier et pour leurs sacrifices.

Nous tenons également à remercier tous le staff administratif et pédagogique de la Faculté de Pétrochimie SKIKDA, nos amis et tous les étudiants du Master d'étude fondamentales.

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

A nos chers parents, source de vie d'amour et d'affection.

A nos frères et sœurs, source de joie et de bonheur.

A notre famille, source d'espoir et de motivation.

A nos amis, qui ont toujours encouragés.

Et à vous cher lecteurs.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste du tableau

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralité sur les matériaux composites

I.1. Historique.....3

I. 2. Définition des matériaux composites.....3

I.3. Caractéristiques générales des matériaux composites.....4

I.4. Classification des matériaux composites.....5

I.4.1. Classification des matériaux composites suivant la forme des constituants6

I.4.1.1 Composites à fibres6

I.4.1.2 Composites à particules6

I.4.1.3 Composites structuraux7

I.4.2. Classification des matériaux composites suivant la nature des constituants8

I.5. Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites8

I. 6. Constituants des matériaux composites9

I. 6. 1. La matrice9

I. 6. 2. Renforts :11

I. 6. 3. charges.....12

I.7. Propriétés des matériaux composites13

I.8. Procédés de fabrication des matériaux composites13

I.8.1. Les technologies de mise en œuvre13

I.8.1.1. Moulage au contact:	13
I.8.1.2. Moulage par projection simultané	15
I.8.2. Les technologies dites en moule fermé :	16
I.8.2.1. Moulage sous vide	16
I.8.2.2. Enroulement filamentaire	17
I.8.2. 3. Moulage par injection basse pression de résine - RTM	17
I.8.2.4. Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression	18
I.8.2.5. Moulage par compression de mat preimprégné - SMC.....	19
I.8.2.6.Moulage par injection de compound BMC.....	20
I.9. Domaines d'application	21
I.10. Avantages et inconvénients des composites.....	25

Chapitre II : La résine polyester insaturé

II.1. Historique.....	26
II.2. Définition de la résinespolyesters insaturé	27
II.3. Modes des synthèses des polymères.....	27
II.3.1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes).....	27
II.3.2. Polymérisation en chaine	28
II.3.2.1. Polymérisation radicalaire.....	29
II.3.1.2. La polymérisation ionique.....	30
II.3.3 La polymérisation par coordination.....	30
II.4 Différentes classes de résines polyesters insaturés (UP)	31
II.5 Préparation d'une résine polyester insaturée	33
II.5.1. Préparation de prépolymère polyester insaturé	34
II.5.2. Système catalytique	35
II.5.3. Additifs	35

II.5.4. La copolymérisation radicalaire	38
II.5.4.1. Réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines UP	39
II.6. Propriétés de la résine polyester	40
II.7. Applications de résine polyester insaturé	43
II.8. Les avantages et les inconvénients de la résine Polyesters insaturés	44

Chapitre III : La fibre de verre

III.1. Historique	46
III.2. Définition	47
III.3. Structures des renforts (fibre de verre)	48
III.4. Types et caractéristiques de la fibre de verre	49
III.4.1. Types de la fibre de verre	49
III.4.2. caractéristiques de la fibre de verre	50
III.5. Composition chimiques des fibres des verres	51
III.6. Fabrication des fibres des verres	52
III.7. Propriétés des Fibre de verre	54
III.8. Application de fibre de verre	54
III.9. Les avantages et les inconvénients des fibres de verre	56
III.10. Les travaux en utilisent la fibre de verre	56

Chapitre IV : Partie expérimental

Introduction	60
IV.1. Matériaux utilisés	60
IV.2. Caractéristiques principales pour chaque matériau utilisé	60
IV.2.1. La résine polyester insaturé	60
IV.2.2. Le durcisseur	61

IV.2.3. Le fibre de verre.....	62
IV.3. L'élaboration des composites	63
IV.3.1.Méthode de fabrication.....	63
IV.3.2. Préparation des éprouvettes	63
IV.4. Techniques de caractérisation.....	64
IV.4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	64
IV.4.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	66
IV.4.3. L'essai de traction	67
IV.4.4. La densité.....	70

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Résultats et discussion	72
V.1.1. Étude par EDX d'échantillon.....	72
V.1.2. Etude de spectroscopie FTIR.....	73
V.1.3.Etude de la densité d'échantillons.....	77
V.1.4. Etude de l'essai de traction.....	78
V.1.5. Étude morphologique par MEB des compositions.....	83
Conclusion général.....	86
Références Bibliographiques.....	87
Résumé	

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure d'un matériau composite.....4

Figure I.2 : Matériau composite5

Figure I.3 : Classification schématique des différents types de composites6

Figure I.4 : Schéma d'un matériau composite.....8

Figure I.5 : Types de matrice9

Figure I.6 : Les différents types de renfort de base12

Figure I.7: Moulage au contact.....14

Figure I.8 : principe de moulage par projection15

Figure I.9 : Moulage sous vide16

Figure I.10 : Enroulement filamentaire.....17

Figure I.11 : principe de moulage par injection de résine.....18

Figure I.12 : Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression19

Figure I.13 : Moulage par compression de mat preimprégné – SMC20

Figure I.14: Moulage par injection de compound BMC.....21

Figure I.15 : Utilisation potentielle des matériaux composites (Mars 2003).....24

Chapitre II

Figure II.1 : Formule chimique de la résine du polyester insaturé.....27

Figure II.2 : Schéma d'une réaction de polycondensation28

Figure II.3 : Schéma d'une réaction en chaine29

Figure II.4 : Structures des Anhydrides et diacide couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé.....32

Figure II.5 : Structures des Glycols couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé32

Figure II.6 : Synthèse du prépolymère polyester insaturé par polycondensation.....34
d'un monoester issu de l'addition d'un glycol sur l'anhydride maléique34

Figure II.7 : Structure de Molécule de catalyseur MEKP36

Figure II.8 : Structure moléculaire de l'ammonium polyphosphate37

Figure II.9 : Mécanisme de polymérisation d'une résine UP : les réactions intermoléculaires (1,2) et intramoléculaires (3,4) mises en jeu (les molécules des précurseurs styrènes (St) et polyester insaturé (UP) ont été volontairement simplifiées.....	38
Figure II.10 : Réseau tridimensionnel d'une résine polyester insaturée	40
Figure II.11 : Quelques utilisation de de résine polyester insaturé	43

Chapitre III

Figure III.1 : a) Pourcentage des matrices des composites et b) Pourcentage des renforts des composites en 2010.....	47
Figure III.2 : Nature de matrice et de renfort des composites les plus produits	47
Figure III.3 : Formes réelles de renforts à base de fibres de verre.....	49
Figure III.4 : Les principaux types d'armures des tissus.....	49
Figure III.5 : Description des différentes opérations du procédé mécanique d'étirage permettant la fabrication des fibres de verre	52
Figure III.6: Fibres de verre en (a) stratifiés bouclés (b) mat à fils coupés (c) mat à fils continus (d) tissu obtenu à travers de stratifiés	53
Figure III.7 : Domaines d'application pour les composites à fibres de verre Tirée de (London, s.d.).....	55
Figure III.8 : Mise en œuvre de Colgrill, 2012	57
Figure III.9 : Chantier de géo-grille au Port Lorient, décembre 2001	58
Figure III.10 : Renforcement d'une plateforme portuaire - Port Autonome du Havre	59

Chapitre IV

Figure IV.1 : résine Polyester insaturé.....	61
Figure IV.2 : Durcisseur	62
Figure IV.3 : mat de verre.....	62
Figure IV.4 : Elaboration du matériau composite	63
Figure IV.5 : éprouvettes	63
Figure IV.6 : La microscopie électronique à balayage (MEB).	64
Figure IV.7 : Représentation schématique des interactions faisceau -surface d'échantillon.	65
Figure IV.8 : La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR	66

Figure IV.9 : Schéma de principe d'un spectromètre (FTIR).	67
Figure IV.10 : Machine de traction	68
Figure IV.11 : Mesure des dimensions de l'éprouvette.....	69
Figure IV.12 : Éprouvette d'essai mise en place dans la machine de traction.....	69
Figure IV.13 : Pycnomètre.....	70

Chapitre V

Figure V.1 : Spectre d'analyse chimique par EDX.	72
Figure V.2 : Spectres FTIR d'échantillon (fibre de verre).....	74
Figure V.3 : Spectres FTIR d'échantillon (1 couche).....	75
Figure V.4 : Spectres FTIR d'échantillon (2 couche).....	76
Figure V.5 : rupture des éprouvettes.....	79
Figure V.6 : courbe de traction (échantillon C fibre de verre).	80
Figure V.7 : courbe de traction (échantillon A deux couches).....	80
Figure V.8 : courbe de traction (échantillon B trois couches).	81
Figure V.9 : Micrographies MEB.	84

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Caractéristiques des résines thermodurcissables10

Tableau I.2 : Caractéristiques des résines thermoplastiques.....11

Chapitre II

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients de la résine UP44

Chapitre III

Tableau III.1: Caractéristiques mécaniques des fibres de verre50

Tableau III.2 : Les caractéristiques de Fibres de verre51

Tableau III.3 : Les caractéristiques de Fibres de verre51

Tableau III.4 : Les avantages et les inconvénients des fibres de verre sont représentés ...56

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Composition chimique du d'échantillon.73

Tableau IV.2 : Résultats de la contrainte max pour les échantillons.77

Tableau IV.3 : Résultats du module de Young (MPa) pour les échantillons.....77

Tableau IV.4 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (fibre de verre).....79

Tableau IV.5 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (1 couche).....80

Tableau IV.6 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (2 couche).....81

Chapitre V

Tableau V.1 : Composition chimique du d'échantillon.73

Tableau V.2: Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (fibre de verre).....74

Tableau V.3 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (1 couche).....	75
Tableau V.4 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (2 couche).....	76
Tableau V.5 : Résultats de la contrainte max pour les échantillons.....	83
Tableau V.6 : Résultats de l'allongement max pour les échantillons.....	83

Liste des Abréviations

UV : Rayonnement ultraviolet.

3D : Trois dimensions.

CMP: Les composites à matrice polymère.

CMM : Les composites à matrice métallique.

CMC : Les composites à matrice céramique.

PEEK : Polyétheréthercétone.

PRV : polyester renforcé de fibres de verre (PRV).

RTM: Résine Transfert Molding.

SMC: Sheet Molding Compound.

BMC : Bulk Molding Compound.

TGV : Train à Grande Vitesse.

UPR : Résines Polyesters Insaturés.

BTP : Bâtiment et Travaux Publics.

PEHD : Polyéthylène Haute Densité.

PP : Polypropylène.

PMEC : Péroxyde de méthyléthylcétone.

MEKP : Methyl ethyl ketone peroxyde

APP : polyphosphate d'ammonium.

2D : bidirectionnelle.

GFRP: Glass Fiber Reinforced Polyme.

FTIR : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : La microscopie électronique à balayage.

EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry.

ASTM D570: Water Absorption of Plastics.

SEM : Scanning Electron Microscopy.

C : Carbone.

O : Oxygène.

Na : Sodium.

Si : Silice.

Al : Aluminium.

Mg : manganèse.

Introduction Générale

Matériaux composites à fibres un matériau composite est un assemblage minimum de deux matériaux distincts avec des caractéristiques mécaniques différentes, ce qui conduit à l'obtention d'un produit à performance qu'aucun des composants ne pourrait donner seul. En général, il est composé de deux phases : un renfort et une matrice qui enveloppe le renfort.

Les propriétés des matériaux composites dépendent des propriétés et des proportions des phases. Les matériaux composites à fibres se sont développés pendant le vingtième siècle, avec la création des fibres synthétiques (le renfort) et des résines (la matrice).

Une fibre est une forme de matière possédant une résistance à la rupture et souvent un module d'élasticité beaucoup plus élevés que ceux du même matériau sous forme massive. Les fibres de verre constituent le renfort le plus répandu pour les matériaux composites, et représentent environ 99% en poids des renforts sans prendre en compte le caoutchouc renforcé. Le verre en masse est un matériau fragile, mais il possède une très bonne résistance mécanique, (comparable à celle des aciers) quand il est fibré sous forme de filaments de très faibles diamètres et puis associé parallèlement sous forme de fils. Leur principale utilisation est le renforcement des polymères et des bétons en vue de fabriquer des matériaux plus performants. Ces fibres trouvent d'autres applications dans les domaines de l'isolation, de l'optique et de la télécommunication.

Les résines sont des matériaux légers de type polymères, employés en solution ou fondus pour imprégner des fibres. Leurs propriétés principales sont : les températures d'utilisation inférieures à celle des métaux, la bonne résistance à l'action des milieux corrosifs et le faible module mécanique qui facilite le transfert de charge aux fibres. Le fait qu'elles ne possèdent pas de hautes performances et qu'elles puissent absorber de l'eau représentent les principaux inconvénients de ces matériaux, qui peuvent diminuer les performances des composites. Les résines sont groupées en deux catégories principales : thermoplastiques et thermodurcissables. Les résines thermodurcissables sont le plus employées comme matrice dans les composites, environ 85% étant des polyesters qui agit comme une matrice dans le composite [1].

Elle est généralement mélangée à un durcisseur pour former une réaction chimique qui solidifie la résine et la rend résistante aux solvants et à la chaleur. La résine polyester offre une excellente résistance à la corrosion, à l'humidité et aux produits chimiques, ce qui

en fait un choix idéal pour les applications en extérieur ou dans des environnements agressifs.

Dans l'ensemble, l'objectif principal d'une étude sur les matériaux composites à base de fibre de verre et de résine polyester est d'approfondir notre compréhension de ces matériaux, d'explorer leurs performances, leurs propriétés et leurs applications, et d'identifier des moyens d'améliorer leur utilisation dans divers secteurs industriels.

Ce mémoire est organisé sous forme de Cinq chapitres :

Le premier chapitre aborde les notions générales sur les matériaux composites (Définition, Caractéristiques, Classification.....).

Le deuxième chapitre est une présentation générale sur la résine polyester insaturé (Définition, Modes des synthèses, Différentes classes.....).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, à savoir les fibres de verre (Définition, Structures, Type.....).

Le quatrième chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour l'élaboration des composites à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester et les diverses techniques de caractérisation utilisées.

Dans le cinquième et dernier chapitre, les résultats obtenus à partir de différents tests réalisés (FTIR, tests mécaniques de traction et MEB et EDX et la densité) seront présentés et discutés, Cela nous permettra d'analyser les différents résultats obtenus.

Et à la fin on termine par une conclusion générale.

Chapitre I :
Généralité sur les
matériaux composite

I.1. Historique

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plus de 4000 ans, les artisans de l'ancienne l'Égypte savaient améliorer les performances mécaniques des briques en ajoutant un certain taux de la paille courte à l'argile fraîchement préparée. Plusieurs matériaux naturels comme (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium), le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) le corps humain peuvent être considérés comme des matériaux composites.

Depuis plus de 4 décades, les bateaux de plaisance sont essentiellement fabriqués à l'aide de matériaux composites, et le développement actuel de ces matériaux à matrice organique et à renfort fibreux constitue un événement important dans l'histoire récente des matériaux. Une gamme croissante de fibres et de résines est utilisée par l'industrie que ce soit dans l'automobile, dans l'aérospatiale, dans l'industrie navale ou en robotique etc. Ces matériaux sont particulièrement adaptés aux structures qui requièrent à la fois haute résistance et excellente rigidité, avec en même temps une grande légèreté. En effet, ces composites présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux métalliques : résistance à la fatigue mécanique, insensibilité à la corrosion, facilité et possibilité de mise en œuvre ainsi qu'un faible coût.

Néanmoins, malgré un important développement, la conception des composites reste encore largement artisanale, et le calcul de ses structures s'appuie beaucoup plus sur l'expérience que sur une démarche explicitement scientifique [2].

I. 2. Définition des matériaux composites

Un matériau composite est un matériau solide et hétérogène qui peut être assimilé à un assemblage (association) de deux ou plusieurs composés distincts. L'association de ces matériaux élémentaires (renforts et matrices) aux caractéristiques complémentaires, permet de conférer au matériau composite un ensemble original de propriétés à l'échelle macroscopique, qu'aucun des composants du composite considéré ne possède séparément à lui seul.

Il est composé d'une ossature dite renfort qui assure la tenue mécanique, et d'une protection appelée matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser ensemble.

Une interface se crée entre les deux constituants, et à son niveau les contraintes se transmettent de l'un à l'autre, établissant l'adhésion recherchée (figure I.1). Peuvent être ajoutés au composite des charges et des additifs, sous forme d'éléments fragmentaires, soient

liquide ou sous forme de poudres, afin de modifier une propriété du matériau (par exemple la résistance aux flammes, le comportement face aux chocs, la résistance aux rayons UV ...) [2].

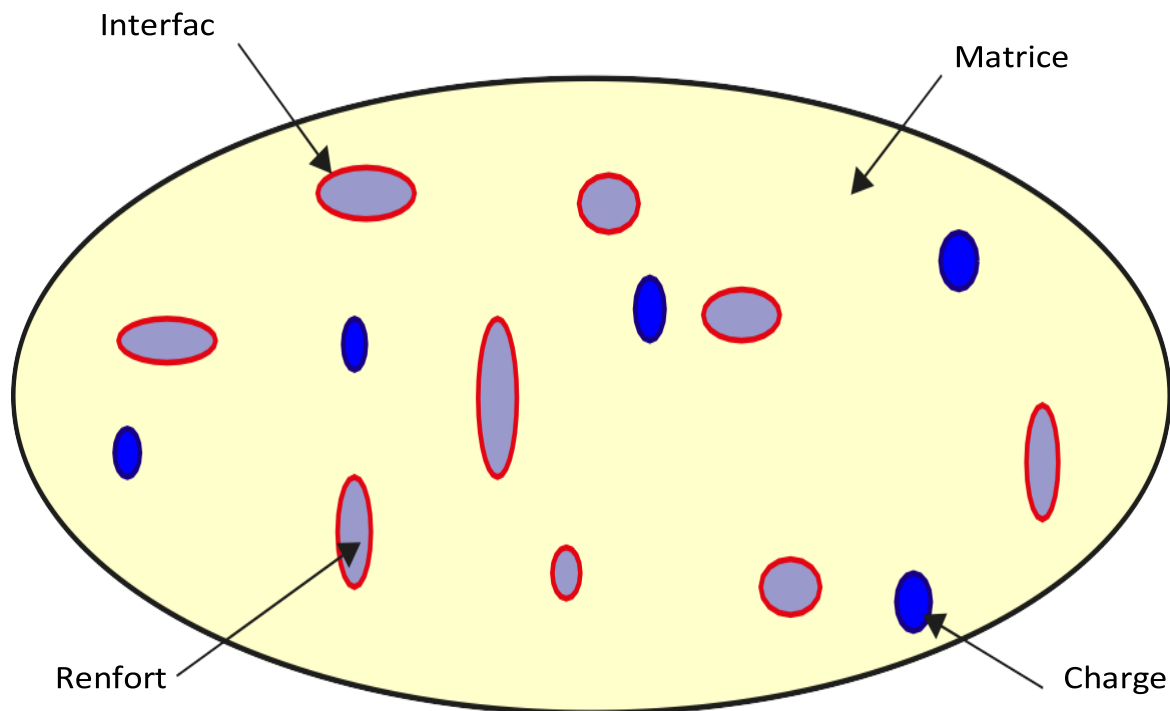


Figure I. 1 : Structure d'un matériau composite [2].

I.3. Caractéristiques générales des matériaux composites

Un matériau composite se compose dans le cas le plus général, d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue ; dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques meilleures que celles de la phase continue. La phase continue c'est la matrice et la phase discontinue est appelée renfort ou matériau renforçant (Figure I.2) [3].

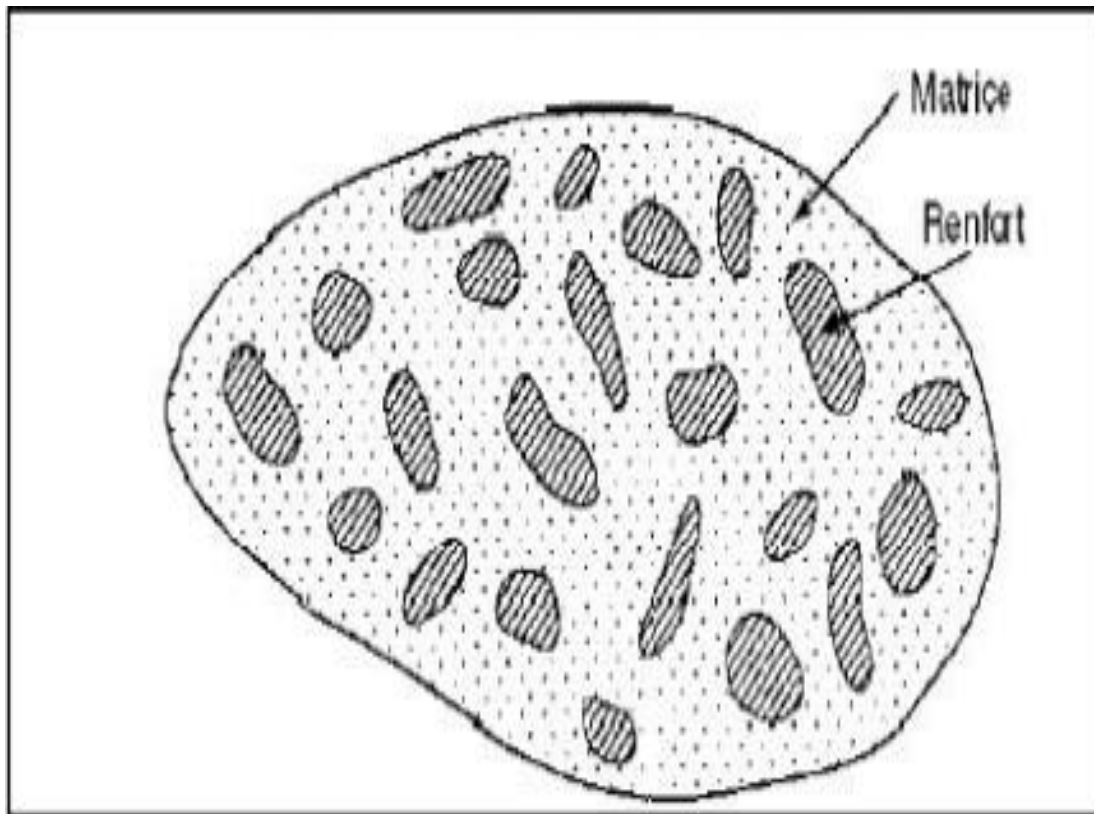


Figure I.2 : Matériau composite [4].

Les propriétés des matériaux composites résultent :

- Des propriétés des matériaux constituants ;
- De leur distribution géométrique ;
- De leur interaction, etc... [3].

Ainsi, pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :

- La nature des constituants et leurs propriétés ;
- La géométrie du renfort, sa distribution ;
- La nature de l'interface matrice-renfort [3].

I.4. Classification des matériaux composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qu'on peut classer soit selon la forme des composants ou suivant la nature des composants [4].

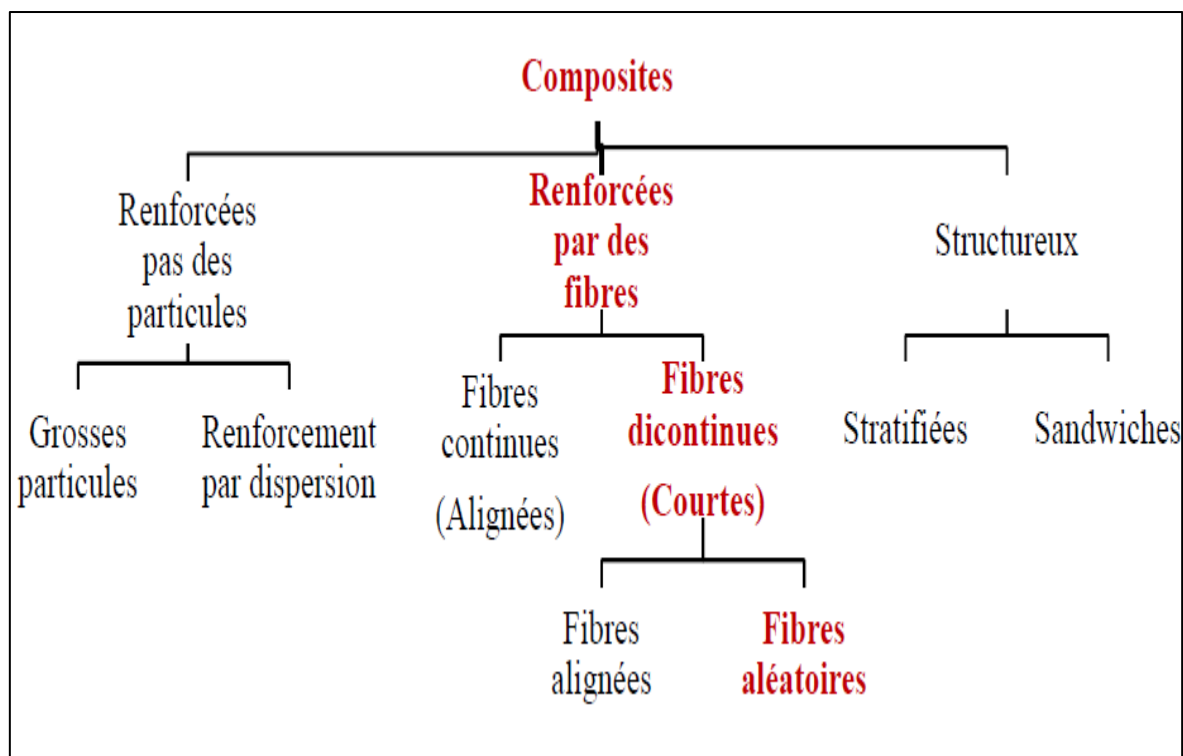


Figure I.3 : Classification schématique des différents types de composites [4].

I.4.1. Classification des matériaux composites suivant la forme des constituants

I.4.1.1 Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan [4].

I.4.1.2 Composites à particules

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques [4].

I.4.1.3 Composites structuraux

La fabrication d'un renfort peut se faire avec des fibres dispersées au hasard ou orientées dans une ou plusieurs directions. Des axes de renforcement peuvent être définis par le croisement de fils (le tissage). Des structures 3D ont également été développées afin d'améliorer le renforcement du matériau et d'apporter une solution aux problèmes de délaminage [4].

▪ Les stratifiés

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié.

En jouant sur l'ordre et l'orientation de ces couches, il est possible d'adapter finement les propriétés mécaniques du stratifié aux sollicitations extérieures, et donc d'atteindre un haut niveau d'optimisation en mettant la matière là où elle est le plus utile [4].

▪ Les Composites tissés

Dans ces structures, les fibres sont tressées ou alignées en "câbles" nommés torons ou simplement fils, comptant chacun quelques centaines ou milliers de fibres. Ces fils sont ensuite tissés selon des motifs plus ou moins sophistiqués, les motifs du tissu peuvent être extrêmement variés selon les caractéristiques voulues du matériau [4].

▪ Les sandwichs

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique [4].

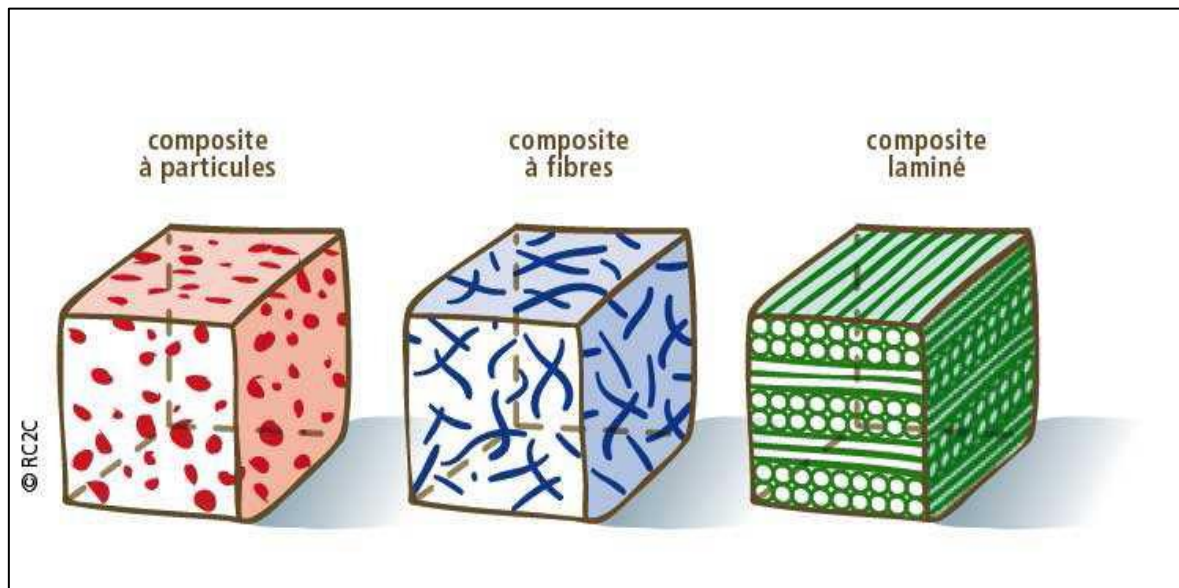


Figure I.4 : Schéma d'un matériau composite [4].

I.4.2. Classification des matériaux composites suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, on distingue trois grandes classes de composites, considérées ici par ordre croissant de tenue en température [5] :

- Les composites à matrice polymère (CMP) ;
- Les composites à matrice métallique (CMM) ;
- Les composites à matrice céramique (CMC).

Les matériaux utilisés comme renforts présentent de bonnes propriétés mécaniques intrinsèques (carbone, alumine, silice, bore, kevlar, acier, nitrure et carbure de silicium...).

Les renforts continus ou fibres longues procèdent un diamètre qui varie selon leur nature, entre quelques micromètres et une centaine de micromètres [5].

I.5. Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites

Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- Le gain de masse ;
- La bonne tenue en fatigue (durée de vie augmentée) ;
- L'absence de corrosion ;
- L'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture) ;
- Le vieillissement sous l'action de l'humidité et de la chaleur ;

- L'insensibilité à certains produits chimiques courants (solvants, peinture, huiles, pétroles,...) ;
- Teneur aux impacts et aux chocs très moyens ;
- Très forte anisotropie [6].

I. 6. Constituants des matériaux composites

Un composite est un matériau qui diffère des matériaux macroscopiques homogènes habituels comme les métaux et les polymères. Il comprend des fibres continues ou coupées d'un matériau résistant (renfort) qui sont noyées dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. Il existe plusieurs types d'arrangement de fibres. Le renfort apporte au matériau composite ses performances mécaniques élevées, alors que la matrice a pour rôle de transmettre aux fibres les sollicitations mécaniques extérieures et de protéger les fibres vis-à-vis des agressions extérieures [3].

I. 6. 1. La matrice

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation. Dans les applications où une tenue de la structure aux très hautes températures est requise, des matériaux composites à matrice métallique, céramique ou carbone sont utilisés. Dans le cas des matériaux en carbone des températures de 2200°C peuvent être atteints. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure I.5 [7].

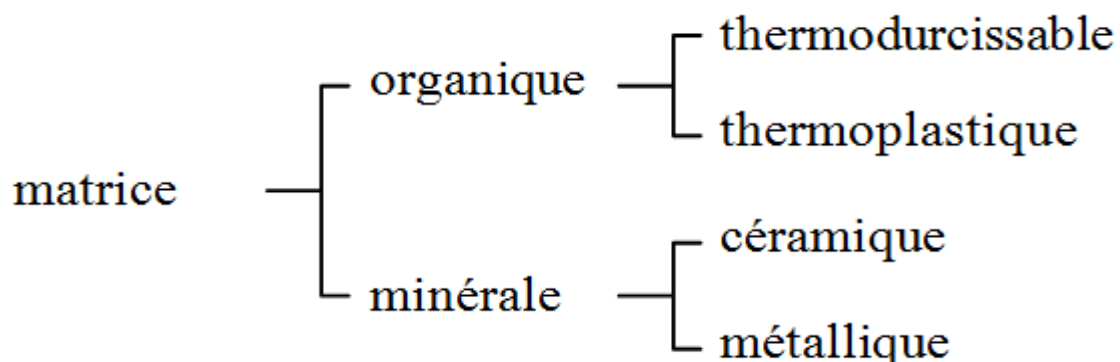


Figure I.5 : Types de matrice [7].

Les résines utilisées dans les matériaux composites ont pour rôle de transférer les sollicitations mécaniques aux fibres et de les protéger de l'environnement extérieur. Les résines doivent donc être assez déformables et présenter une bonne compatibilité avec les fibres. En outre, elles doivent avoir une masse volumique faible de manière à conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées.

Compte tenu de ces contraintes, les résines utilisées sont des polymères, modifiés par différents adjuvants et additifs : agents de démoulage, stabilisants, pigments, etc. Les résines sont livrées en solution, sous forme de polymères non réticulés en suspension dans des solvants qui empêchent le pontage entre les macromolécules prépolymérisées. Sous l'action de la chaleur, des liaisons se développent entre les chaînes du prépolymère pour constituer un polymère réticulé suivant une structure tridimensionnelle. Deux grandes familles de résines polymères existent : les résines thermoplastiques et les résines thermodurcissables.

Ces deux types de résine possèdent la faculté de pouvoir être moulés ou mis en forme, pour donner soit un produit fini, soit un produit semi-fini dont la forme peut être modifiée [7].

a) Résines thermodurcissables :

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants. Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (phénoliques, amioplastes, furaniques) et les résines époxy sont des résines thermodurcissables [7].

Les matériaux les plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [7].

Résines	T_f (°C)	(Kg/m ³)	ϵ_t^R (%)	σ_t^R (MPa)	σ_c^R (MPa)	E (GPa)
polyesters	60 à 100	1140	2 à 5	50 à 85	90 à 200	2,8 à 3,6
phénoliques	120	1200	2,5	40	250	3 à 5
époxydes	290	1100à1500	2 à 5	60 à 80	250	3 à 5

b) Résines thermoplastiques :

Les résines thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles. Ces résines sont solides et nécessitent une transformation à très haute température. Les polychlorures de vinyle (PVC), les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène, polycarbonate polyamide sont quelques exemples de ces résines thermoplastiques. Les résines thermoplastiques classiquement rencontrées sont Le polyétheréthercétone (PEEK) [7].

De même que pour les résines thermoplastiques, les matériaux les plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible : ces dernières sont présentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Caractéristiques des résines thermoplastiques [7].

Résines	T _f (°C)	ρ (Kg/m ³)	ε _t ^R (%)	σ _t ^R (MPa)	σ _c ^R (MPa)	E (GPa)
polyamide	65 à 100	1140		60 à 85		1,2 à 2,5
polypropylène	140	1200		20 à 35		1,1 à 1,4

I. 6. 2. Renforts :

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tridirectionnel ou plus) [7].

Les différents types de renforts sont cités dans l'organigramme ci-dessous.

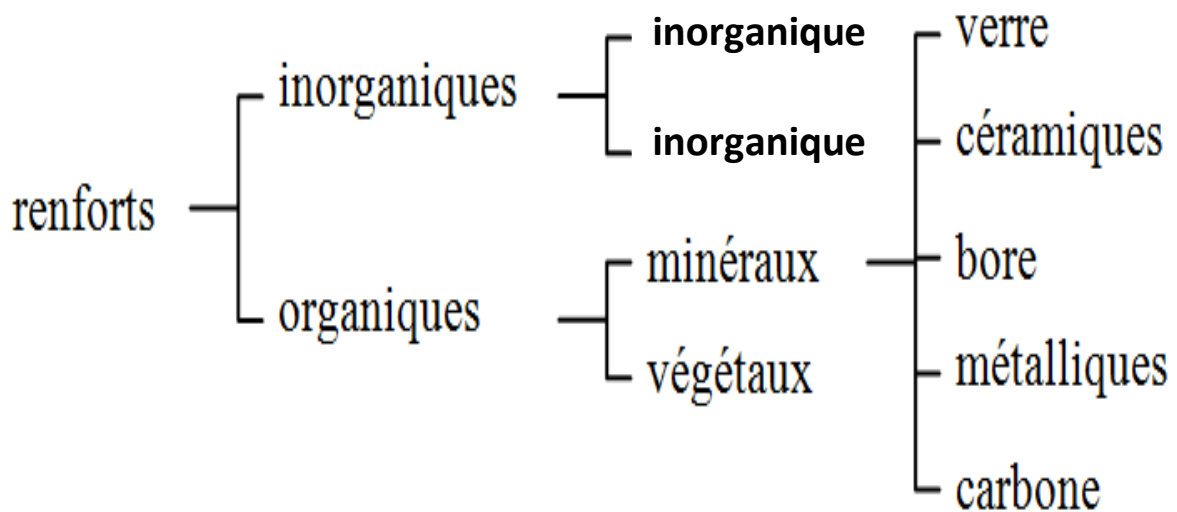


Figure I.6 : Les différents types de renfort de base [7].

I. 6. 3. charges

Des produits peuvent être incorporés à la résine pour renforcer les propriétés mécaniques (charges renforçantes, ex : charges sphériques creuses 5 à 150 μm). Des charges non renforçantes peuvent être également utilisées pour diminuer le coût des matrices en résine. Des additifs, de type colorant ou agent de démoulage sont largement utilisés lors de la conception des structures constituées de matériaux composites [7].

I.7. Propriétés des matériaux composites

Les propriétés du matériau composite de polyester renforcé de fibres de verre (PRV) fini dépendent d'un grand nombre de facteurs de composition et de fabrication, dont certains des plus importants sont la formulation de la résine, la matière de charge, les conditions de réticulation, le type et la quantité du renforcement, les agents de couplage (liant la résine au verre), le procédé de fabrication et l'exécution [8].

En choisissant les ingrédients, on peut obtenir des propriétés particulières. Par exemple, l'ignifugation peut être obtenue en incorporant des additifs appropriés, bien qu'il soit préférable de modifier la résine de base en polyester non saturé pour assurer une résistance inhérente au feu; la résistance au vieillissement peut être augmentée par l'utilisation de néopentylglycol et de méthacrylate de méthyle; et on peut ajouter des polymères thermoplastiques pour réduire le retrait durant la réticulation. Les plaques de polyester renforcé de fibres de verre (PRV) renforcées avec du mat à fils coupés sont essentiellement

isotropes dans un plan parallèle aux surfaces, tandis que le renforcement avec le tissu et les rovings (Ensemble de fibres de verre assemblées sans torsion, utilisé comme armature de polymères stratifiés) donne un matériau qui est de caractère anisotrope, avec des propriétés qui varient selon la direction [8].

A cause du grand nombre de facteurs qui définissent un composite de polyester renforcé de fibres de verre (PRV), la gamme des propriétés mécaniques et des autres propriétés physiques est très étendue [8].

Les composites de polyester renforcé de fibres de verre (PRV) sont les matières plastiques renforcées les plus populaires dans l'industrie de la construction. Selon la formulation et les exigences d'utilisation, ils peuvent se présenter sous la forme de produits légers, transparents, translucides ou opaques, colorés ou incolores, en plaques planes ou ondulées, sans limitation quant aux dimensions de l'objet à fabriquer. Ce Digest décrit la nature, les propriétés générales, les applications dans la construction et les domaines connexes, ainsi que la durabilité des matériaux composites de PRV [8].

I.8. Procédés de fabrication des matériaux composites

Pour la fabrication des composites, il existe plusieurs méthodes. On en présente ici quelques-unes avec leurs principes. Ces méthodes sont généralement faciles à exécuter et demandent un coût d'investissement faible en matériels [9].

I.8.1. Les technologies de mise en œuvre

I.8.1.1. Moulage au contact:

- **Principe**

Procédé manuel pour la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression. Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée [9].

On utilise cette technologie de moulage dans le cas de fabrication des petites séries des pièces: de 1 à 1000 pièces/an, Pièces de très grandes dimensions et pour des Revêtements sur supports divers [9].

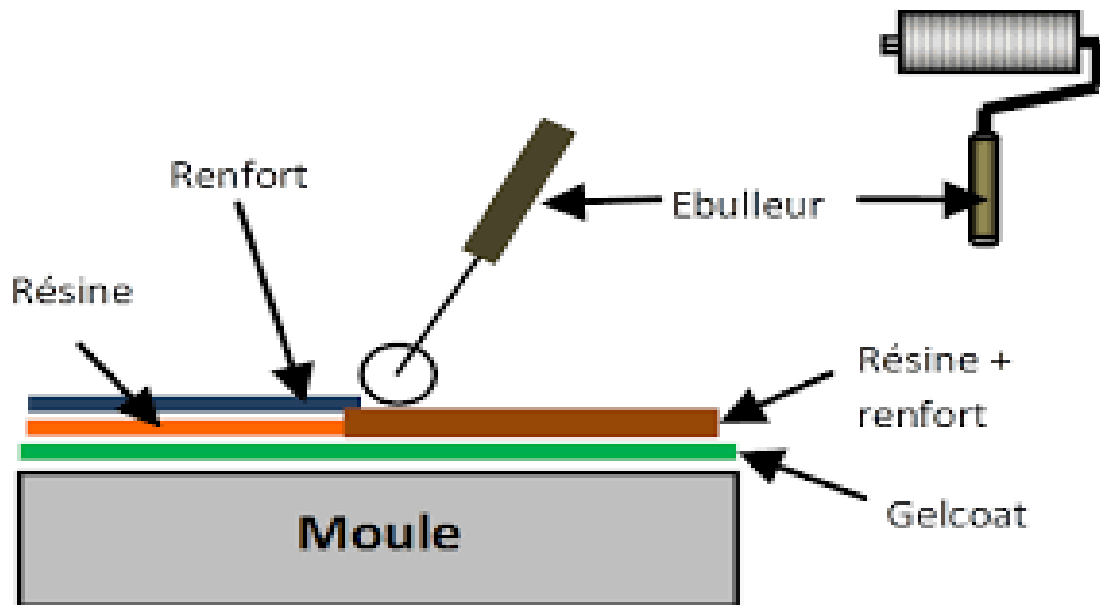


Figure I.7: Moulage au contact [10].

Cette type de moulage représente des avantages tel que :

1. Très larges possibilités de forme ;
2. Pas de limite dimensionnelle ;
3. Une surface lisse gel cotée (aspect, tenue à la corrosion) ;
4. Propriétés mécaniques moyennes à bonnes ;
5. Investissements spécifiques très faibles ;
6. Moule simples, peu onéreux, rapide à réaliser en interne.

Mais aussi il se limite à :

1. Une seule face lisse ;
2. Nécessité de finition (détourage, perçage, etc.) ;
3. Qualité tributaire de la main d'œuvre ;
4. Faible cadence de production par moule ;
5. Espace de travail important ;
6. Conditions de travail médiocres [9].

I.8.1.2. Moulage par projection simultané

- **Principe**

Procédé manuel ou robotisé permettant la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables à température ambiante et sans pression. Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant :

- Un dispositif de coupe ;
- Projection du renfort (roving) ;
- Un ou deux pistolets projetant simultanément la résine.

Les fils coupés et la résine sont projetés sur la surface du moule puis compactés et ébullés à l'aide de rouleaux et d'ébulleurs. La résine préaccélérée est catalysée en continu lors de sa projection [9].

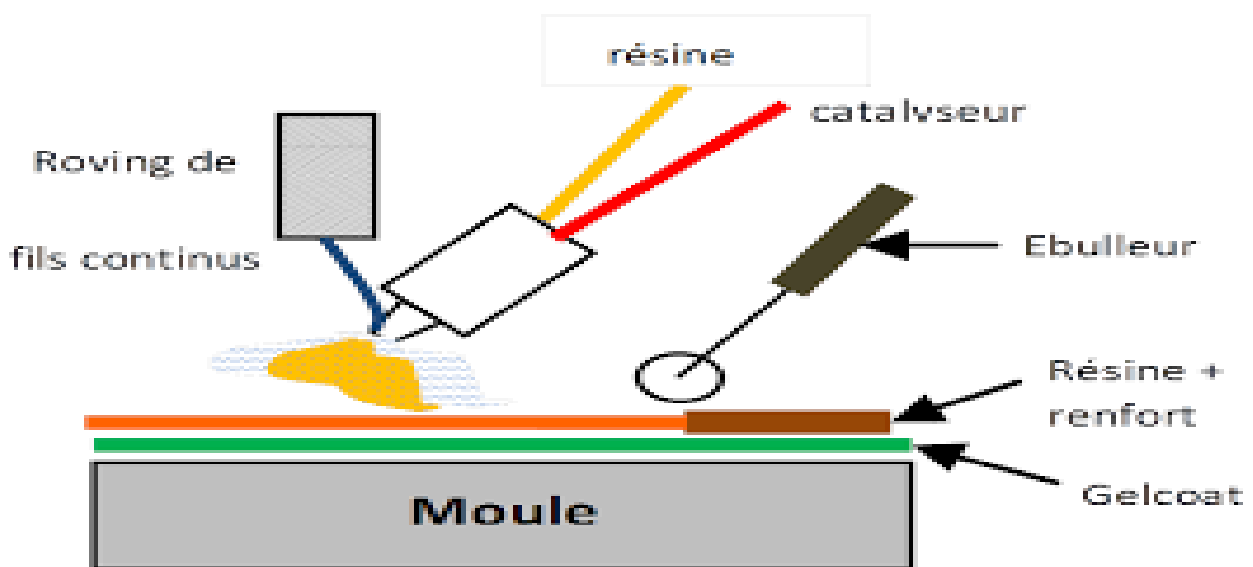


Figure I.8 : principe de moulage par projection [10].

On utilise ce procédé de moulage pour la Production de pièces de moyennes à grandes dimensions, Recherche de réduction des coûts par rapport au contact, Petite et moyenne série.

En plus des limites rencontrées par le moulage au contact, celui-ci se limite à des Propriétés mécaniques moyennes [9].

I.8.2. Les technologies dites en moule fermé :

I.8.2.1. Moulage sous vide

- Principe

Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre-moule rigide, semi-rigide ou souple suivant la technologie de mise en œuvre. Le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule ; la résine catalysée est versée sur le renfort.

On utilise la pression qui s'exerce sur le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide.

On utilise ce type de moulage dans le cas d'une production en petites séries de pièces nécessitant deux faces lisses [9].

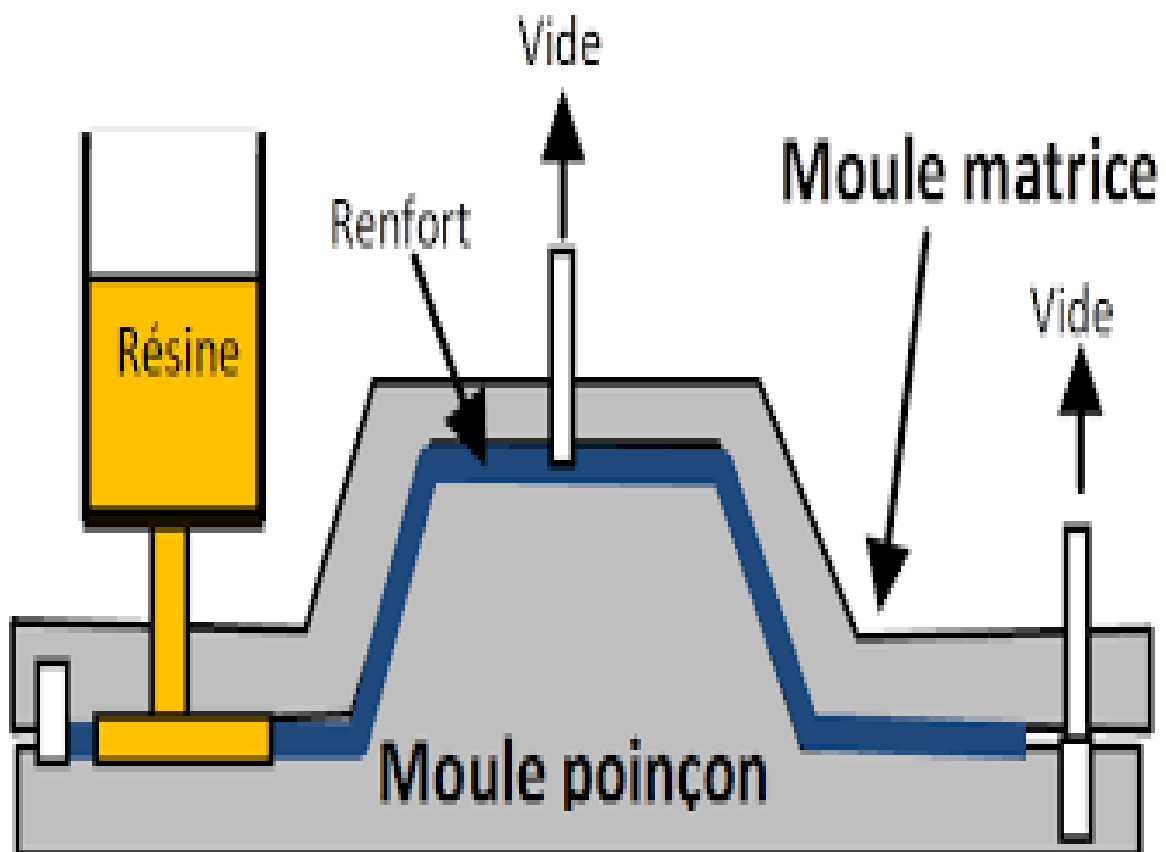


Figure I.9 : Moulage sous vide [10].

I.8.2.2. Enroulement filamentaire

- **Principe**

Procédé de moulage limité aux formes de révolution. Initialement, destiné à la réalisation d'enveloppes de révolution nécessitant de hautes performances mécaniques par enroulement progressif sur un mandrin, selon un angle déterminé de fils de verre imprégnés de résine. Par la suite, le procédé a été étendu à des structures moins performantes en associant aux rovings bobinés d'autres types de renfort (fils coupés, mat, tissu) appliqués de façon adaptée.

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de Pièces nécessitant une résistance élevée et toutes pièces de révolution à produire en série [9].

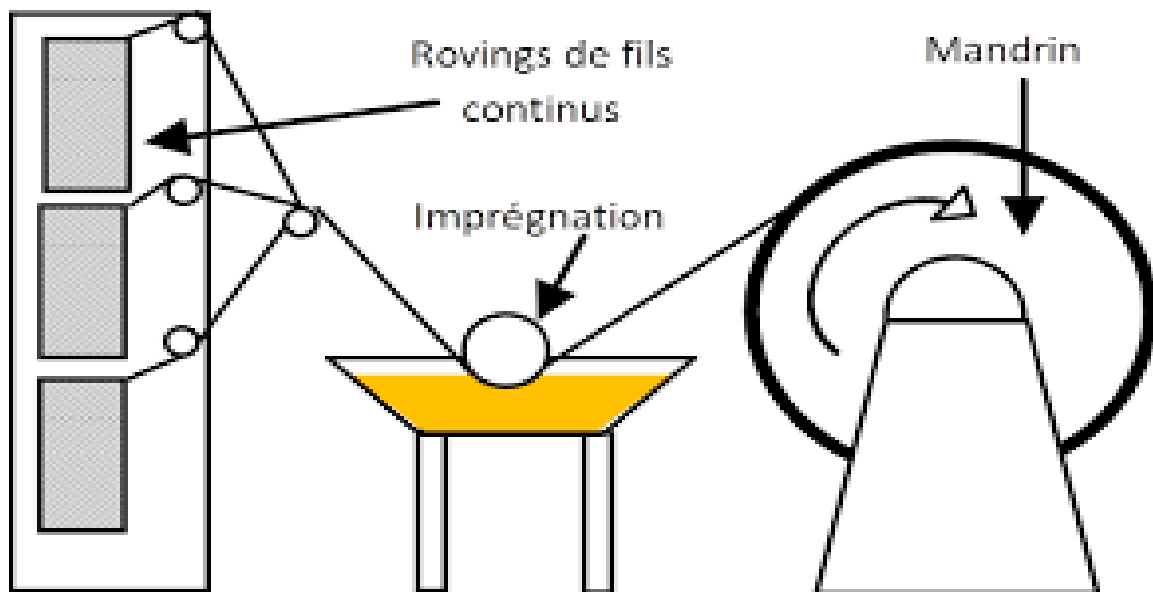


Figure I.10 : Enroulement filamentaire [10].

I.8.2.3. Moulage par injection basse pression de résine - RTM

- **Principe**

Le moulage par injection de résine liquide RTM (Résine Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigides. Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissus) est disposé dans l'entrefer du moule.

Une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée [9].

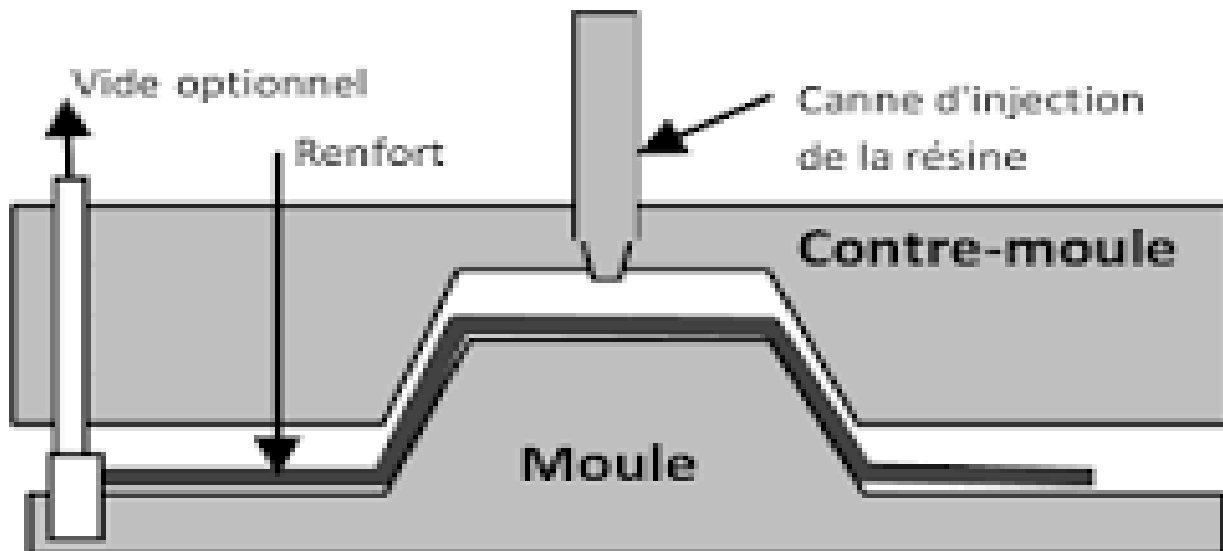


Figure I.11 : principe de moulage par injection de résine [10].

I.8.2.4. Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression

- **Principe**

Moulage à l'aide d'une presse à compression entre moule et contre-moule rigides en composite, initialement sans apport thermique extérieur. Moule ouvert, le renfort (mat) est posé sur la partie inférieure du moule et la résine, dotée d'un système catalytique très réactif, est versé en vrac sur le renfort.

La fermeture du moule sous pression (2 à 4 bars) entraîne la répartition de la résine dans l'empreinte et l'imprégnation du renfort. Le durcissement de la résine est accéléré progressivement par l'élévation de température du moule, car la réaction exothermique. Ce qui permet un démoulage rapide.

Les performances du procédé peuvent être considérablement améliorées par l'usage de moules métalloplastiques, voire métalliques, et d'un système de régulation thermique basse température [9].

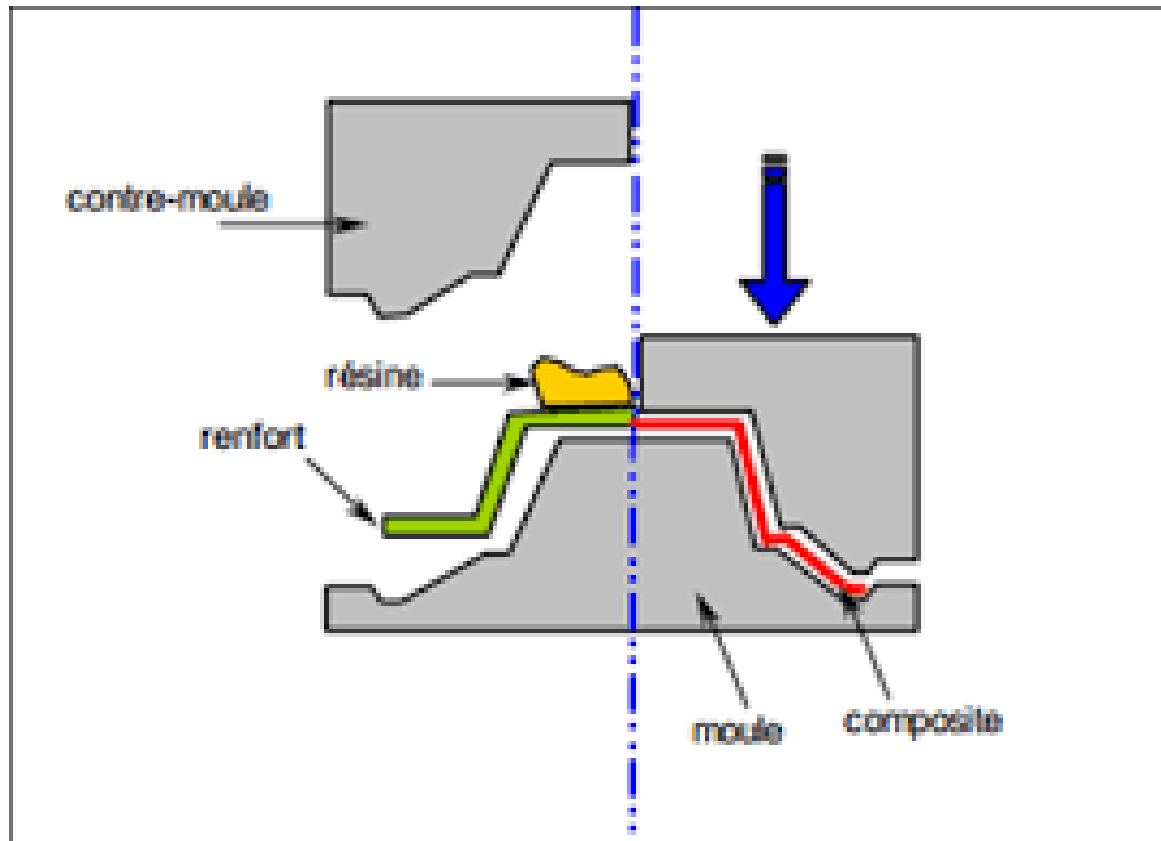


Figure I.12 : Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression [9].

I.8.2.5. Moulage par compression de mat préimprégné - SMC

- **Principe**

Le mat préimprégné SMC (Sheet Molding Compound) est constitué d'une nappe de fils coupés ou continus, imprégnée par un mélange de résine polyester, de charges et d'adjuvants spécifiques divers.

Découpé en flans de masse et dimensions déterminées, le mat préimprégné est moulé à chaud (140 à 160 °C) par compression entre un moule et un contre-moule en acier usiné.

La pression (50 à 100 bars) entraîne le fluage de la matière et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court (en fonction de l'épaisseur) permet un démoulage rapide.

On utilise ce procédé de moulage pour la production en grandes séries et Pièces d'aspect [9].

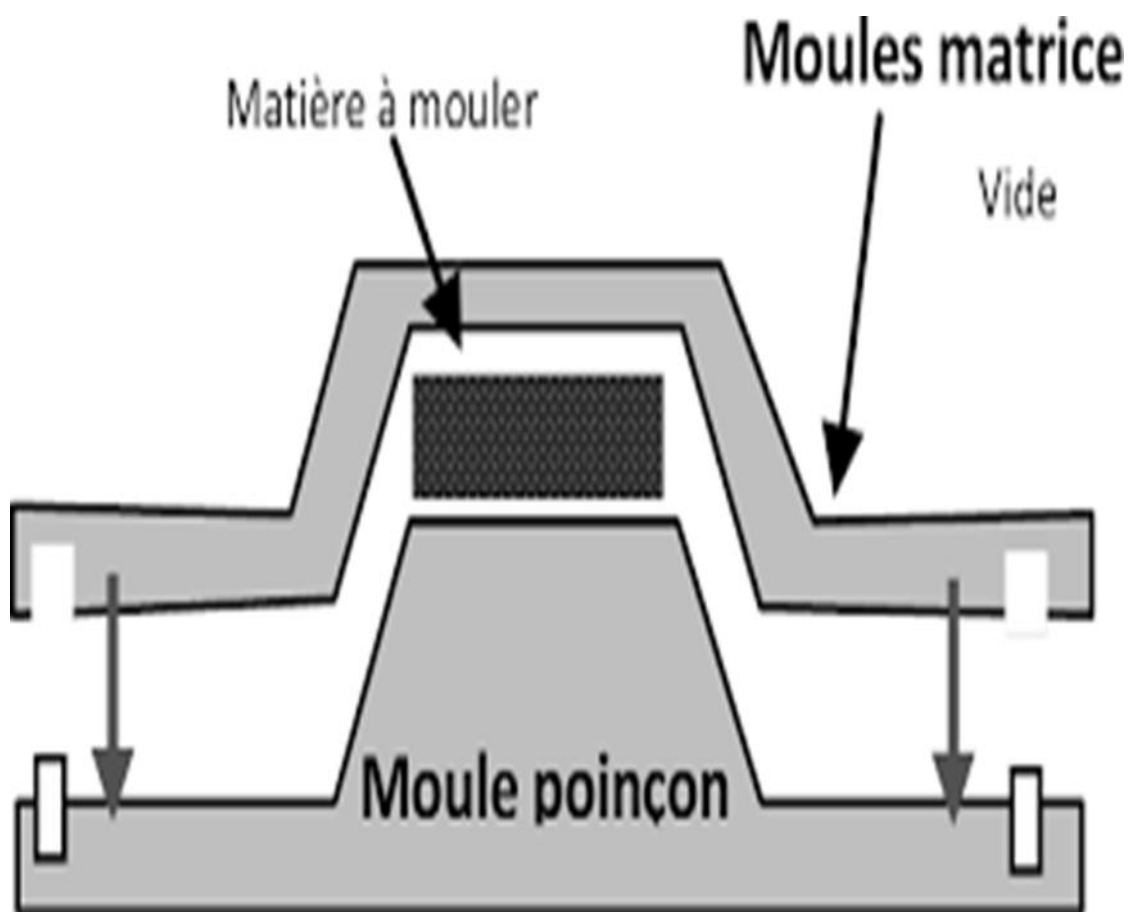


Figure I.13 : Moulage par compression de mat préimprégné – SMC [10].

I.8.2.6. Moulage par injection de compound BMC

Le compound (Bulk Molding Compound), préparé dans un malaxeur, est une masse à mouler constituée de résine, de charges et d'adjuvants divers, renforcée par des fils de verre coupés.

Le moulage se fait à chaud (130 - 150 °C) par injection (principalement) entre moule et contre moule en acier usiné.

La pression (50 à 100 bars) de fermeture du moule entraîne le fluage de la matière préalablement dosée et le remplissage de l'empreinte.

Le temps de durcissement très court permet un démoulage rapide.

On utilise ce type de moulage pour une production en grandes séries, et pour des pièces de taille petite et moyenne, plus ou moins épaisses [9].

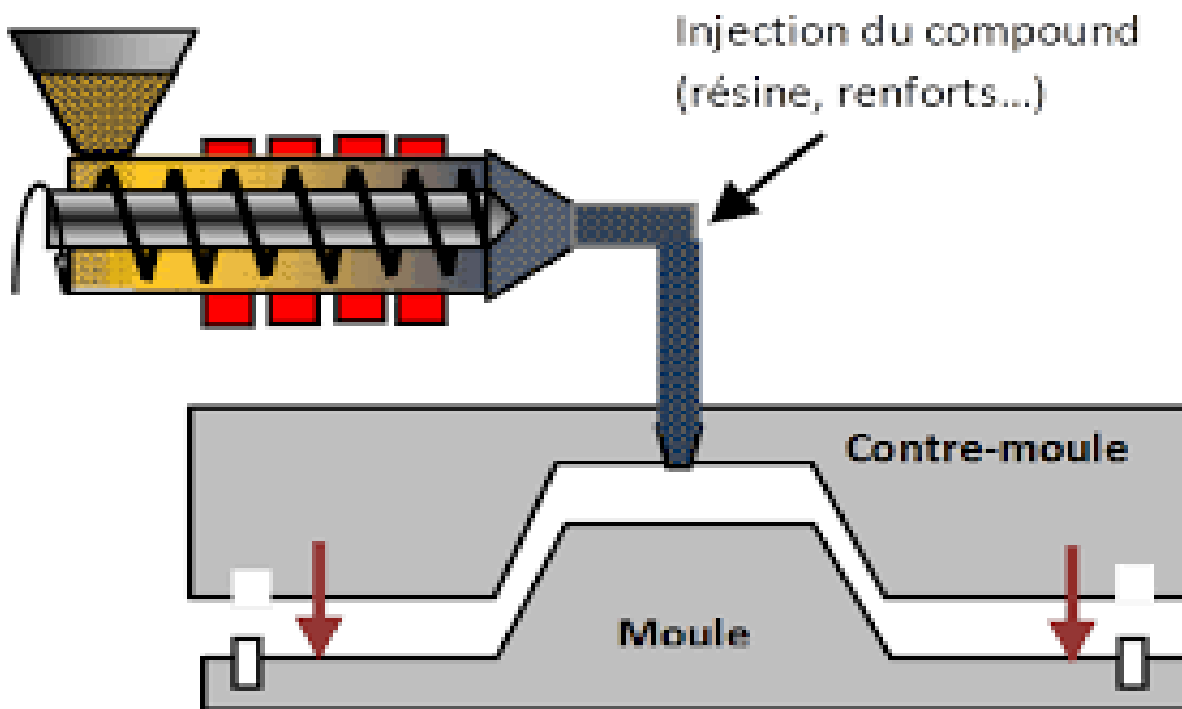


Figure I.14 : Moulage par injection de compound BMC [10].

I.9. Domaines d'application

a) Les composites dans l'aéronautique

L'aéronautique utilise les composites « hautes performances » pour la fabrication de pièces de structure primaire des appareils en raison de leur légèreté et de leur souplesse de forme. Les composites facilitent et réduisent la maintenance des appareils (par exemple les pales d'hélicoptère en métal doivent être remplacées toutes les 50 heures ; celles en composites, après plusieurs mois d'utilisation) grâce à :

- leur résistance à la corrosion ;
- leur résistance à la propagation des fissures ;
- leur excellente tenue à la fatigue [11].

b) Les composites et l'automobile

Le secteur de l'automobile utilise pour 95% des composites à matrice polyesters et fibres de verre, mais devrait intégrer massivement les composites thermoplastiques.

Les composites les plus couramment utilisés dans le secteur automobile sont du type « grande diffusion ».

Les pièces en composite facilitent l'entretien de la voiture grâce :

- à la facilité du montage et du démontage permise par la conception de formes complexes ; le nombre de pièces et de liaisons mécaniques (vissage) est réduit (pare-chocs) ;
- au retour automatique des pièces à leur forme initiale en cas de choc léger, dans la limite de la déformation élastique du matériau [11].

c) Les composites dans le ferroviaire

Dans le secteur ferroviaire, la facilité de conception et le bon comportement au feu sont les principaux atouts des matériaux composites.

Les composites permettent une grande liberté de conception pour des pièces d'habillage aux formes complexes en 3D (pas de profil plan) :

- pièces extérieures : nez de TGV (sigle de train à grande vitesse), faces avant de métros ;
- pièces d'intérieur : tablettes, sièges [11].

d) Les composites dans la construction civile

Les composites permettent de mieux protéger les bâtiments contre les agressions extérieures grâce à leurs qualités :

- de résistance à la corrosion, qui justifie l'utilisation des composites dans la réhabilitation des ponts aux Etats Unis et en Grande Bretagne (matériaux pultrudés en particulier) ;
- d'étanchéité et d'isolation thermique (panneaux isothermes) ;
- d'isolation phonique ;
- de bonne tenue aux variations climatiques, de température et d'humidité (dômes, maisons mobiles) [11].

e) Les composites et la construction industrielle

L'utilisation des matériaux composites peut contribuer à améliorer la sécurité de certains sites industriels sensibles et faciliter la conception des bâtiments. Les composites permettent d'augmenter la fiabilité et la longévité des équipements en raison de leurs qualités :

- de résistance à l'humidité (éoliennes) ;

- d'isolation thermique ;

- de résistance aux attaques chimiques et à la corrosion (réservoirs de produits chimiques, oléoducs) [11].

f) Les composites et la construction nautique

Dans la construction nautique de plaisance, les composites sont indispensables pour les embarcations de taille inférieure à 40 mètres. L'allègement des structures est le principal apport des composites utilisées dans la construction nautique :

- des bateaux commerciaux de transport de fret et de passagers ;
- des dragueurs de mines ;
- des petites embarcations de tourisme et les bateaux de compétition.

Les composites permettent la réalisation de formes complexes pour la fabrication de :

- structures autoporteuses (coques, ponts, réservoirs) ;
- pièces de structure [11].

g) Les composites dans le secteur médical

L'utilisation des composites permet d'augmenter la fiabilité et la précision des instruments grâce à :

- une meilleure résistance aux chocs ;
- une grande rigidité pour les instruments chirurgicaux de précision (guides de perçage auparavant en Inox, prothèses) ;
- une bonne résistance à la corrosion (prothèses, brancards) [11].

h) Les composites dans les équipements de sports et loisirs

Les composites permettent d'augmenter sur mesure les performances et la fiabilité des articles de sports. Ils permettent d'accroître la longévité des articles de sport, sans réparation, pendant toute leur durée de vie (de 1 à 7 ans) grâce à :

- leur résistance mécanique (raquettes, skis de Rossignol) ;
- pour les composites thermoplastiques, leur résistance aux chocs (raquettes) ;
- leur rigidité (clubs de golf, battes de base-ball) ;
- leur résistance à l'humidité (toboggans aquatiques).

Les composites augmentent les performances et le confort des articles de sport grâce à :

- leur légèreté (cadre de vélos, raquettes) ;
- leur capacité d'amortissement des vibrations variables (skis, guidon de vélo) ;
- l'optimisation des formes en raison de l'adaptabilité des composites [11].

i) *Les composites et la construction électrique*

En utilisant les propriétés remarquables des matériaux composites, la construction électrique réalise des équipements fiables, aux fonctions multiples et longue durée de vie. Les caractéristiques propres aux matériaux composites permettent de répondre à des besoins liés à la sécurité, tels que :

- leur propriété d'isolant électrique pour les supports de rail, les noyaux de transformateurs, les coupe-circuits ;
- leur transparence aux ondes électromagnétiques pour les radômes (guidage d'ondes) ;
- leur résistance au feu (boîtiers de disjoncteurs).

Les matériaux composites apportent également aux équipements électriques une grande durée de vie, permise par :

- une bonne résistance à la corrosion pour les éléments de protection extérieure (armoires, coffres de compteurs, pylônes) ;
- des propriétés mécaniques suffisantes, en particulier une assez bonne rigidité, permettant la réalisation d'antennes, de paraboles, de supports de lampes [11].

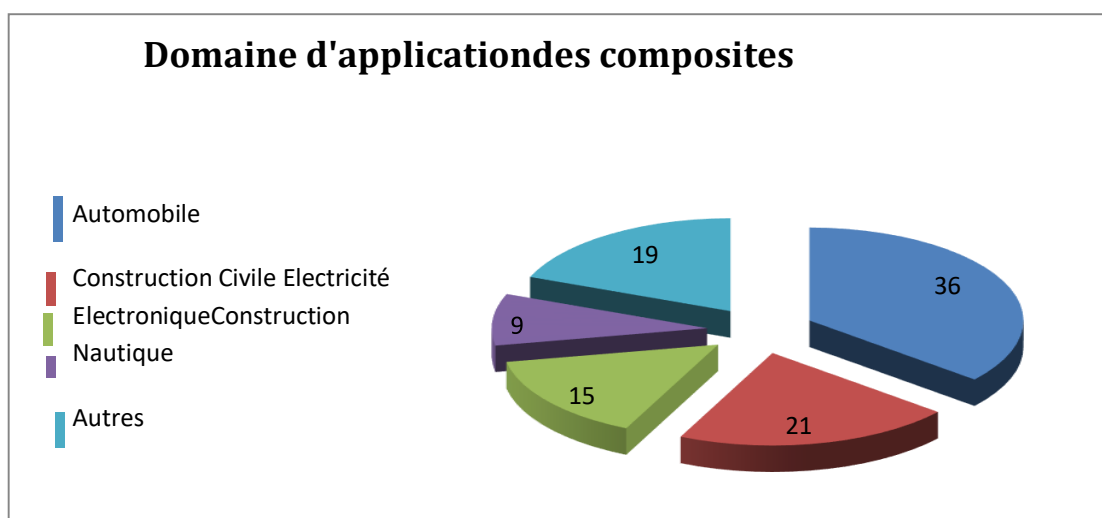


Figure I.15: Utilisation potentielle des matériaux composites (Mars 2003) [2].

I.10. Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- leur résistance la corrosion et aussi à la fatigue ;
- leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- la maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène ;
- la maîtrise des procédés de transformations et des performances des matériaux qui sous-entend une très bonne connaissance des constituants mis en place ;
- la mise en place de technologies et des filières pour la gestion des déchets en fin de vie qui est la partie la plus difficile à satisfaire en raison du caractère thermostable de la plupart des composites [12].

Chapitre II :
La résine polyester
insaturé

II.1. Historique

À partir des années 1950, la production industrielle des résines polyesters insaturés (UPR) a connu un essor important grâce à la découverte de leurs propriétés améliorées lorsqu'elles sont combinées avec des fibres de verre. Ces résines ont été utilisées pour fabriquer divers articles renforcés par des fibres de verre, tels que des matériaux pour le secteur du Bâtiment et Travaux Publics (BTP), des citernes, des réservoirs, des coques de bateaux et des carrosseries de véhicules. Ces articles sont produits à l'aide de différentes techniques telles que le moulage au contact, les procédés de Moulage par compression de mat preimprégné (SMC) ou Moulage par injection de compound (BMC), l'enroulement filamentaire, le Moulage par injection basse pression de résine (RTM), la pultrusion, etc. De plus, les résines polyesters insaturés (UPR) sont également utilisées sans renforcement, notamment comme liants dans le béton et les gelcoats [13].

Ils ont connu un renouveau important à partir de 1980, en particulier au niveau des formulations et de la fiabilité des procédés grâce au développement de technologies industrielles de moulage par injection et par compression dans l'industrie automobile [14].

Les résines UP sont largement dominantes dans l'utilisation des matériaux composites renforcés, représentant actuellement la matière plastique la plus couramment utilisée. Elles sont présentes dans la fabrication de 95% des composites thermodurcis renforcés [15].

Il existe de nombreuses formulations de résines de polyesters afin de répondre à une grande variété de besoins. Pour leur mise en œuvre, il est essentiel que ces résines possèdent une viscosité adaptée et une compatibilité suffisante (aptitude à s'imprégner) pour bien pénétrer les renforts. Ces caractéristiques physiques dépendent directement de la composition et de la structure chimique de la résine, telle que la masse moléculaire, la fonctionnalité chimique, etc. En d'autres termes, les formulations doivent être ajustées en fonction du type de procédé de transformation, de la complexité de la pièce à mouler et du temps de cycle souhaité [15].

En polycondensation, la structure moléculaire se fait au départ de monomères di-ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation. Les réactions de polycondensation se schématisent selon le mécanisme illustré par la figure. II.2 [18] :

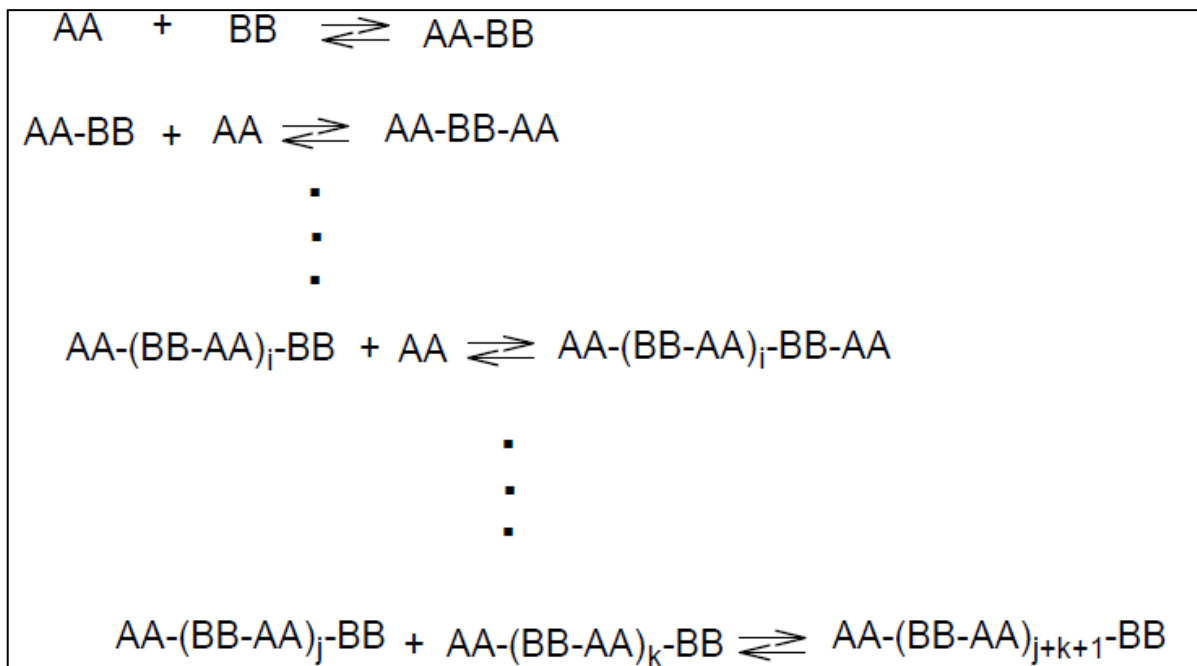
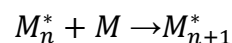


Figure II.2 : Schéma d'une réaction de polycondensation [18].

II.3.2. Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si on appelle M_n^* une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



Le signe étoile indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, causant ainsi une augmentation de la taille de la chaîne. On rappelle que l'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif [18].

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- L'initiation (ou amorçage) ;
- La propagation (ou croissance) ;
- La terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (monomères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des deux groupes suivants :

- La polymérisation radicalaire.
- La polymérisation ionique (cationique ou anionique) [18].

II.3.2.1. Polymérisation radicalaire

La littérature est particulièrement abondante sur la polymérisation radicalaire.

Sa facilité de mise en oeuvre et ses attraits économiques lui ont conféré une importance particulière dans l'industrie.

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R^* très réactifs (radicaux, anions, cations). Ces centres actifs additionnent, en un laps de temps très court (généralement inférieur à la seconde), un grand nombre de monomères (10^3 à 10^5 molécules par seconde). La figure II.3 montre un schéma explicatif d'une réaction en chaîne [18].

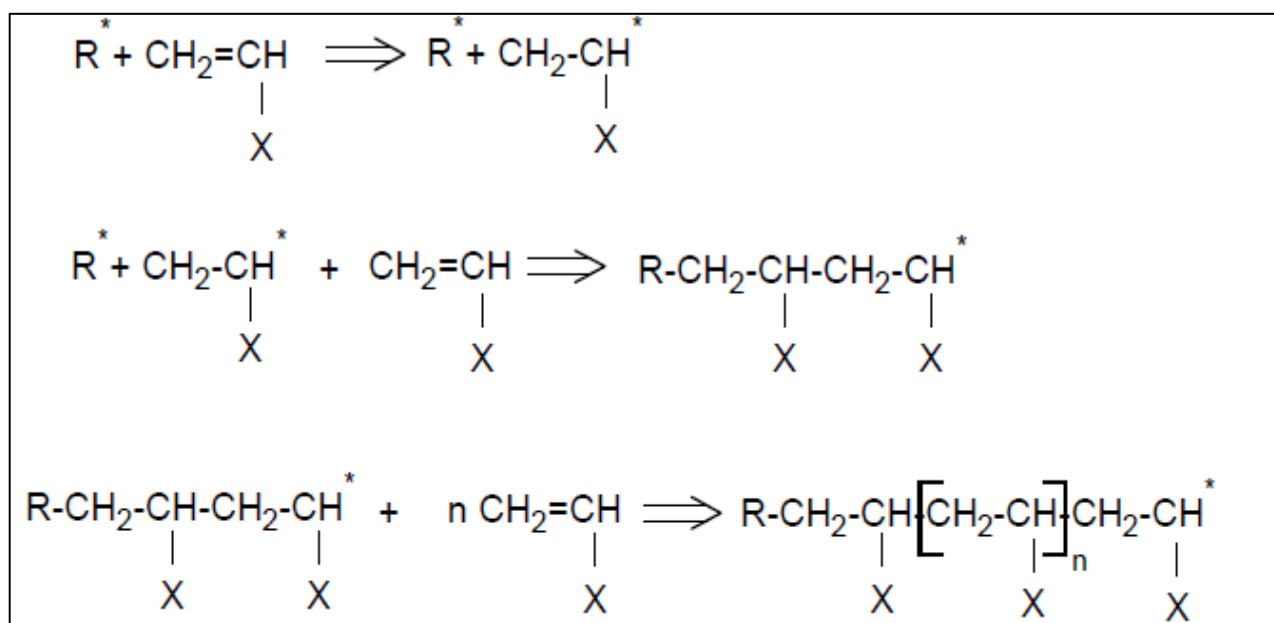


Figure II.3: Schéma d'une réaction en chaîne [18].

En polycondensation, au contraire, tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction (plusieurs heures) même pour des molécules de petites tailles (~200 à 300 unités structurales par molécule) [18].

II.3.1.2. La polymérisation ionique

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique [18].

a) *La polymérisation anionique*

Une polymérisation par voie anionique permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par: (1) une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes; (2) la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation) ; la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés ; (3) la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires [18].

b) *La polymérisation cationique*

La polymérisation cationique est une réaction cinétique en chaînes qui se produit sous l'action d'un amorceur acide et d'un centre actif porteur d'une charge positive, généralement associé à un contre ion négatif. Les amorceurs utilisées peuvent être des acides protiques, des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère [18].

II.3.3 La polymérisation par coordination

La polymérisation par coordination est un processus utilisé dans l'industrie notamment pour la synthèse du polyéthylène haute densité (PEHD), du polypropylène PP) isotactique, des copolymères, éthylène/propylène, de isomères de poly (1,3-diènes) et du polynorbornène.

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou la fixation des électrons n d'un monomère hétérocyclique sur un orbital d vacante d'un atome de métal de transition.

Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement :

- Les catalyseurs Ziegler – natta ;
- Les catalyseurs intermédiaires des métalcènes ;
- Les catalyseurs Philips ;
- Les catalyseurs métathèse [19].

II.4 Différentes classes de résines polyesters insaturés (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 UPR les plus courantes [13].

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 [13].

➤ **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 [13].

➤ **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 II.4. Le propylène glycol, l'éthylène glycol, le néopentyle glycol, le diéthylène glycol et le dipropylène glycol font partie des glycols les plus utilisés. Quelques-uns de ces glycols sont représentés en Figure II.5 [13].

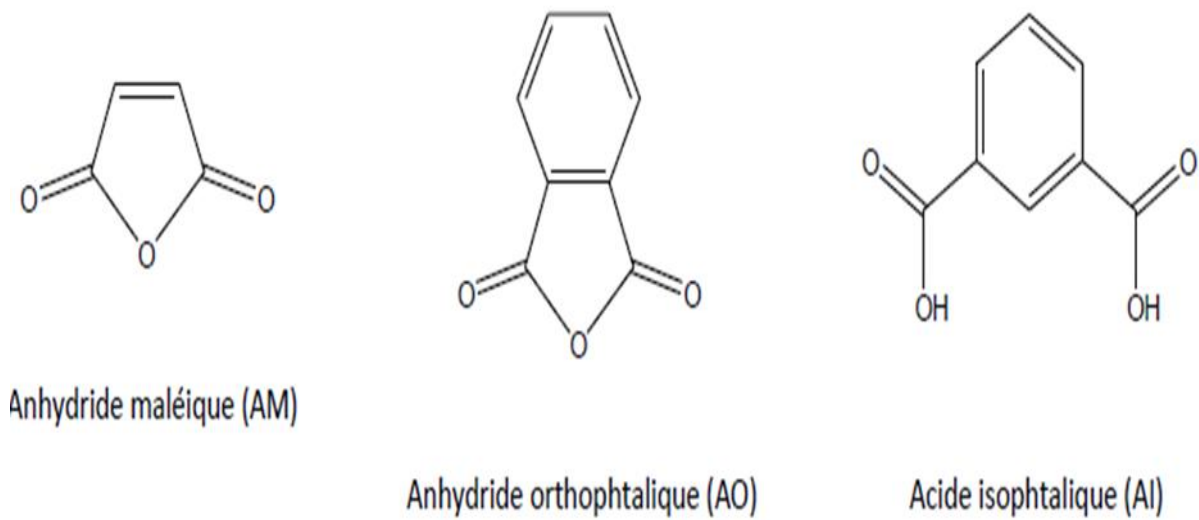


Figure II.4 : Structures des Anhydrides et diacide couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé [13].

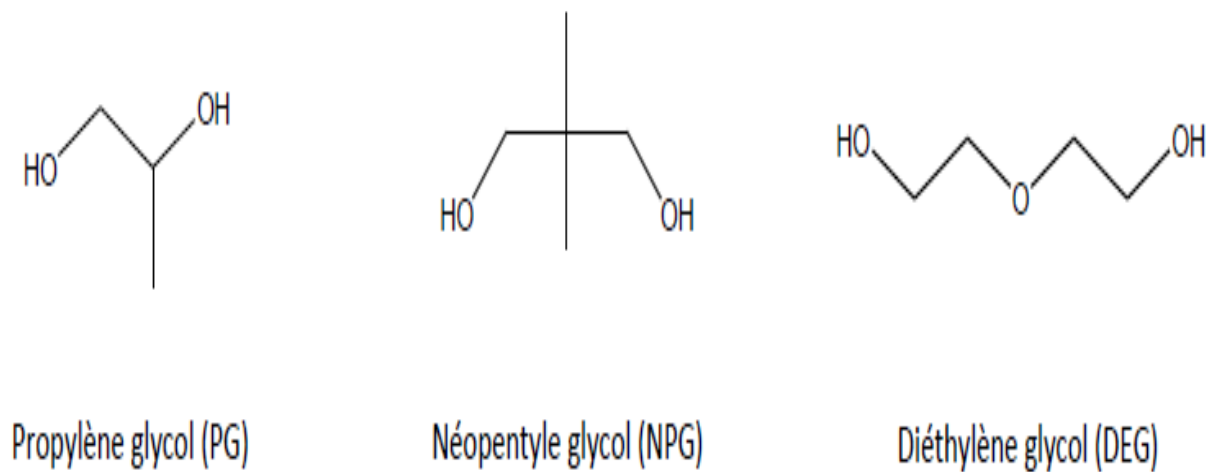


Figure II.5 : Structures des Glycols couramment utilisés pour la synthèse du prépolymère polyester insaturé [13].

II.5 Préparation d'une résine polyester insaturée

La réticulation de la résine conduit à des matériaux solides, infusibles et insolubles dans tous les solvants. La synthèse de ce matériau est réalisée en deux étapes :

- Une polyestérification pour la préparation prépolymère du polyester insaturé.
- La copolymérisation radicalaire faisant réagir les insaturations de la chaîne polyester et celles du co-monomère réactif, solvant du pré-polymère, le styrène.

Les systèmes réactifs à base de polyester insaturé sont vendus industriellement sous forme de mélange styrène-résine. Le styrène, en plus d'ajuster la viscosité, a une influence sur la cinétique de réaction ainsi que sur la morphologie du réseau, car il intervient directement dans la réaction de réticulation [10].

II.5.1. Préparation de prépolymère polyester insaturé

Globalement, le prépolymère polyester insaturé (polycondensat insaturé ou résine masse) est mis en solution dans un monomère insaturé (généralement le styrène), qui sert dans un premier temps de solvant puis qui va réagir avec les doubles liaisons du prépolymère polyester par réticulation : il a donc une double fonction de diluant et de réactif.

Pour éviter cette réaction, la résine est stabilisée avec un inhibiteur de réaction (hydroquinone) qui évite tout avancement de la réaction.

A cette résine, le fabricant et/ou le formateur peuvent ajouter des charges, des pigments, des agents thixotropes, accélérateurs (sels de Cobalt ou autres...) [16].

Le prépolymère polyester insaturé est synthétisé par polycondensation en masse à température élevée d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs diacides ou anhydrides d'acide. L'anhydride maléique étant couramment utilisé, l'exemple de la réaction d'un glycol sur ce dernier est fourni en Figure I.6, Cette réaction de polyestérification peut être décomposée en deux étapes :

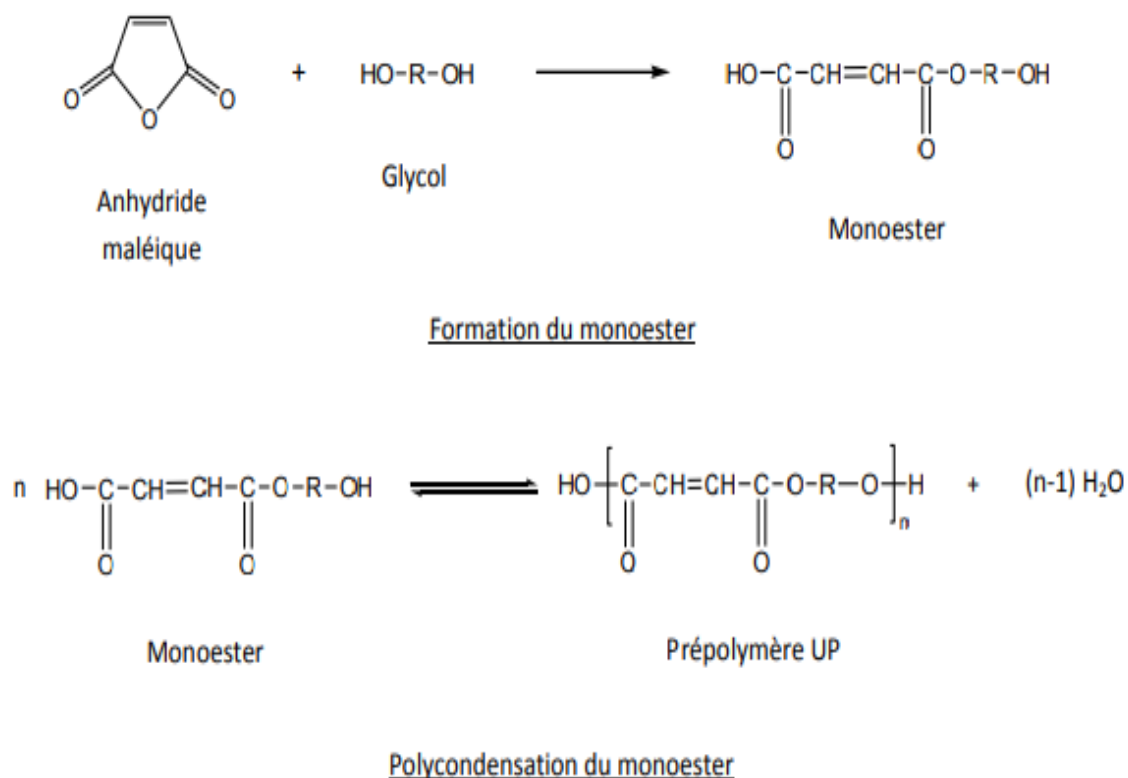
- la formation d'un monoester par addition du glycol sur l'anhydride
- la polycondensation du monoester.

La vapeur d'eau produite est évacuée du milieu réactionnel, afin de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la polycondensation.

Cependant, la structure chimique du prépolymère UP, présentée de façon simplifiée en Figure II.6, est en réalité relativement complexe en raison de nombreuses réactions secondaires. Des réactions d'isomérisation, d'Ordelt, de transestérification et de déshydratation du glycol ont été rapportées [13].

La réaction d'isomérisation a lieu au cours de la réaction de formation du monoester. Cette réaction secondaire est très importante car le groupe fumarate formé (isomère trans) est beaucoup plus réactif que le groupe maléate (isomère cis) au cours de la réticulation de la résine [13].

La réaction d'Ordelt est une réaction de saturation des doubles liaisons C=C par un groupe glycol, qui a lieu principalement au cours de la réaction d'isomérisation du monoester. Les groupes glycol ayant saturé une double liaison C=C peuvent réagir au cours de la polycondensation avec les fonctions acide, ce qui peut conduire à des structures



ramifiées très complexes [13].

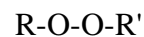
Figure II.6 : Synthèse du prépolymère polyester insaturé par polycondensation d'un monoester issu de l'addition d'un glycol sur l'anhydride maléique [13].

II.5.2. Système catalytique

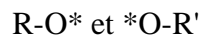
Un système catalytique fait intervenir trois sortes d'espèces chimiques : initiateur, inhibiteurs et accélérateurs. L'inhibiteur est en général introduit lors de la synthèse de la résine, il s'agit le plus souvent d'hydroquinone. Il retarde le début de la copolymérisation et permet, par exemple, une meilleure imprégnation des renforts en raison de son caractère retardateur [15].

L'inhibiteur permet aussi de conserver la résine liquide pendant environ 6 mois. L'accélérateur est sélectionné en fonction de la nature de l'inhibiteur. Les plus utilisés sont les sels de cobalt (octoate cobalt) ou les amines tertiaires aromatiques (diméthylaniline). Ils ont pour but d'augmenter la vitesse de décomposition de l'initiateur [15].

Ce dernier rend possible le début de la réaction de copolymérisation et est très souvent un peroxyde organique ayant pour formule générale :



Par décomposition chimique ou physique, il donne naissance à deux radicaux de la forme :



Ces radicaux sont très instables et vont naturellement chercher à se stabiliser en cassant les liaisons π des doubles liaisons du polyester ou du styrène. Il en résulte une simple liaison stable et un électron π qui va lui aussi chercher à se stabiliser par rupture d'une autre double liaison. La décomposition du peroxyde, en formant des radicaux, conduit donc à une réaction en chaîne. Les initiateurs couramment utilisés sont des peroxydes dérivés des cétones comme par exemple le peroxyde de méthyléthylcétone ou PMEC [15].

II.5.3. Additifs

Un additif est une substance ajoutée à un mélange, généralement en petites quantités, dans le but de modifier ou d'apporter une propriété spécifique. Dans le cas des composites à base de résine polyester, ces additifs chimiques peuvent influencer plusieurs

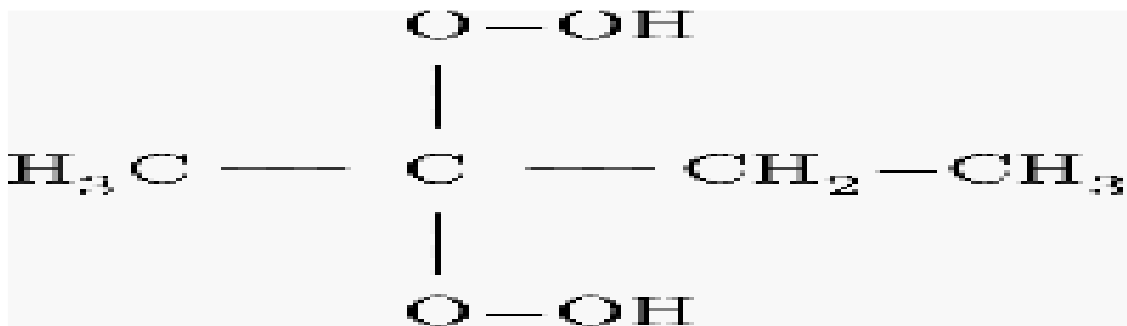
caractéristiques, telles que la couleur, les propriétés mécaniques, électriques, thermiques ou encore la résistance au feu. Lors de la fabrication des composites, les principaux additifs utilisés comprennent le catalyseur, le promoteur, l'inhibiteur et les retardateurs de flamme [20].

a. Le catalyseur

Le peroxyde éthylique méthylique cétone (MEKP) est le catalyseur qui est recommandé pour activer la réaction de polymérisation. C'est un explosif puissant à base de peroxyde d'acétone et des mesures de sécurité sont donc nécessaires lors de son utilisation et de son entreposage. A température ambiante, le MEKP est liquide, incolore et a une texture huileuse [20].

Dans l'industrie des composites, des solutions diluées de MEKP sont couramment utilisées. Ce catalyseur a pour fonction d'élever l'énergie de la macromolécule de polyester à un niveau où la réaction de copolymérisation peut se produire dans des conditions de transformation spécifiques prédéterminées [20].

Également, il est essentiel que le catalyseur, dont la structure moléculaire est



présenté à la Figure II.7, soit soluble dans le monomère et ne pas réagir chimiquement avec celui-ci.

Figure II.7 : Structure de Molécule de catalyseur MEKP [20].

b. Inhibiteur (C4)

L'inhibiteur est un composé dont le but est de ralentir la polymérisation de la matrice polymère, i.e. il agit sur la vitesse de réaction (facteur cinétique). Il a une fonction contraire à celle du catalyseur et ajouté à faible proportion (entre 0,01 et 0,1%), il retarde et stabilise le mécanisme de polymérisation. Lors de la fabrication des composites, l'inhibiteur est ajouté à la résine juste avant le catalyseur. Le phénomène d'inhibition ou de

retardement se manifeste par une réaction radicalaire durant l'étape de la propagation des chaînes de polymère. Le radical stabilisé réamorce une nouvelle macromolécule et la réaction de propagation est ralentie. Au niveau de la fabrication des composites, l'inhibiteur permet de contrôler la réticulation et d'améliorer l'imprégnation du renfort.

Il peut également être ajouté à différents produits chimiques pour palier certaines réactions indésirables, induites par des températures élevées, la présence d'oxygène ou des rayons UV [20].

c. Accélérateur/promoteur

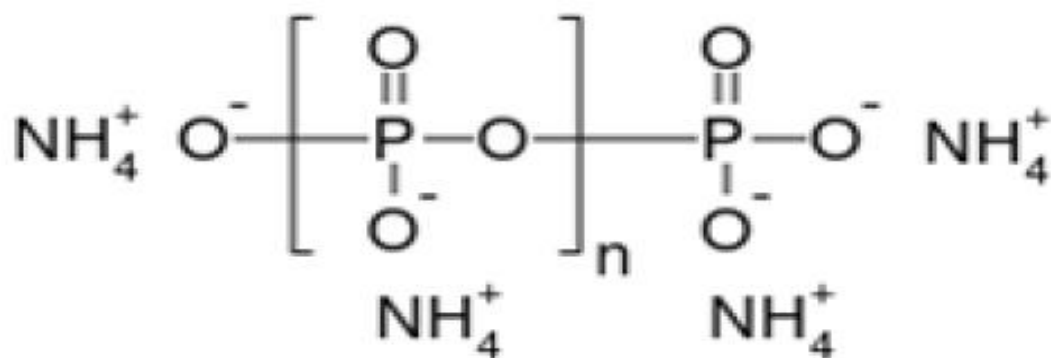
Afin d'obtenir une polymérisation rapide à une certaine température, on utilise des accélérateurs de polymérisation. Ces substances sont ajoutées en petites quantités au catalyseur pour augmenter son activité. Les accélérateurs couramment utilisés sont principalement des sels métalliques tels que l'octate de cobalt ou le naphtéate de cobalt.

Ces composés réagissent avec le catalyseur à température ambiante, libérant des radicaux libres qui amorcent la réaction de polymérisation [20].

d. Retardateur de flamme

Les composés phosphoriques sont souvent très utilisés en tant que retardateurs de flamme pour les polymères. L'ammonium polyphosphate (APP) est combiné sous la forme de poudre à des polymères riches en oxygènes tels que les polyesters [20].

Lors de la combustion du polymère, L'ammonium polyphosphate (APP) se décompose en groupes hydroxyde-acide qui se condense rapidement en acide polyphosphorique hautement réticulé. Celui-ci estérifie et déshydrate le polymère. Il y a alors formation de composés insaturés qui forment une couche carbonée protectrice



stoppant la propagation de la flamme [20].

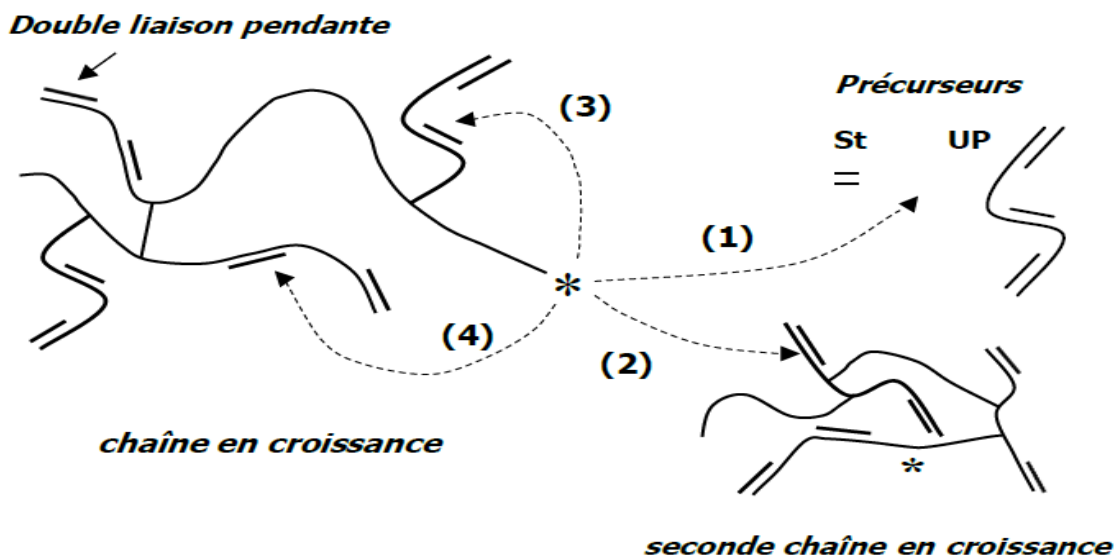
Figure II.8 : Structure moléculaire de l'ammonium polyphosphate [20].

II.5.4. La copolymérisation radicalaire

II.5.4.1. Réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines UP

Les résines UP polymérisent en masse par copolymérisation radicalaire des groupes fumarate (et maléate) du polyester avec le styrène. La Figure II.9 représente les différentes réactions radicalaires possibles d'une chaîne en croissance, la liaison formée pouvant être de type polyester-polyester, polyester-styrène, styrène-polyester ou encore styrène-styrène.

Le centre actif d'une chaîne en croissance peut réagir par réaction intermoléculaire avec un des précurseurs du réseau styrène ou polyester (1), ou avec une autre chaîne en croissance (ou désactivée par terminaison) (2). Mais il peut également réagir sur une double liaison pendante de sa propre molécule par réaction intramoléculaire dite de



cyclisation (3,4) [13].

Figure II.9 : Mécanisme de polymérisation d'une résine UP : les réactions intermoléculaires (1,2) et intramoléculaires (3,4) mises en jeu (les molécules des précurseurs styrènes (St) et polyester insaturé (UP) ont été volontairement simplifiées) [13].

Le styrène, en tant qu'allongeur de chaîne, forme des ponts de masses molaires variables (en fonction du nombre de motifs styrène impliqués) entre les motifs polyester.

Les réactions polyester-polyester intramoléculaires et intermoléculaires peuvent engendrer des mailles entièrement constituées de polyester [13].

II.5.4.2 Mécanisme de polymérisation radicalaire

La polymérisation commence par l'apport d'un amorceur radicalaire (peroxyde organique) qui conduit à la création de radicaux libres R^\bullet . La réaction peut advenir de deux façons [20]:

- Décomposition thermique du catalyseur peroxyde :



- Décomposition par oxydoréduction avec le promoteur de cobalt :



En théorie, la présence du promoteur n'est pas requise. Cependant étant donné que la cinétique de décomposition thermique du catalyseur est très lente, l'ajout du promoteur augmente la vitesse de réaction, puisqu'il réagit avec le catalyseur peroxyde. La réaction de polymérisation radicalaire de la résine UP comporte quatre étapes principales [20] :

1. Réaction d'inhibition: décomposition et inhibition du centre actif

L'inhibiteur de polymérisation a un rôle très important puisqu'il assure la conservation et fait varier le temps de gel en consommant les radicaux libres engendrés par la décomposition de l'amorceur [20].

2. Réaction d'amorçage : formation d'un centre actif

Les radicaux libres réagissent avec le styrène et le polyester insaturé pour créer des liens (réticulation). Cela mène à la formation de micro-gels : les radicaux en fin de chaîne peuvent être alors coincés dans les micro-gels donnant lieu à une propagation interne ou en surface [20].

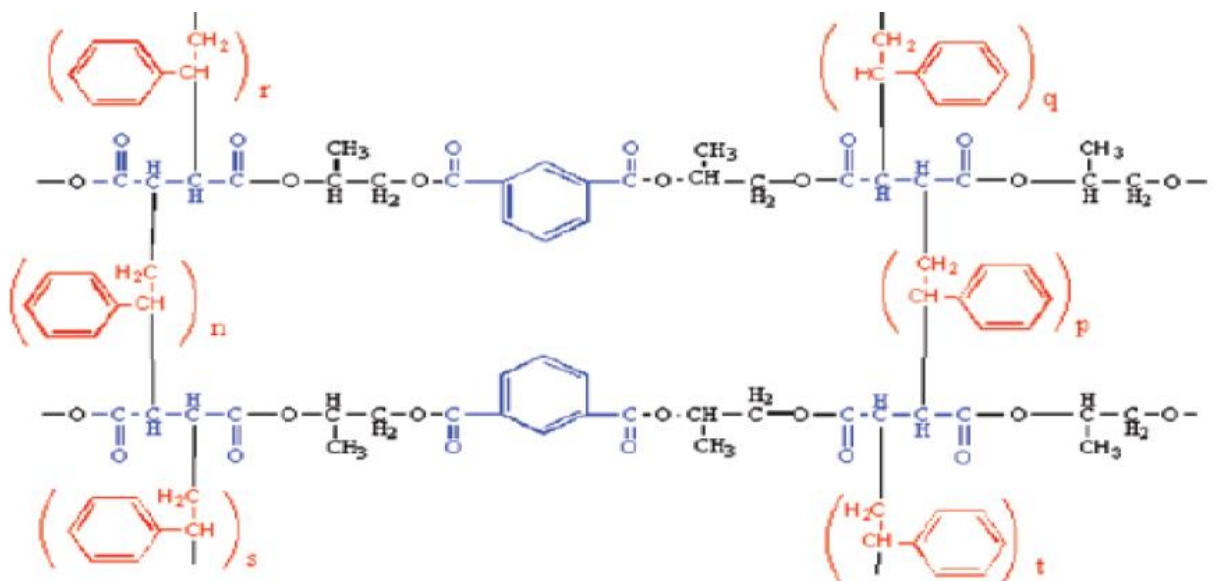
3. Cuisson : réaction de propagation

Les deux mécanismes de propagation entraînent la croissance des gels existants et la formation de nouveaux micro-gels. Lors de cette étape, la viscosité augmente

graduellement jusqu'à l'obtention d'un solide. La gélification correspond approximativement au début de cette étape [20].

4. Post cuisson: réticulation complète

Bien que la résine soit solide, la réticulation complète peut prendre beaucoup plus de temps. Ainsi, une post-cuisson est généralement réalisée.



La résine polymérisée forme un réseau tridimensionnel, présenté à la Figure II-10. La réaction de polymérisation est accompagnée d'une forte réaction exothermique et d'un retrait de la résine après la complétion de la réaction [20].

Figure II.10: Réseau tridimensionnel d'une résine polyester insaturée [20].

II.6. Propriétés de la résine polyester

Les résines polyesters insaturés présentent plusieurs propriétés mécaniques, chimiques et thermiques importantes.....etc. [21]:

a) Propriétés mécaniques :

1. Résistance à la traction : Les résines polyesters insaturés renforcées par des fibres de verre offrent une bonne résistance à la traction, ce qui signifie qu'elles peuvent résister à des forces de traction élevées sans se rompre.

2. Rigidité : Les résines polyesters insaturés ont une rigidité élevée, ce qui les rend appropriées pour des applications nécessitant une stabilité structurelle et une résistance aux déformations.

3. Ténacité : Bien que les polyesters insaturés puissent être relativement rigides, certains additifs ou modifications de formulation peuvent améliorer leur ténacité, c'est-à-dire leur capacité à résister à la propagation des fissures [21].

b) Propriétés chimiques :

1. Résistance à la corrosion : Les résines polyesters insaturés présentent une bonne résistance à la corrosion, ce qui les rend adaptées à des applications dans des environnements chimiquement agressifs.

2. Résistance aux solvants : Les résines polyesters insaturés sont généralement résistantes à de nombreux solvants, ce qui les rend adaptées à des applications où elles peuvent être exposées à des produits chimiques ou à des agents nettoyants [21].

c) Propriétés thermiques :

1. Température de transition vitreuse (T_g) : Les résines polyesters insaturés ont une T_g relativement élevée, ce qui signifie qu'elles conservent leur rigidité et leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures plus élevées.

2. Stabilité thermique : Les résines polyesters insaturés peuvent avoir une bonne stabilité thermique, ce qui leur permet de maintenir leurs propriétés mécaniques et chimiques à des températures élevées sans se dégrader significativement.

Il est important de noter que les propriétés exactes des résines polyesters insaturés peuvent varier en fonction de la formulation spécifique, du processus de fabrication et des conditions d'utilisation [21].

d) Propriétés électriques

Les résines polyesters insaturés présentent certaines propriétés électriques qui les rendent appropriées pour certaines applications. Voici quelques propriétés électriques courantes associées aux résines polyesters insaturés :

1. Rigidité diélectrique : Les résines polyesters insaturés peuvent avoir une bonne rigidité diélectrique, ce qui signifie qu'elles peuvent résister à des tensions élevées sans se dégrader ou provoquer des décharges électriques.

2. Constante diélectrique : La constante diélectrique des polyesters insaturés est généralement faible, ce qui indique qu'ils ont une capacité à stocker les charges électriques de manière efficace.

Il est important de noter que les propriétés électriques des résines polyesters insaturés peuvent varier en fonction de leur formulation spécifique, de la présence d'additifs et des conditions d'utilisation [21].

e) **Propriétés physiques**

Les résines polyesters insaturés présentent diverses propriétés physiques :

1. Densité : Les résines polyesters insaturés ont généralement une densité relativement faible, ce qui les rend légères et adaptées à des applications nécessitant des matériaux légers.

2. Transparence : Certains polyesters insaturés peuvent être transparents, ce qui permet leur utilisation dans des applications où la transparence est requise, telles que les revêtements ou les pièces transparentes.

3. Stabilité dimensionnelle : Les résines polyesters insaturés peuvent présenter une bonne stabilité dimensionnelle, ce qui signifie qu'elles ont tendance à conserver leur forme et leurs dimensions initiales lorsqu'elles sont soumises à des variations de température ou d'humidité.

4. Résistance aux produits chimiques : Les résines polyesters insaturés peuvent résister à certains produits chimiques tels que les solvants, les acides et les bases, ce qui les rend adaptées à des environnements chimiquement agressifs.

5. Imperméabilité : Les résines polyesters insaturés peuvent avoir une faible perméabilité aux gaz et aux liquides, ce qui peut être bénéfique dans certaines applications nécessitant une barrière contre la transmission de substances.

6. Absorption d'eau : Les polyesters insaturés peuvent présenter une certaine capacité d'absorption d'eau, bien que cela puisse varier en fonction de la formulation spécifique. Une absorption d'eau excessive peut affecter les propriétés mécaniques et dimensionnelles du matériau. Il est important de noter que les propriétés physiques des résines polyesters insaturés peuvent varier en fonction de la formulation spécifique, des additifs utilisés et des conditions d'utilisation [21].

II.7. Applications de résine polyester insaturé

Les applications des résines thermodurcissables à base de polyester insaturé sont nombreuses. On peut citer [17] :

- La fabrication des pièces électriques, des produits de consommation et des matériaux anticorrosifs.
- Dans le domaine du bâtiment, les plaques planes et ondulées fabriquées en polyester renforcé de fibres de verre sont utilisées dans des toitures, des auvents, des parements muraux, des accessoires décoratifs, des clôtures, des accessoires de salle de bains, du revêtement de planchers en béton.
- Dans le domaine du transport, les applications des polyesters comprennent des pièces et des carrosseries d'automobiles, des cabines de camion et des camions-citernes.
- Dans le domaine de l'électricité, les thermodurcissables à base de polyester insaturé ont en général de bonnes propriétés isolantes et sont souvent utilisés avec une armature en fibre de verre.
- Les produits de consommation incluent des articles divers tels que des



articles de voyage, des

chaises, des cannes à pêche, des plateaux de cafétéria, des tuyaux et des conduits, ainsi que des coques de bateaux.

a)

b)

c)

Figure II.11 : Quelques utilisation de structure sandwich :

a) bâtiment, b) transport, c) sport [22].

➤ Le polyester armé de fibre de verre sert aussi à fabriquer des tuyaux, des réservoirs, des conduits, des grilles et des chicanes utilisés en milieu corrosif.

➤ Les articles fabriqués en polyester insaturé ordinaire ont une résistance limitée à la dégradation chimique. La résistance aux agents chimiques peut être améliorée considérablement par modification de la résine de base ainsi que par une formulation appropriée. Les polyesters insaturés peuvent être formulés aussi pour obtenir des matériaux ayant de bonnes propriétés ignifuges. Les articles (ou pièces de grandes dimensions) fabriqués à l'aide de la technologie moderne, à partir de polyester renforcé à la fibre de verre, démontrent un comportement satisfaisant dans des applications à l'extérieur. Il existe des formulations et des techniques qui permettent de fabriquer des matériaux ayant une meilleure et même une excellente résistance aux intempéries, mais ces matériaux sont très onéreux [17].

II.8. Les avantages et les inconvénients de la résine Polyesters insaturés

Sont représentés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients de la résine UP [23].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Bonne accroche sur fibres de verre • Bonne résistance chimique • Mise en œuvre facile • Tenue en température (> 150 °c) • Prix réduit 	<ul style="list-style-type: none"> • Résistance mécanique réduite • Coloration en masse difficile • combustibilité

Chapitre III :
La fibre de verre

III.1. Historique

Le terme fibres de verre désigne à la fois les fibres utilisées comme isolant thermique, bien connues parce qu'elles sont apparentes dans de nombreuses utilisations courantes, et celles utilisées comme renforts, objet de ce dossier, peu visibles dans leurs applications finales parce que le plus souvent associées à des matrices organiques pour former ce que l'on appelle communément des composites. Tenant compte de la présentation et de l'adaptation des fibres de renfort aux méthodes de transformations textiles, la normalisation française a retenu, pour distinguer ces dernières, le terme générique verre textile [24].

La fibre de verre a été inventée en 1836 par Ignace Dubus-Bonnel, un négociant de Lille. Il déposa une demande de brevet portant sur le "tissage du verre rendu malléable par la vapeur, pur ou mélangé avec la soie, laine, coton ou lin".

Les tissus de Dubus-Bonnel ont été primés à l'Exposition de 1839 mais, malgré son succès, cette nouvelle fibre est ensuite tombée dans l'oubli en raison de son coût de fabrication élevé.

Les matériaux renforcés de fibres de verre ont fait leur première apparition en tant que matériaux de pointe dans l'aéronautique, le sport et l'automobile de compétition. Ils ont notamment permis de meilleures performances dans les domaines du saut à la perche ou des courses nautiques [25].

Les fibres de verre constituent le renfort le plus répandu pour les matériaux composites, et représentent environ 99% en poids des renforts sans prendre en compte le caoutchouc renforcé. La production industrielle des fibres en verre a débuté dans les années 1930 avec la création de la société Owens Corning [1].

Actuellement, plusieurs secteurs industriels utilisent les composites pour la fabrication de leurs produits comme les bateaux, les pales d'éoliennes, etc. Ces composites sont principalement les composites thermodurcissables renforcés de fibres de verre. En 2010, les matrices thermodurcissables, principalement les résines en polyester, sont les plus produites avec un pourcentage de 95% contre les matrices thermoplastiques (5%). Au niveau du renfort, les fibres de verre sont les plus produites comme (la figure III.1) indique [26].

En 2019, ces composites polyester/fibres de verre restent les composites les plus utilisés dans le monde (figure III.2) mais avec un taux inférieur à celui de 2010[26].

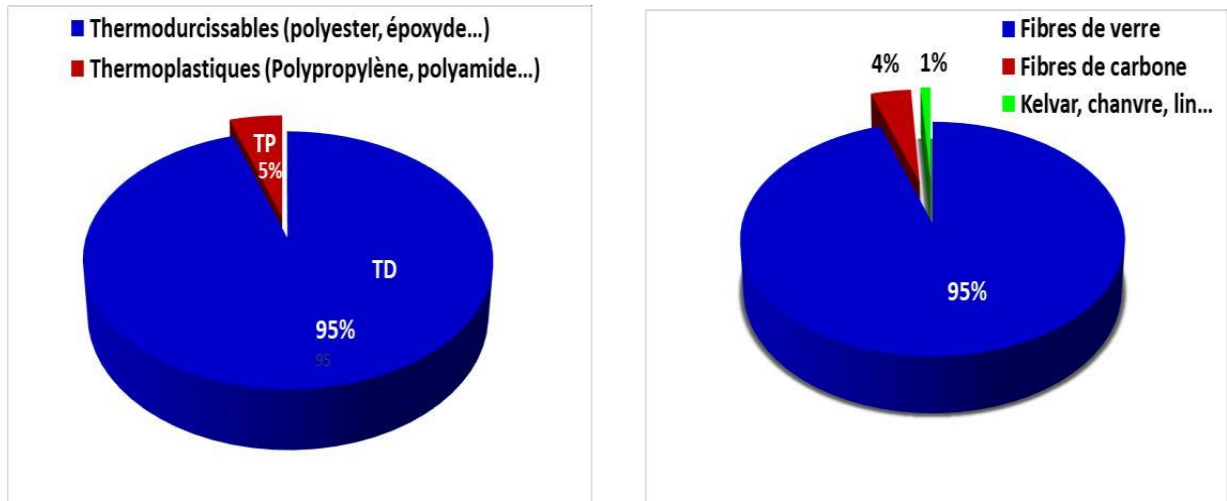


Figure III.1: a) Pourcentage des matrices des composites et b) Pourcentage des renforts des composites en 2010 [26].

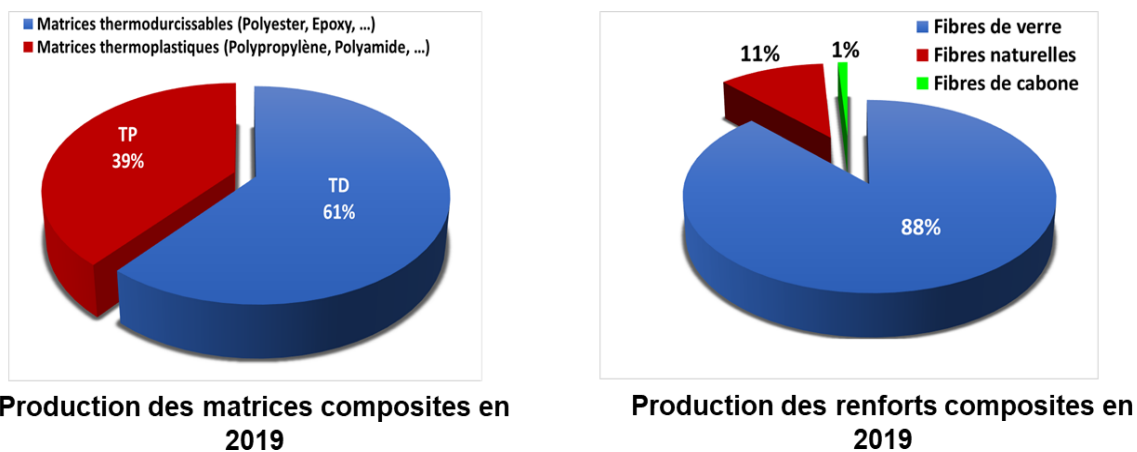


Figure III.2 : Nature de matrice et de renfort des composites les plus produits [26].

III.2. Définition

Les fibres les plus employées sont les fibres de verre. Elles constituent le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elles sont obtenues à partir du sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore) [3].

Les fibres de verre sont des filaments de verre. Elles sont élaborées, sous faibles diamètres, à partir d'un verre textile, par fusion directe du mélange des matières premières, à température de 1500°C, à travers une filière en platine, suivie d'un étirage/fibrage à température 1300°C [26].

III.3. Structures des renforts (fibre de verre)

Les renforts fibreux sont la structure du renfort la plus utilisée actuellement dans l'industrie des composites qui cherche une masse minimale, en assurant la résistance et la rigidité requises. Il y a principalement deux structures de renfort qui sont [26]:

- **La forme linéique** : ce sont des fibres de diamètres de l'ordre de quelques micromètres. Elles sont assemblées en des fils ou en des mèches de différentes formes (figure III.3/a).
- **Les formes ou tissus surfaciques (2D)** : ce sont des formes surfaciques de types tissus, mats ou rubans, principalement développés dans les fibres de verre. Ce type de forme est à la base une structure bidirectionnelle (2D) qui est utilisée pour les pièces de forme (plaque ou coque).

Pour les mats : ce sont des nappes de filaments, de fibres discontinues, disposés sans orientation préférentielle (figure III.3/c). Cette absence d'orientation rend les matériaux déformables, quasi-isotropes dans leur plan et peu coûteux. Mais ils ont des propriétés mécaniques moindres que celles des tissés ou des unidirectionnels [26].

Pour les tissus : ils sont réalisés sur des métiers à tisser par entrecroisement des mèches selon deux directions perpendiculaires : chaîne et trame (figure III.3/b). Ils peuvent avoir différentes structures de tissage : la toile, le taffetas, le sergé et le satin (figure III.4). Cette armure sert à contrôler la rigidité du tissu [26].

Il existe des autres architectures fibreuses complexes multidirectionnelles 3D voir même 4D. Le type de tissu est choisi en fonction de sa drapabilité, c'est à dire son aptitude à recouvrir la forme plus ou moins complexe de la pièce sans faire de plis. Il est aussi est surtout choisi en fonction des sollicitations mécaniques que va subir la pièce [27].

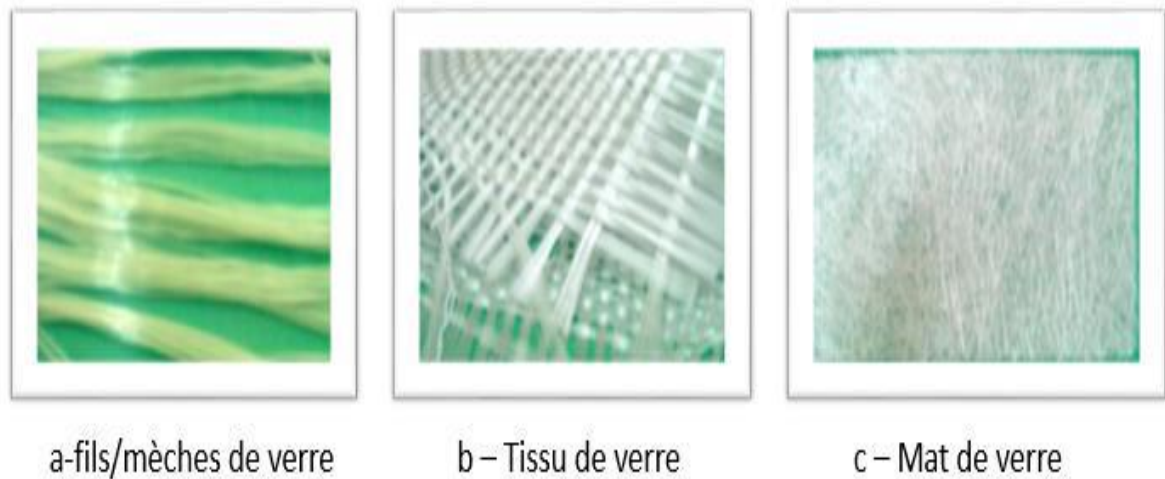


Figure III.3 : Formes réelles de renforts à base de fibres de verre [26].

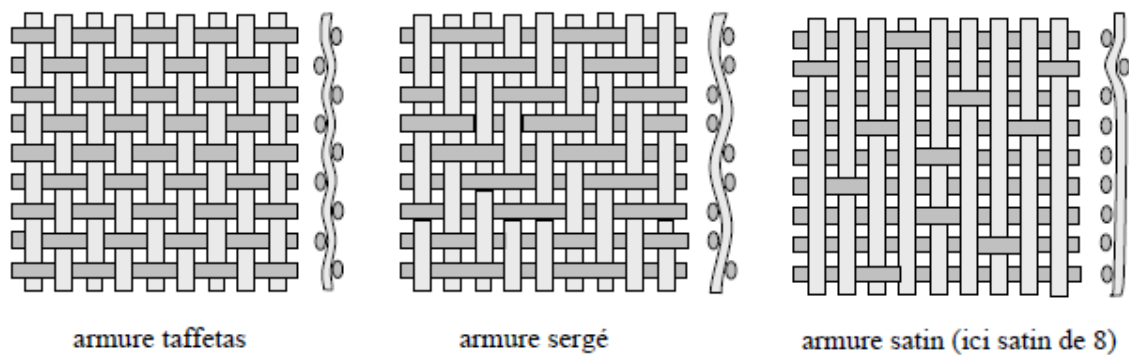


Figure III.4 : Les principaux types d'armures des tissus [26].

III.4. Types et caractéristiques de la fibre de verre

III.4.1. Types de la fibre de verre [28]

Il existe plusieurs types de verre qui se classent selon leur domaine d'application. On distingue différents types de fibre :

- verre E : le plus courant, il possède de bonnes propriétés diélectriques ;
- verre D : il est destinée aux applications de construction ou électronique, en raison de ses propriétés diélectriques supérieures aux autres fibres de verre ;

- verre C : il est très résistant chimiquement et est principalement utilisé pour les applications anticorrosion ;

- verre R ou S : il est destiné pour les applications haute performance du fait de sa résistance en traction et son module d'élasticité supérieurs aux autres fibres de verre ;

Les fibres de verre sont fragiles et sensibles à l'abrasion. Pour cette raison, elles sont revêtues d'une résine ou ensimage qui a pour fonction de protéger les fibres mais qui favorise également l'adhésion de la matrice.

III.4.2. caractéristiques de la fibre de verre

Le matériau composite doit ses caractéristiques mécaniques à la combinaison des caractéristiques mécaniques de la résine et des renforts ; les fibres dans certains cas, d'où la nécessité d'identifier les caractéristiques mécaniques des fibres en eux-mêmes [28].

Le tableau III.1 ci-dessous résume les caractéristiques mécaniques des fibres.

Tableau III. 1 : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre [28].

Caractéristiques	Type E	Type D	Type C	Type R	Type S
Résistance en traction (MPa)	3500	2450	2800	4650	4650
Modules-en traction (GPa)	73,5	52,5	70	86,5	86,5
Allongement à la rupture (%)	4,5	4,5	4,0	5,3	5,3

Actuellement, c'est de loin le renfort le plus utilisé dans les matériaux composites en raison du rapport performance mécanique/prix. Suivant leur composition, notamment le verre E qui rassemble presque l'ensemble de la production (~ 98%) ; le reste étant réparti entre les verres A, C, D, R et S qui sont utilisés pour des applications spécifiques [12].

Les caractéristiques majeures de ces fibres de verre sont répertoriées dans le Tableau III.2:

Tableau III.2 : Les caractéristiques de Fibres de verre [12]

Type	Caractéristiques générales
A	Haute teneur en alcali
C	Bonne résistance chimique
D	Hautes propriétés diélectriques
E	A usage général ; bonne propriétés électriques
R,s	Haute résistance mécanique

III.5. Composition chimiques des fibres des verres

Les fibres de verre sont constituées par la Silice, l'Alumine, la Chaux, la Magnésie, l'Oxyde de Bore, le Fluore, l'Oxyde de Fer, l'Oxyde de Titane, l'Oxyde de Sodium, l'Oxyde de Potassium. La composition en pourcentage de masse en chaque composant chimique varie d'un type de fibre de verre à un autre, ci-dessous le tableau III.3. Récapitulatif de la composition chimique des types E, D et R [29].

Tableau III.3 Composition chimique des différents types de fibres de verre [29].

Constituant		Composition en masse (%)		
		Verre E	Verre D	Verre R
Silice	SiO ₂	53-54	73-74	60
Alumine	Al ₂ O ₃	14-15.5	/	25
Chaux	CaO	20-24	0.5-0.6	9
Magnésie	MgO			6
Oxyde de bore	B ₂ O ₃	6.5-9	22-23	
Fluore	F	0-0.7		
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	<1	0.1-0.2	
Oxyde de titane	TiO ₂			
Oxyde de sodium	Na ₂ O	<1	1.3	
Oxyde de potassium	K ₂ O		1.5	

III.6. Fabrication des fibres des verres

Les fibres de verre qui sont à faible coût de production, et qui constituent le renfort le plus utilisé actuellement (bâtiment, nautisme et autres applications non structurales aéronautiques). Leur fabrication se fait en général par étirage décrit par la figure III.5. Les oxydes minéraux constituant la matière première (silice, alumine etc...) sont mélangés en proportion voulue suivant le type de fibre de verre désiré. Ce mélange est ensuite porté à très haute température ($>1550^{\circ}\text{C}$) afin d'être liquéfié pour être étiré à travers une filière sous forme de filaments de diamètres calibrés. Ces filaments isotropes sont ensimés pour optimiser l'adhésion de la matrice, puis assemblés pour former les fils, eux-mêmes stockés sous forme de bobine appelée gâteau. Le gâteau est alors étuvé, pour éliminer l'eau résiduelle et pour stabiliser l'ensimage [30].

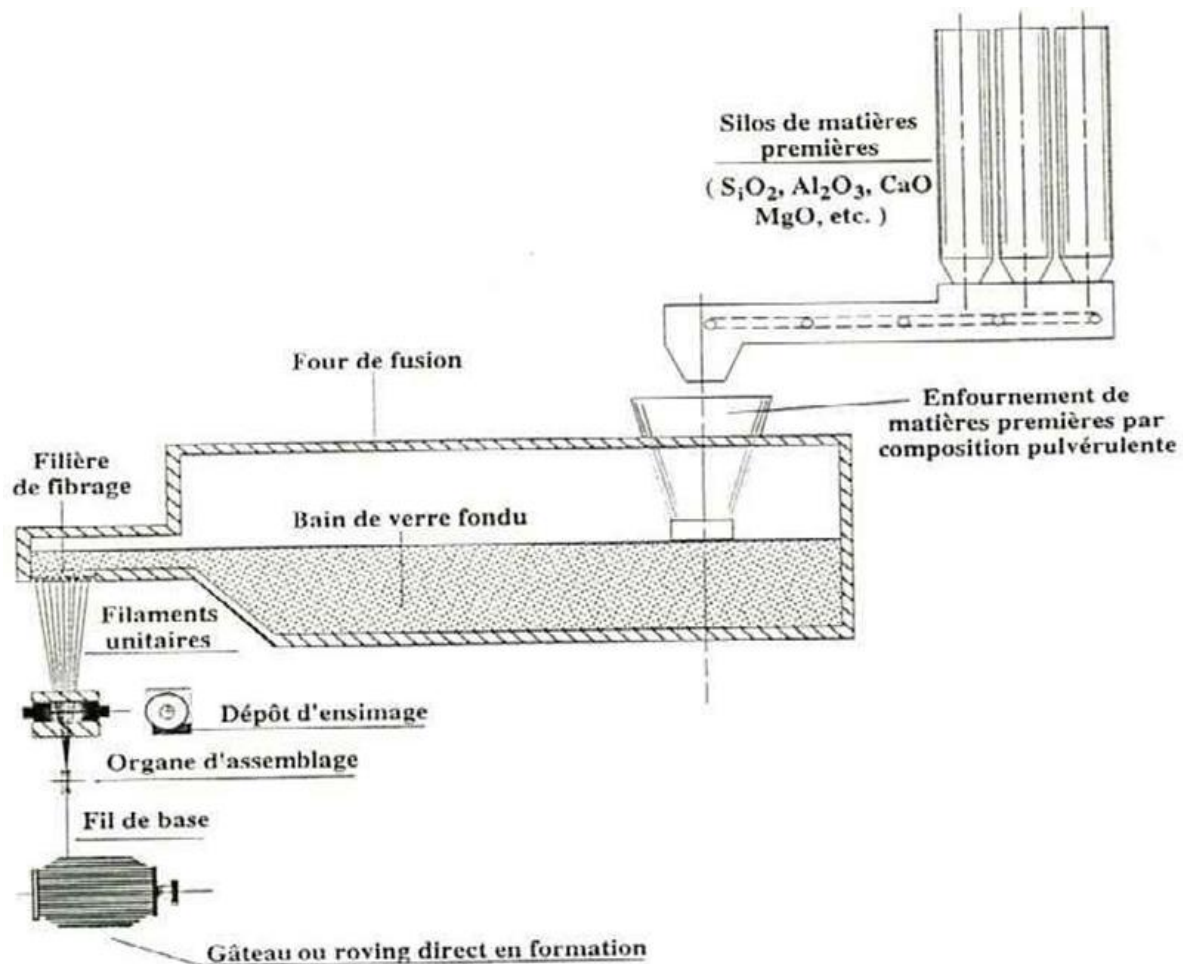


Figure III.5 : Description des différentes opérations du procédé mécanique d'étirage permettant la fabrication des fibres de verre [30].

Les fibres de verre ainsi obtenues sont amorphes, ce qui leur confère des caractéristiques mécaniques parfaitement isotropes. Cependant, leur faible module d'élasticité, ainsi que leur densité supérieure aux fibres de carbone limitent leur utilisation pour la fabrication de pièces structurales [30].

Les fibres de verre peuvent être ensuite transformées en produit pour l'utilisation industrielle de différentes formes selon leurs géométries. On trouve les fils de base, les fils broyés, les stratifils, les stratifils bouclés, les mats à fils coupés, les mats à fils continus et les tissus. La figure III.6. Montre différentes formes des fibres de verre à utilisation industrielle. Les fibres de verre sont connues par leur faible masse volumique et leurs bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que leur tenue en température. En effet leurs caractéristiques mécaniques sont maintenues même à une température de 1500 °C [29].

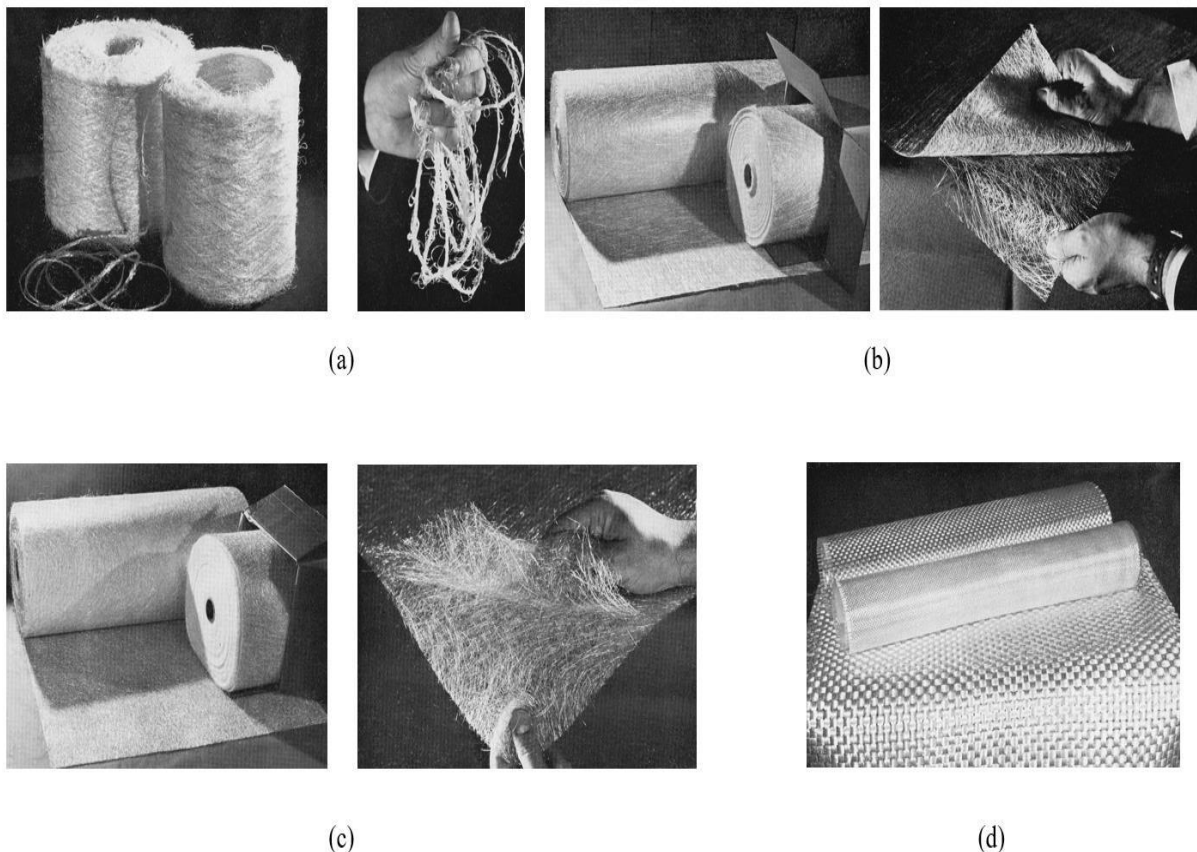


Figure III.6 : Fibres de verre en (a) stratifiés bouclés (b) mat à fils coupés (c) mat à fils continus (d) tissu obtenu à travers de stratifiés [29].

III.7. Propriétés des Fibre de verre

La fibre de verre E est la plus utilisée, que ce soit dans l'industrie textile ou pour les composites, et se retrouve dans 90 % des renforts. On distingue différents Propriétés des Fibre de verre E [31] :

a) Propriétés physiques et mécaniques

Les produits à base de fibre de verre E sont particulièrement résistants à l'abrasion et aux vibrations. Leur résistance spécifique (résistance traction sur masse volumique) est supérieure à celle de l'acier. Cette caractéristique permet de développer des fils de verre qui renforceront des composites hautes performances tout en garantissant leur flexibilité.

b) Propriétés thermiques

La fibre de verre E possède une faible conductivité thermique (pour le feutre : $0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La fibre peut faire face à des températures de plus de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et est incombustible.

c) Résistances chimiques

Les produits en fibre de verre E résistent aux huiles, aux solvants et la majorité des agents chimiques. De plus, ils sont imputrescibles.

d) Stabilité dimensionnelle

Le fil de verre est insensible aux variations de température et d'hygrométrie et son coefficient de dilatation est peu élevé.

e) Propriétés électriques

Le fil de verre E a une excellente résistance diélectrique même à faible épaisseur.

III.8. Application de fibre de verre

La fibre de verre est utilisée pour le renforcement, l'isolation et l'optique. Le renforcement est de loin l'application la plus importante. Dans 9 cas sur 10, les fibres de verre servent à renforcer les bétons ou les polymères (matériaux plastiques thermodurcissables comme le Polyester ou l'époxy) en vue de fabriquer des matériaux composites capables de se substituer à l'acier [25].

Par ailleurs, les fibres de verres, grâce à leur souplesse, leur transparence et leur excellente capacité de transmission de la lumière, sont employées comme fibres optiques dans le domaine médical (endoscopie) et dans le domaine des télécommunications où la Fibre optique est une technologie d'avenir [25].

Cependant, Les composites les plus répandus sont ceux à base de fibres de verre ou GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer) en raison de leur légèreté par rapport aux métaux mais plus lourde que les fibres de carbone, leur résistance à la corrosion, leur prix accessible et leurs bonnes propriétés mécaniques. On les retrouve dans la fabrication de nombreux articles utilisés dans la vie courante de même que dans l'industrie des transports. La figure III.7 illustre les différents domaines d'application des composites à fibre de verre [32].

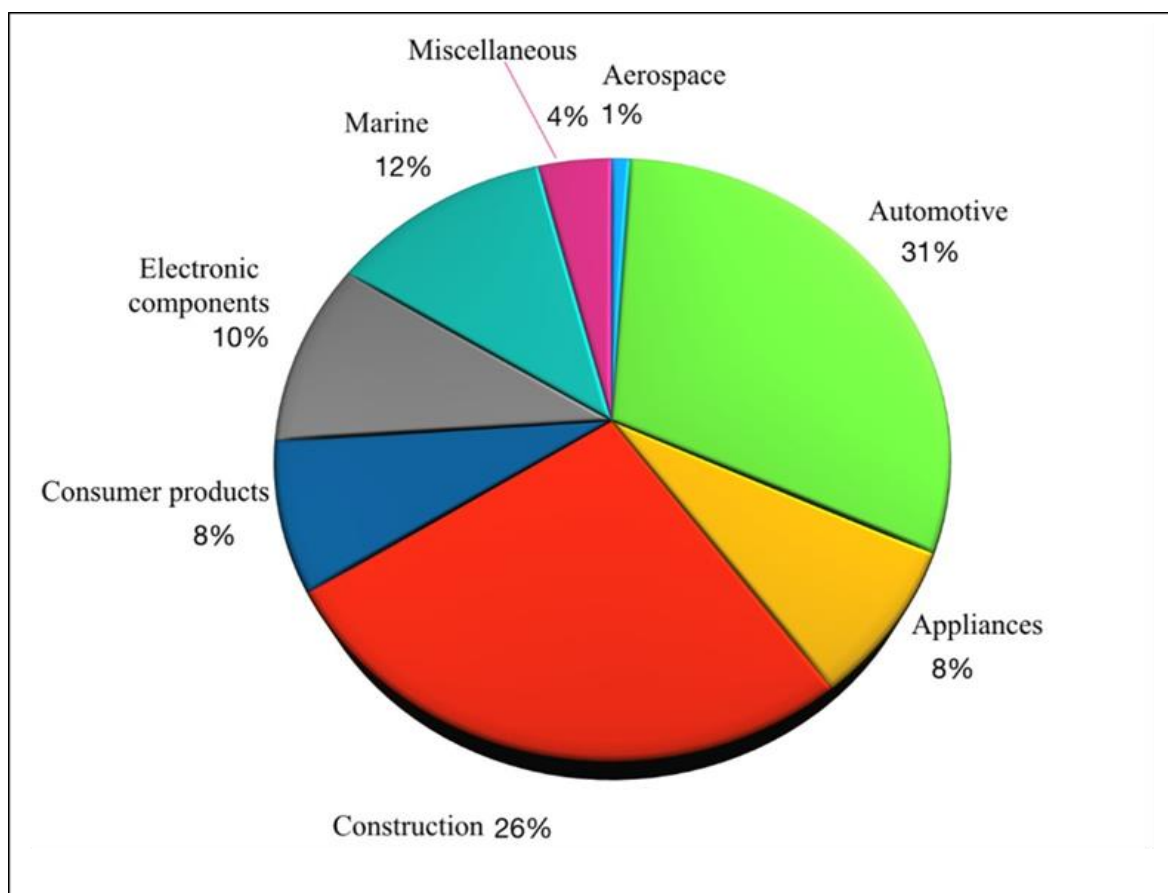


Figure III.7 : Domaines d'application pour les composites à fibres de verre Tirée de (London) [32].

III.9. Les avantages et les inconvénients des fibres de verre

Les avantages et les inconvénients des fibres de verre sont représentés sur le tableau (III.4) [23] :

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Bonne résistance thermique et électrique -Bonne résistance aux agents chimiques et à l'humidité. -Bonne compatibilité avec les matrices organiques. -Faible coût. 	<ul style="list-style-type: none"> - Caractéristiques mécaniques moyennes, notamment la rigidité élastique. -Tenue au choc médiocre

III.10. Les travaux en utilisent la fibre de verre

Le complexe enrobé bitumineux - grille en fibre de verre a montré un très bon comportement sous un grand nombre de cycles de chargement sur plusieurs chantiers existants. Elle peut être utilisée pour des réparations locales (joints, fissures localisées) ou bien sur toute la surface de la chaussée. Les exemples présentés par la suite le confirment [1].

III.10.1. Exemples de chantiers avec grilles en fibre de verre et retours d'expérience

La grille en fibre de verre enduite fait partie des complexes anti-fissures rigides qui ont donné des résultats plus que satisfaisants sur des nombreux chantiers de chaussées, des plateformes aéroportuaires, portuaires et industrielles. Dans cette partie nous rappelons quelques exemples des chantiers ou des grilles de la même famille que celle étudiée ont été employées comme renforcement [1].

1. Exemples de renforcement des structures existantes

a. Renforcement des chaussées déformables sous trafic lourd

Le procédé Col grill R initié par le groupe Colas est un complexe de grille en fibre de verre et enrobé bitumineux qui a montré son efficacité sur un suivi de 10 ans d'une section de la RD 624 dans le département de l'Aude (figure.III.8) [1].



Figure III.8 : Mise en œuvre de Colgrill, 2012 [1].

B. Renforcement des structures spéciales, de type plateformes portuaires et aéroportuaires

Le renforcement par géo-grille de la plateforme du Port de Lorient a été fait suite aux dégradations créées par les contraintes dues à la sortie de l'eau des bateaux et à leur transport jusqu'au hangar [1].



Figure III.9 : Chantier de géo-grille au Port Lorient, décembre 2001[1].

2. Exemple de renforcement d'une structure dès sa conception

La chaussée semi-rigide renforcée à l'aide de géo-grille est une plateforme de déchargement de conteneurs, construite en 2009 au Grand Port Maritime du Havre. Le calcul de dimensionnement de la plateforme a été réalisé par l'entreprise Epsilon.

La grille en fibre de verre a été intégrée à la base de la couche de roulement. Pour des raisons de mise en œuvre, une couche de gravillonnage de 2 cm a été réalisée sur la grave cendre volante afin de mettre en place la géo-grille [1].



Figure III.10 : Renforcement d'une plateforme portuaire - Port Autonome du Havre [1].

Chapitre IV : Partie expérimental

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour élaborer les composites à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester et les diverses techniques de caractérisation utilisées : la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, l'essai de traction, pour extraire les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau, et la microscopie électronique à balayage (MEB, EDX), et la densité pour l'analyse physique.

IV.1. Matériaux utilisés :

Matériel et appareils

- Balance électronique ;
- Agitateur électronique ;
- Thermomètre ;
- Pinceau plat ;
- Le moule ;
- Papier de téflon ;
- Bécher.

Produit utilisé

Les produits utilisés pour ce travail sont :

- Fibre de verre (mat) comme renfort ;
- Résine polyester insaturée comme matrice ;
- Durcisseur.

IV.2. Caractéristiques principales pour chaque matériau utilisé

IV.2.1. La résine polyester insaturé

La résine polyester est un polymère thermoplastique qui agit comme une matrice dans le composite. Elle est généralement mélangée à un durcisseur pour former une réaction chimique qui solidifie la résine et la rend résistante aux solvants et à la chaleur.

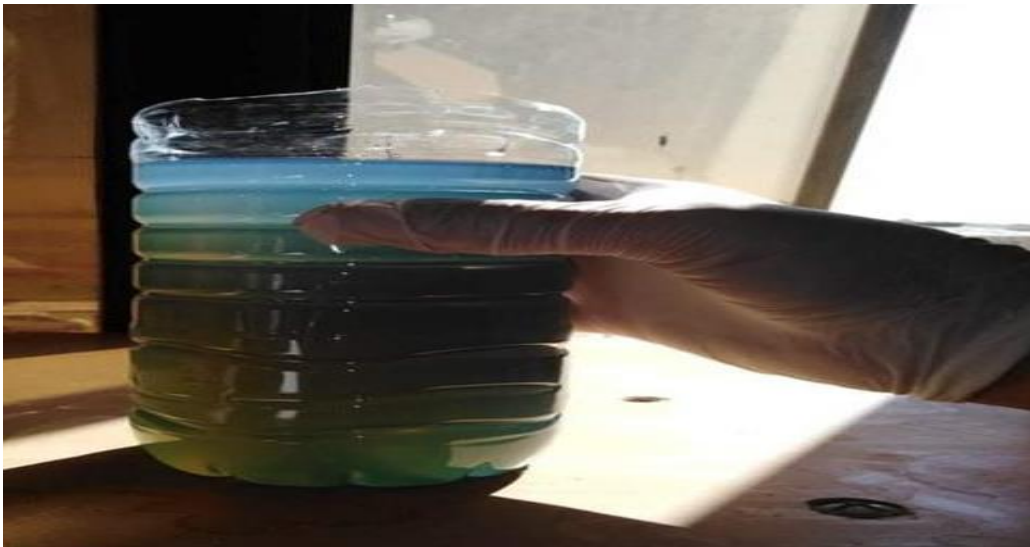


Figure IV.1 : résine Polyester insaturé.

- **Fiche technique**

- ✓ Monomère: Styrène ;
- ✓ Teneur en monomère : 39(%) ;
- ✓ Catalyseur PMEC (50%) : 1.5% ;
- ✓ Temps de gel: 18 minutes ;
- ✓ Temps de gel au picxothermique : 15 minutes ;
- ✓ Absorption d'eau: 0.15 % (ASTM D570) ;
- ✓ Limite élastique à la traction : 600 kg/cm² (ASTM D638) ;
- ✓ Force de flexion: 1050 kg/cm² (ASTM D790) ;
- ✓ Elongation de rupture: 1,9 %.

IV.2.2. Le durcisseur

Le durcisseur est ajouté en raison de 1 à 3% et permet ainsi de réduire le temps de travail. Au-delà d'un dosage de 4%, il risque de perturber les réactions de polymérisation. L'ajout du durcisseur se fait au moment de l'application. C'est l'agent qui provoque la réaction de polymérisation et le durcissement de la résine sous l'effet de l'échauffement. Les durcisseurs sont principalement des peroxydes organiques : peroxydes de benzoyle, peroxydes de méthyléthylcétone ou du peroxyde de cyclohexanone.



Figure IV.2: Durcisseur.

IV.2.3. Le fibre de verre

Il existe plusieurs types de mats de verre, dans notre travail nous avons utilisé le mat de verre 450 g/m².



Figure IV.3 : mat de verre.

IV.3. L'élaboration des composites

Dans notre travail on a utilisé la résine polyester avec 2% de durcisseur et l'agitation a température ambiante.

IV.3.1.Méthode de fabrication

La méthode de fabrication utilisée dans ce travail est le moulage au contact. Nous avons préparé un cadre de bois (Figure IV.4). Nous avons utilisé le téflon comme un démoulant pour le moule et le cadre de bois, les fibres sont coupées selon les dimensions et le type nécessaire et puis nous avons préparé la matrice en mélangeant le résine avec le durcisseur.

Le démoulage de ces plaques s'effectue après douze heures. Puis ces dernières sont entreposées à une température ambiante, jusqu'à la polymérisation totale de la résine.

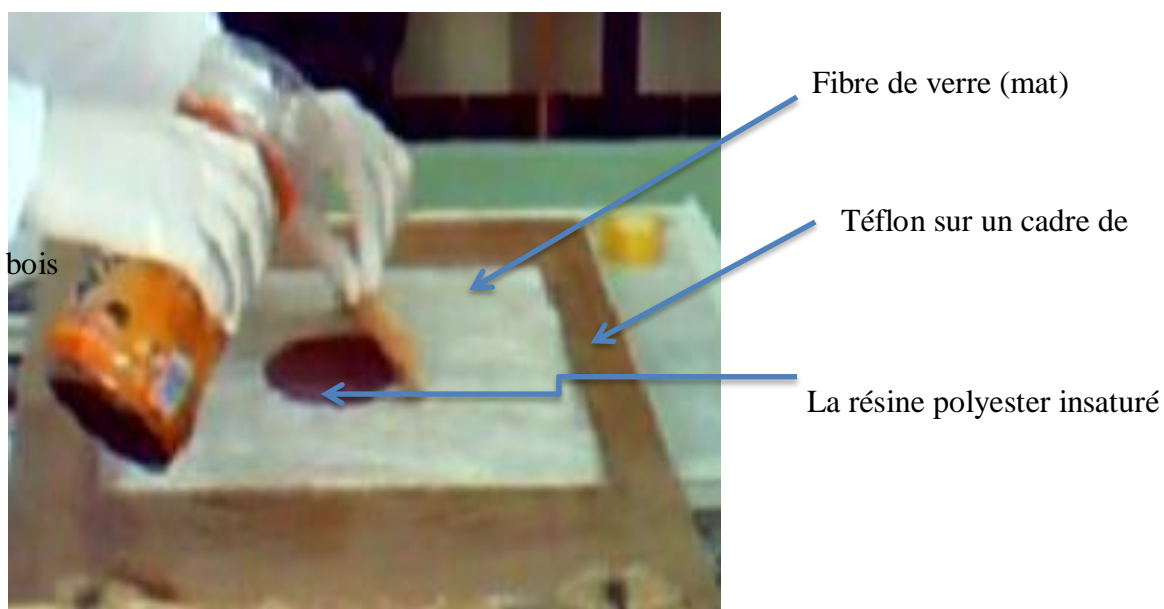


Figure IV.4 : Elaboration du matériau composite.

IV.3.2. Préparation des éprouvettes

Les plaques obtenues sont découpées en éprouvettes à l'aide d'un disque diamanté (Figure IV.5)

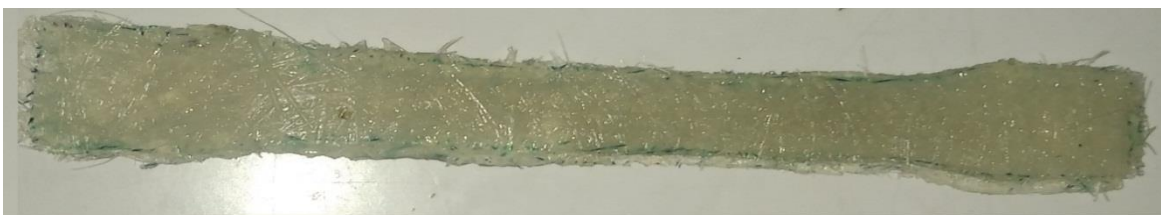


Figure IV.5 : éprouvettes.

IV.4. Techniques de caractérisation

IV.4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

- **Définition**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy)) est une technique très utilisée pour caractériser de nombreux types de matériaux. Elle permet d'engager des informations sur la morphologie et la topographie des échantillons via des images de haute résolution fournies par cette analyse. Dans le cas où le MEB est équipé d'un micro-analyseur (EDX), il est possible d'effectuer une analyse chimique qualitative et quantitative du matériau. Son principe de base consiste à balayer la surface de l'échantillon point par points à l'aide d'un faisceau d'électrons, qui en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs. Ces particules peuvent être entre autre des électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis et des rayons X. L'exploration de l'analyse au MEB (choix du détecteur) va en dépendre des informations qu'on souhaite avoir sur l'échantillon. En effet, Selon le détecteur choisi, on peut avoir accès soit à la morphologie (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés), soit à la composition chimique (rayons X) du matériau analysé. Les observations morphologiques ont été réalisées en utilisant le MEB dont dispose le laboratoire LPCM (ESEM XL 30 Philips).

Dans ce cas, une analyse en électrons secondaires a été mise en œuvre.



FigureIV.6 : La microscopie électronique à balayage (MEB).

- **Principe de la mesure**

L'échantillon (trio échantillon référence couche de fibre de verre) à observer est balayé par un faisceau électronique, des électrons secondaires de très faible énergie sont produits. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Cette méthode réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, il fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est fonction de l'intensité du courant détecté.

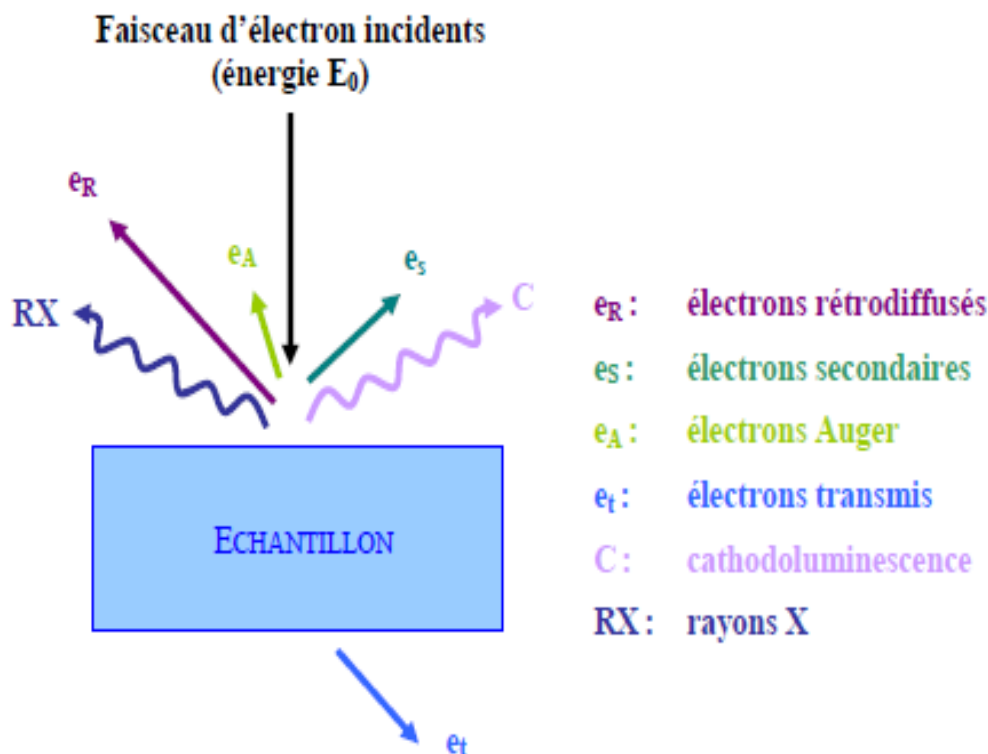


Figure IV.7: Représentation schématique des interactions faisceau -surface d'échantillon.

Le microscope électronique à balayage du laboratoire est de type PHILLIPS ESEM XL 30. La microscopie électronique est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions.

Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

IV.4.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

- **Définition**

La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier – ou Spectroscopie IRTF (FTIR en anglais) – est une technique d'analyse. Elle permet d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. D'un caractère non destructeur, les analyses chimiques par (FTIR) mesurent la quantité de lumière absorbée par un échantillon. Et ce en fonction de la longueur d'ondes émises par un faisceau infrarouge.



Figure IV.8: La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).

- **Principe**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau : spectre de vibration infra rouge.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption.

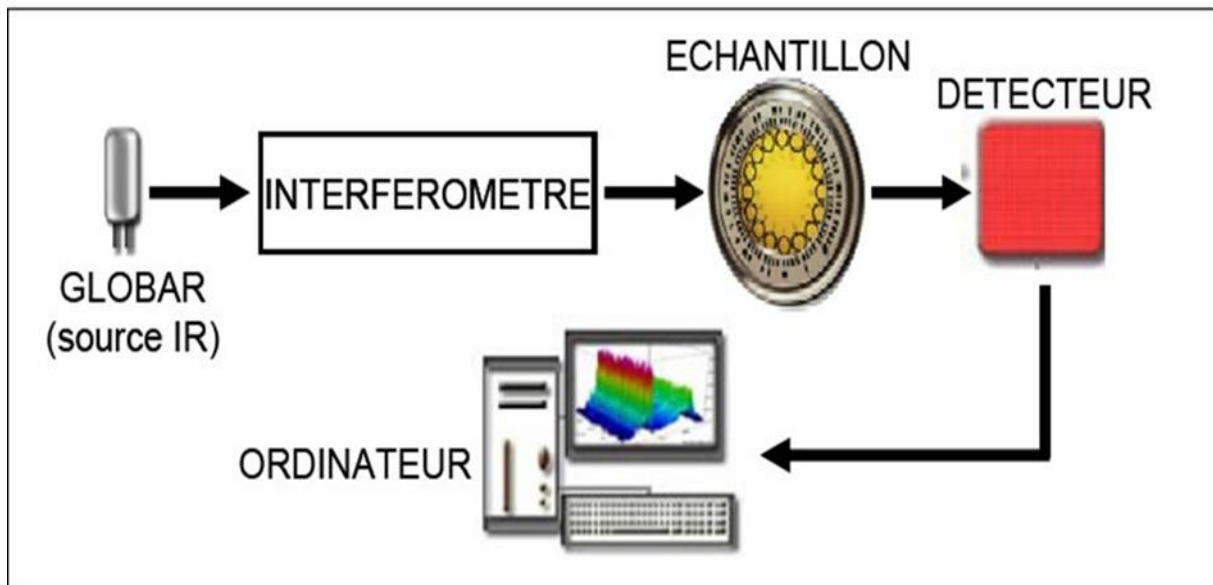


Figure IV.9 : Schéma de principe d'un spectromètre (FTIR).

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ **Informations qualitatives :** les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables de données permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- ✓ **Informations quantitatives :** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

IV.4.3. L'essai de traction

- **Définition**

L'essai de traction est la méthode expérimentale qui est utilisée couramment pour la détermination des comportements mécaniques des matériaux. Ces comportements sont décrits par un ensemble de relations entre les contraintes, les déformations et leur évolution au cours du temps. On exerce une force de traction sur un cylindre de longueur qu'on a déterminé, car les résultats d'essai sont influencés par la précision de mesure des dimensions de l'éprouvette, Jusqu'à sa rupture. En enregistrant la force F appliquée à l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif, on remarque que

L'effort fourni augmente avec l'allongement puis atteint un maximum et commence à décroître.



Figure IV.10: Machine de traction.

- **Principe**

L'essai est réalisé sur une machine de traction en appliquant lentement et progressivement un effort de traction croissant, dont l'intensité varie de 0 jusqu'à F , sur une éprouvette maintenue solidement entre les mâchoires de la machine. Des appareils adaptés à la machine permettent de mesurer à chaque instant l'effort de traction ou la charge (à l'aide d'un dynamomètre) et l'allongement de l'éprouvette (à l'aide d'un extensomètre).

- **Etapas de l'essai**

La méthode de traction nécessite les étapes suivantes qui sont:

- Il faut d'abord introduire les données relatives de l'éprouvette à tester dont : son épaisseur e , sa largeur L_0 , largeur b , la vitesse v .



Figure IV.11: Mesure des dimensions de l'éprouvette.

- Placer l'éprouvette dans la machine d'essai de traction ;



Figure IV.12: Éprouvette d'essai mise en place dans la machine de traction.

- Introduire les conditions de l'expérience (la vitesse de déformation ou la température d'essai) ;
- Démarrer la machine et la courbe s'affiche progressivement sur l'écran.

IV.4.4. La densité

La densité est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à bouchon capillaire de type BLAUBRAND ISO 3507. Il est généralement composé de deux éléments en verre s'assemblant précisément par joints en verre rodé, le premier élément est une fiole d'une capacité de 50 ml et le deuxième élément est un bouchon percé d'un tube très fin (capillaire). Il suffit de peser au moyen d'une balance de précision le pycnomètre rempli d'eau et le pycnomètre contenant notre échantillon pour déterminer par calcul la densité.



Figure IV.13: Pycnomètre.

▪ Protocole Expérimental

On remplit la fiole du pycnomètre d'eau et puis on ajuste le bouchon capillaire, un certain volume d'eau va déborder à travers le tube capillaire qu'on essuie, on pèse le pycnomètre rempli et on note cette masse m_1 . Ensuite on pèse un morceau de petite dimension de notre échantillon et on note cette masse m_2 . Puis on introduit le petit morceau dans la fiole on ajuste ensuite le bouchon et on essuie l'excès d'eau qui déborde, on pèse une nouvelle fois le pycnomètre contenant notre échantillon et on note cette masse m_3 . Enfin on calcule la densité à partir de la formule suivante :

$$d = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3} * d(\text{eau})$$

m_1 : la masse du pycnomètre rempli d'eau ;

m_2 : la masse de l'échantillon ;

m_3 : la masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon.

Chapitre V: Résultats et discussion

V.1. Résultats et discussion

V.1.1. Étude d'EDX d'échantillon

L'étude EDX a été réalisée dans un but de confirmer la détermination de la composition chimique de la surface examinée (composant à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester).

Le spectre relatif à la microanalyse EDX du substrat est représenté sur (la figure V.1) ci-dessous.

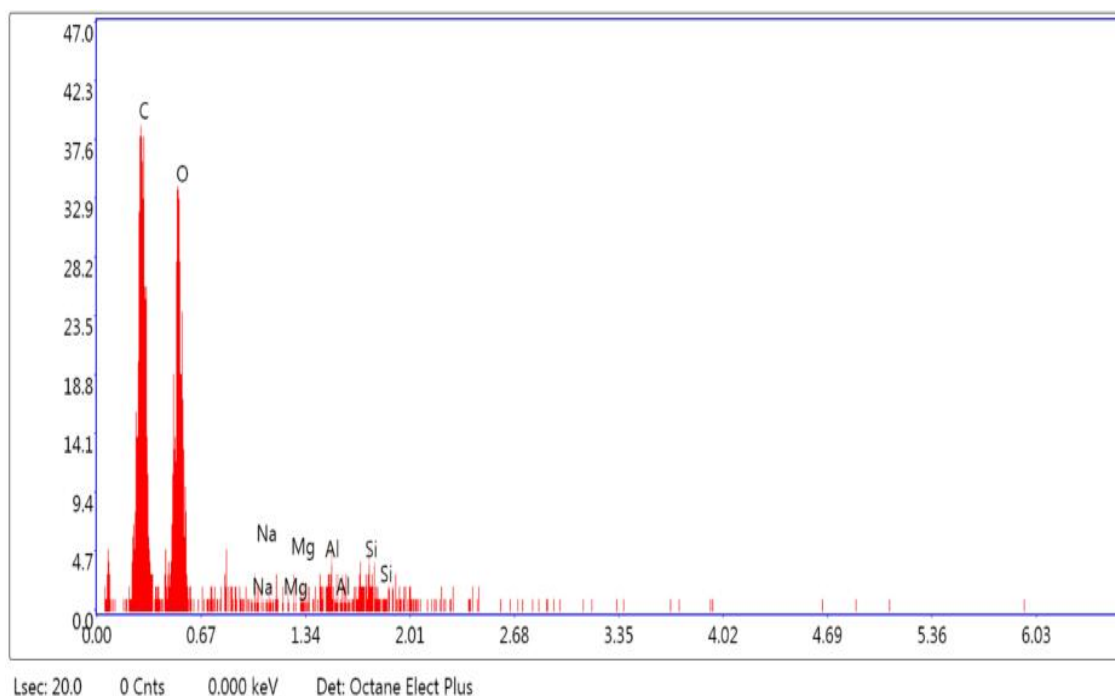


Figure V.1 : Spectre d'analyse chimique par EDX.

Le spectre d'analyse chimique par EDX représente différents pics qui correspondent aux différents éléments contenus dans l'échantillon. Le pic du carbone (C) est plus existante que celui d'oxygène(O). Notons la présence du sodium (Na), du manganèse(Mg), de la silice(Si) et de l'aluminium(Al).

La composition chimique d'échantillon a été obtenue par une analyse EDX et est donnée dans le tableau V.1 ci-dessous.

Tableau V.1 : Composition chimique du d'échantillon.

Elément	Poids %	Atomique %
C K	51.05	60.72
O K	36.38	32.48
NaK	1.76	1.09
MgK	1.60	0.94
AlK	4.05	2.15
SiK	5.17	2.63

V.1.2. Etude de spectroscopie FTIR

La spectroscopie IRTF permet de caractériser les groupements fonctionnels dans l'échantillon (composite à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester), en identifiant leurs bandes d'absorption caractéristiques. Elle permet aussi de détecter le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions.

Nos différents échantillons (fibre de verre, 1couche, 2couche) ont été étudiés par la spectroscopie FTIR, les spectres d'absorption optique enregistrés à une longueur d'onde.

Les courbes suivantes représentent l'absorbance en fonction du nombre d'onde :

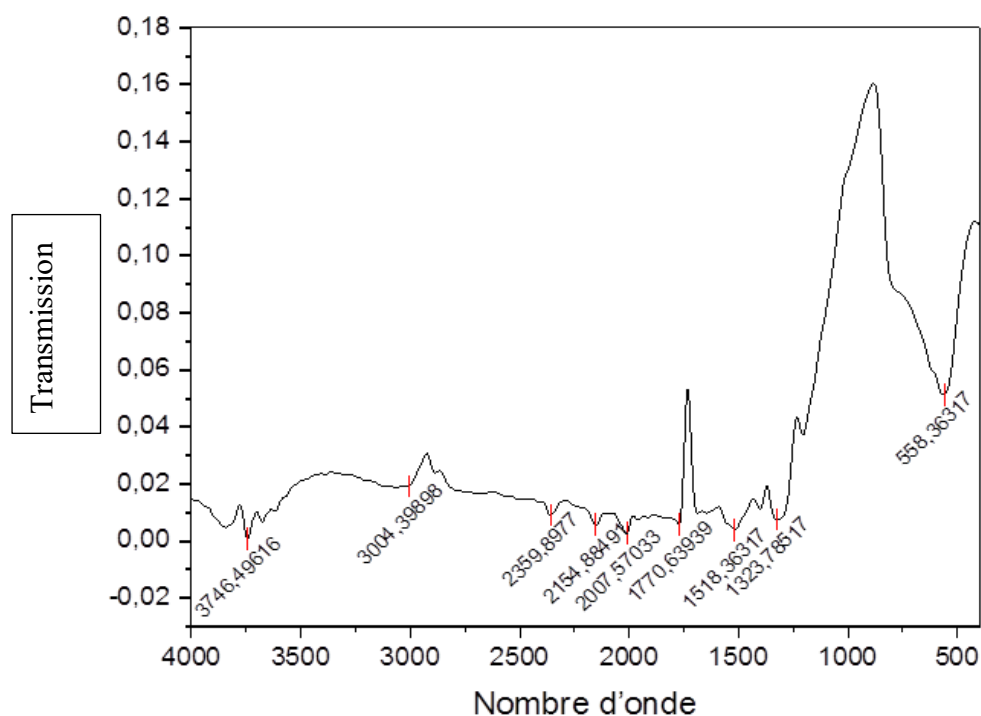


Figure V.2 : Spectres FTIR d'échantillon (fibre de verre).

Tableau V.2: Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (fibre de verre).

Nombre d'onde cm^{-1}	3746	1770	1518	1323	558
groupement	O—H	C=O	C=C _{aromat}	C _{tét} -O-Si	C—X

- Dans les spectres fibre de verre, il y a un nouveau pic vers 3746 cm^{-1} attribué à la vibration d'étirement N-H du groupe amino de la fibre de verre.

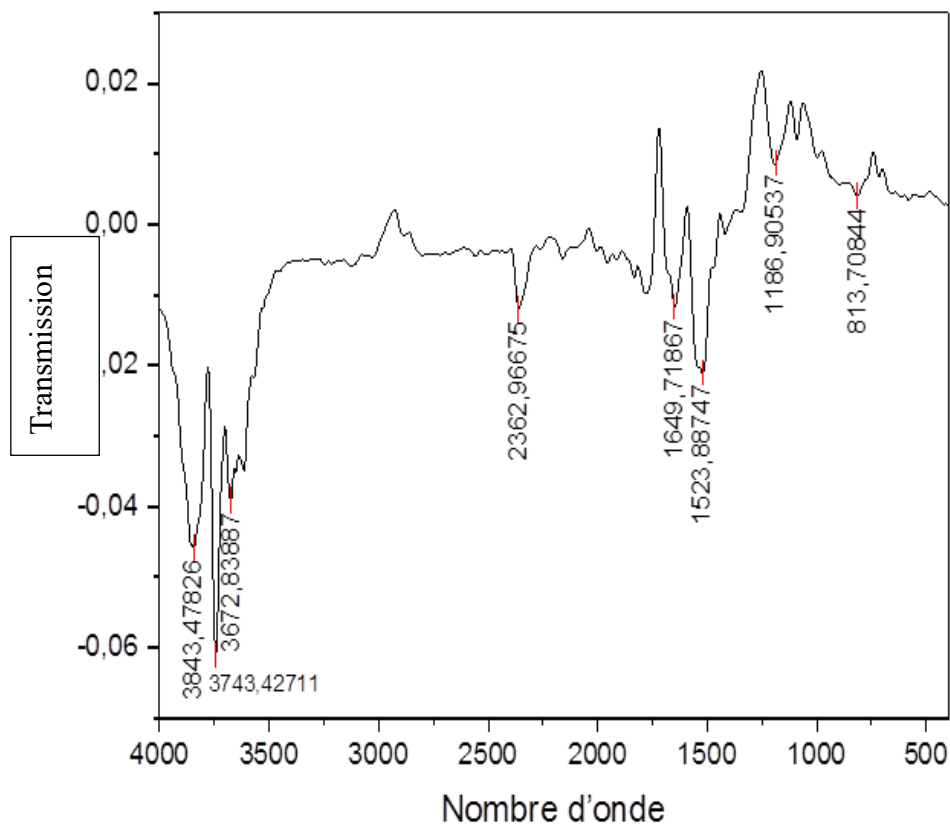


Figure V.3 : Spectres FTIR d'échantillon (1 couche).

Tableau V.3 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (1 couche).

Nombre d'onde cm-1	3843	3743	3672	1649	1523	1186	813
groupement	O—H	O—H	O—H	C=C	C=O	C—O-Si	C—H

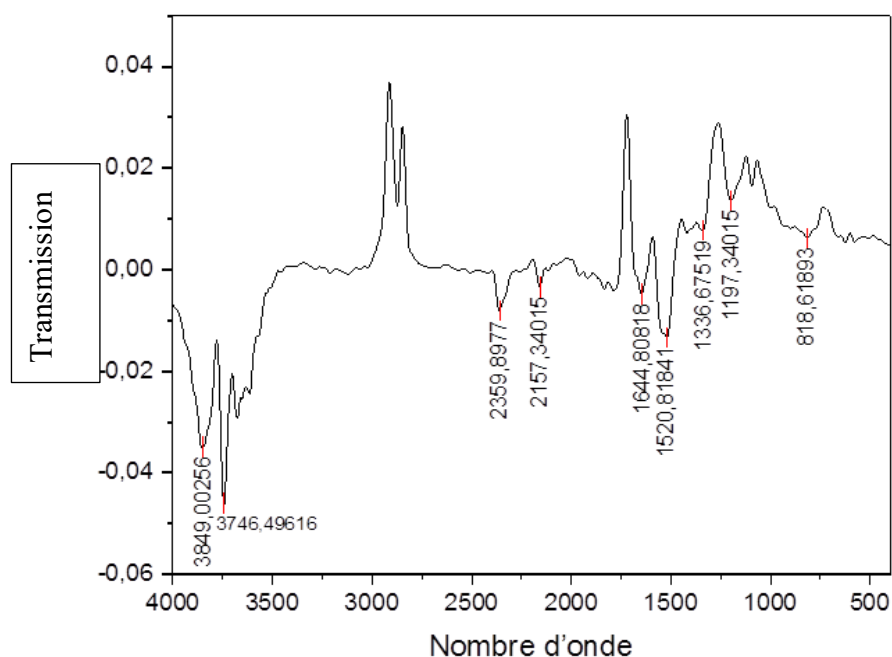


Figure V.4 : Spectres FTIR d'échantillon (2 couche).

Tableau V.4 : Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de d'échantillon (2 couche).

Nombre d'onde cm^{-1}	3849	3746	1644	1520	1336	1197	818
groupement	O—H	O—H	O-H	C—O	Si-O-C	Si-O	C—H

Interprétation

- On observe pour les trois spectres la présence d'un pic à 3850 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence des groupements (-OH) de l'eau de constitution qui se trouve dans le réseau cristallin,
- On observe aussi la présence d'un pic d'absorption à 1637 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des groupements (-OH) des molécules d'eau qui se trouve
- Les pic situé à 520 cm^{-1} et 466 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O respectivement qui se trouve dans la fibre,

- On remarque aussi l'existence d'un faible pic qui se situe à 915 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des liaisons Al-O de la couche octaédrique.

V.1.3. Etude de la densité d'échantillons

La densité est une propriété caractéristique de chaque substance et peut être utilisée pour l'identifier ou la distinguer d'autres substances. Par exemple, la densité de l'eau pure est d'environ 1 g/cm^3 ou 1000 kg/m^3 . Ainsi, si l'on a un matériau dont la densité est supérieure à 1 g/cm^3 , on peut conclure qu'il est plus dense que l'eau et qu'il coulera.

On a :

$$m_{\text{pycnomètre avec l'eau}} = 140,32 \text{ g} ;$$

$$m_{1\text{couche}} = 0,0519 \text{ g} ;$$

$$m_{2\text{couche}} = 0,1442 \text{ g} ;$$

$$m_{3\text{couche}} = 0,1393 \text{ g} ;$$

$$m_1 \text{ a masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon 1} = 140,327 \text{ g} ;$$

$$m_2 \text{ a masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon 2} = 140,328 \text{ g} ;$$

$$m_3 \text{ la masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon 3} = 140,33 \text{ g} ;$$

$$d_{\text{eau}} = 1 \text{ g/ml.}$$

$$d = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3} * d(\text{eau})$$

- **Le résultat du 1 er d'échantillon (1 couche)**

$$d_1 = 1,156.$$

- **Le résultat du 1 er d'échantillon (2 couche)**

$$d_2 = 1,059.$$

- **Le résultat du 1 er d'échantillon (3 couche)**

$$d_3 = 1,077.$$

Les résultats de la densité montre que la densité du composites a un seul couche est supérieur à celle du composite a deux couches ceci due à la bonne dispersion de la charge au sein du résine et ceci due à la densité de la fibre e (supérieur à celle du la résine).

Par contre on remarque que la densité augmente par l'addition de troisième couche avec l'incorporation de la fibre cette augmentation est à cause de la densité de fibre insérée entre les couche de la résine et aussi due au l'augmentation de taux réseau tridimensionnelle est par conséquence augmente les interactions intra chaîne et donc augmente la quantité de la matière dans la mémé unité de volume

V.1.4. Etude de l'essai de traction

À partir de la courbe de traction, plusieurs paramètres peuvent être déterminés pour caractériser les propriétés mécaniques du matériau, tels que la limite élastique, la limite de résistance, le module d'élasticité, la ductilité, etc. Ces paramètres fournissent des informations précieuses sur la résistance et le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à des charges de traction.

Les résultats des tests mécaniques, obtenus à la suite d'essais de traction des matériaux composites, sont illustrés et discutés.

Les résultats des tests en traction le comportement mécanique des éprouvettes de composite à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester.

Des essais de traction ont été réalisés jusqu'à rupture des éprouvettes, pour assurer un bon clonage des résultats, trois éprouvettes ont été testées au moins à une vitesse de 5mm / min à partir 1 min jusqu'à une longueur 100mm.

Les dimensions des éprouvettes sont préparées :

- **Éprouvette A (2 couche de fibre de verre)**

$L_0 = 80 \text{ mm}$;

$b = 15 \text{ mm}$;

$e = 2 \text{ mm}$.

Qui sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur des éprouvettes testées.

- **Éprouvette B (3 couche de fibre de verre)**

$L_0 = 80 \text{ mm}$;

$b = 15 \text{ mm}$;

$e = 3 \text{ mm}$.

- **Éprouvette C (fibre de verre)**

$L_0 = 80 \text{ mm}$;

$b = 15 \text{ mm}$;

$e = 0.8 \text{ mm}$.

Les deux éprouvettes au moins du même échantillon traité testé en traction. Lors de cet essai, les éprouvettes ont été chargées en traction monotone jusqu'à la rupture (figure IV.16).

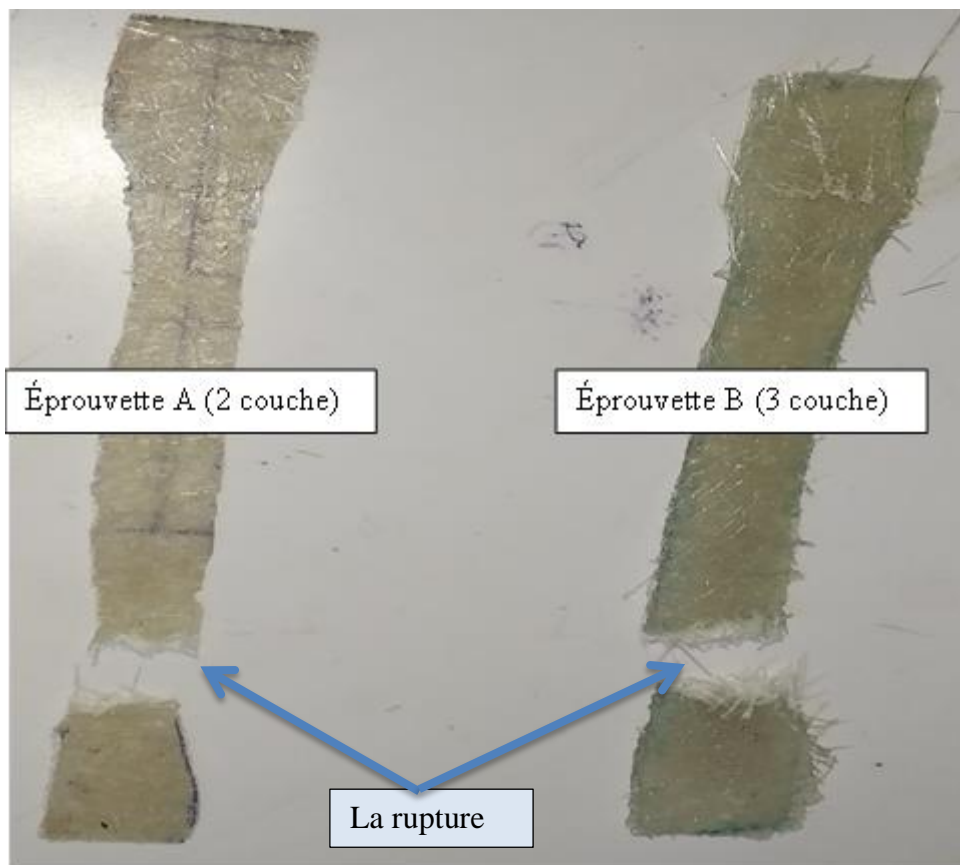


Figure V.5 : rupture des éprouvettes.

Les courbes suivantes représentent la force en fonction de l'allongement qui normalisé par des données relatives de l'éprouvette :

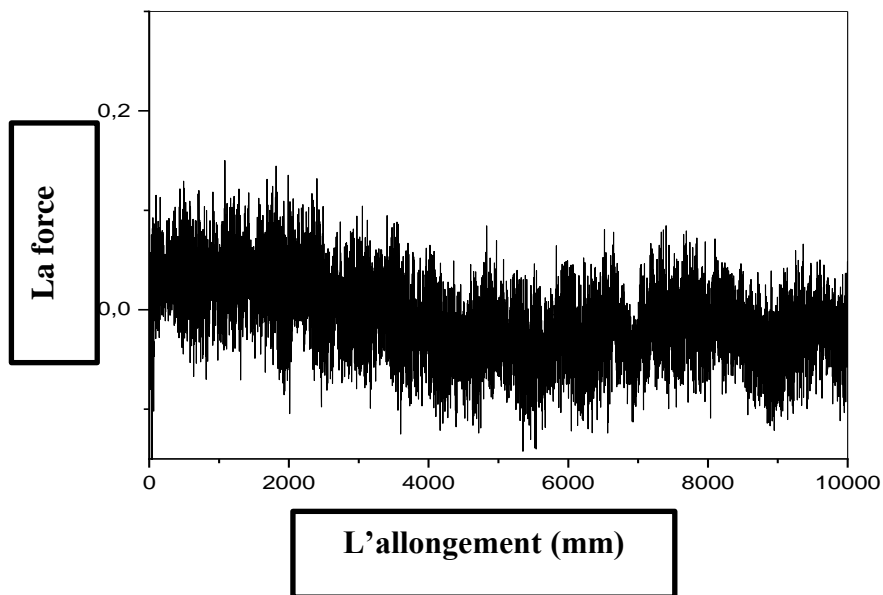


Figure V.6 : courbe de traction (échantillon C fibre de verre).

Pour la courbe de traction de la fibre on remarque que la fibre a un comportement plastique déformable

Le zikzak est d'un part due au la structure fibreuse de la fibre c.-à-d. il ay des fibres a déférente langueur et d'autre part due le mauvais état de surface de fibre utilise.

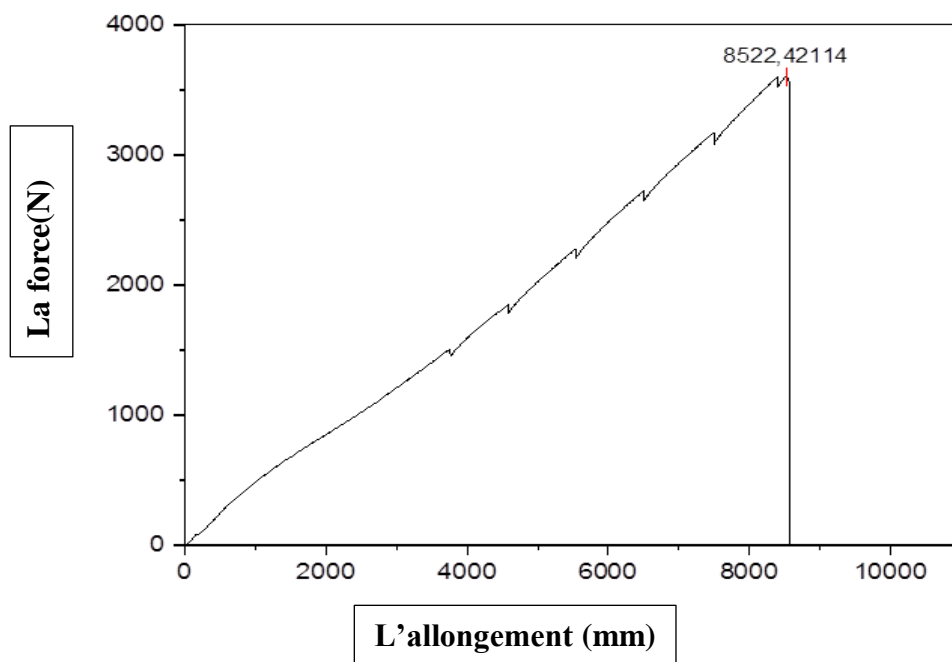


Figure V.7 : courbe de traction (échantillon A deux couches).

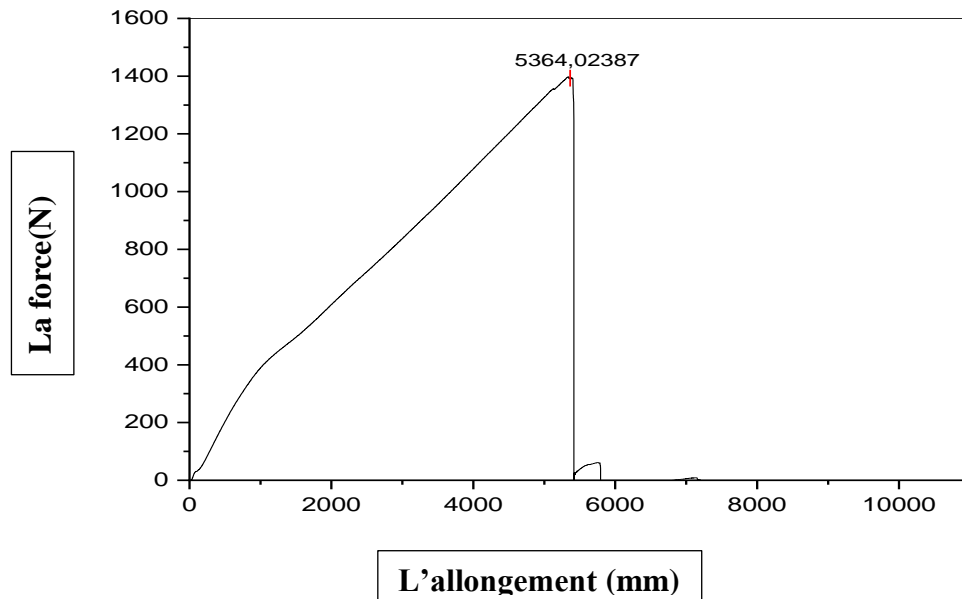


Figure V.8 : courbe de traction (échantillon B trois couchent).

Pour cerner au mieux l'effet lié d'une part à l'introduction des fibres au sein du polymère et d'autre part à l'influence de nombre des couches réalisées sur les propriétés des composites, le comportement en traction (contrainte et allongement) a la rupture ont été relevés.

Les comparent les comportements de la fibre pure et des systèmes composites à 2 et 3 couche de fibre de verre. On note que la rupture est atteint à des déformations plus faibles pour les composites que pour la fibre.

✚ Paramètres d'études de traction :

Les caractéristiques mécaniques déterminées par l'essai de traction est :

La contrainte de rupture est donnée par la relation suivante:

Loi de Hook : $\sigma = E \varepsilon$

$$\sigma = F/S$$

Avec :

F : Force de traction (N)

S : Section rompue (mm²)

σ : Contrainte de rupture (MPa)

- **Module de Young:**

Le module d'Young est le facteur de proportionnalité entre la contrainte σ et la déformation ε

$$\varepsilon = \Delta L / L_0$$

$$E = \sigma / \varepsilon = (F \times L_0) / (S \times \Delta L)$$

Avec :

E : Module d'Young (Mpa).

L₀ : Distance entre mords (mm).

S₀ : Surface ou section (mm²).

ε: La déformation de la longueur des éprouvettes.

ΔL: L'allongement des éprouvettes (mm).

• **Calcule Paramètres de traction**

✓ La contrainte :

$$S = b \times L_0 = 15 \times 80 = 1200 \text{ mm}^2$$

$$\sigma_A = F/S = 3600/1200 = 3 \text{ MPa}$$

$$\sigma_B = F/S = 1400/1200 = 1.17 \text{ MPa}$$

✓ La déformation

$$\varepsilon_A = \Delta L / L_0 = 8600/80 = 107.5$$

$$\varepsilon_B = \Delta L / L_0 = 5500/80 = 68.75$$

❖ **contrainte à la rupture**

Les résultats de la contrainte max sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.5 : Résultats de la contrainte max pour les échantillons.

L'échantillon	échantillon B trios couchent	échantillon A deux couches	échantillon C fibre de verre
Contrainte à la rupture (MPa)	1.17	3	/

❖ **Allongement a la rupture**

❖ **Tableau V.6** : Résultats de l'allongement max pour les échantillons.

L'échantillon	échantillon B trios couchent	échantillon A deux couches	échantillon C fibre de verre
Déformation %	68,75	107,5	supérieur 1000

Ceci peut apparaître comme une conséquence de l'introduction du durcisseur dans la matrice.

Parallèlement, on note une augmentation de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de nombre de couche, on a contrainte à la rupture de deux couches égales.

Et pour les trois couche pour une valeur de ceci due au l'augmentation de la quantité de fibre flexible additionnes

V.1.5. Étude morphologique par MEB des compositions

L'étude morphologique a été menée pour certaines compositions, dans le but de voir la possibilité de cohésions entre la structure macromoléculaire du (URP) et celle de la fibre de verre, et d'essayer de trouver une relation entre les propriétés définies précédemment et la structure.

Au vu des micrographies A, B et C pour les compositions composites à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester on remarque beaucoup de cavités et d'agglomérats où agrégats, donc une certaine cohésion et homogénéité entre la matrice polymère et la fibre s'installe pour cette composition.

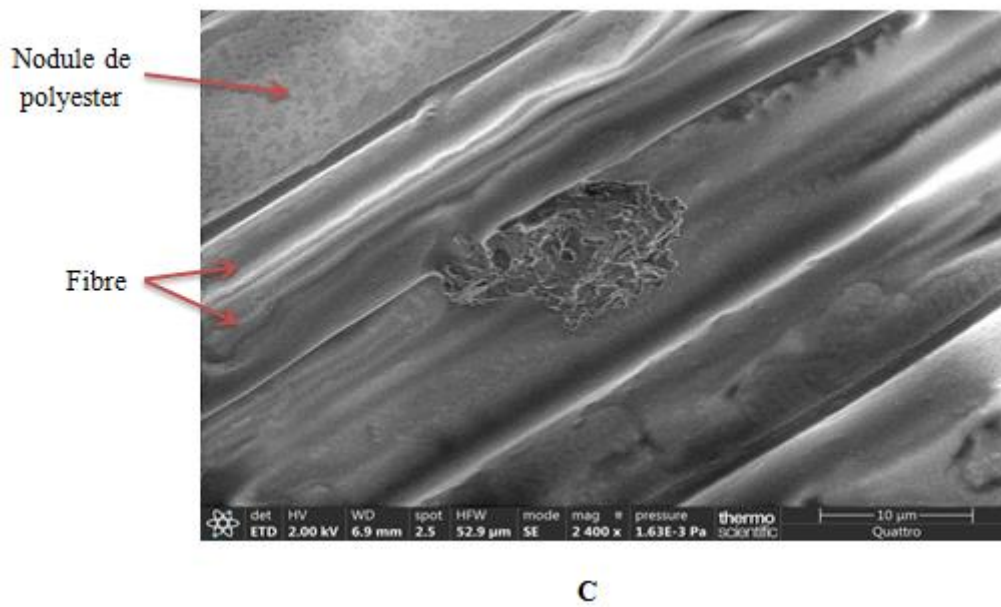
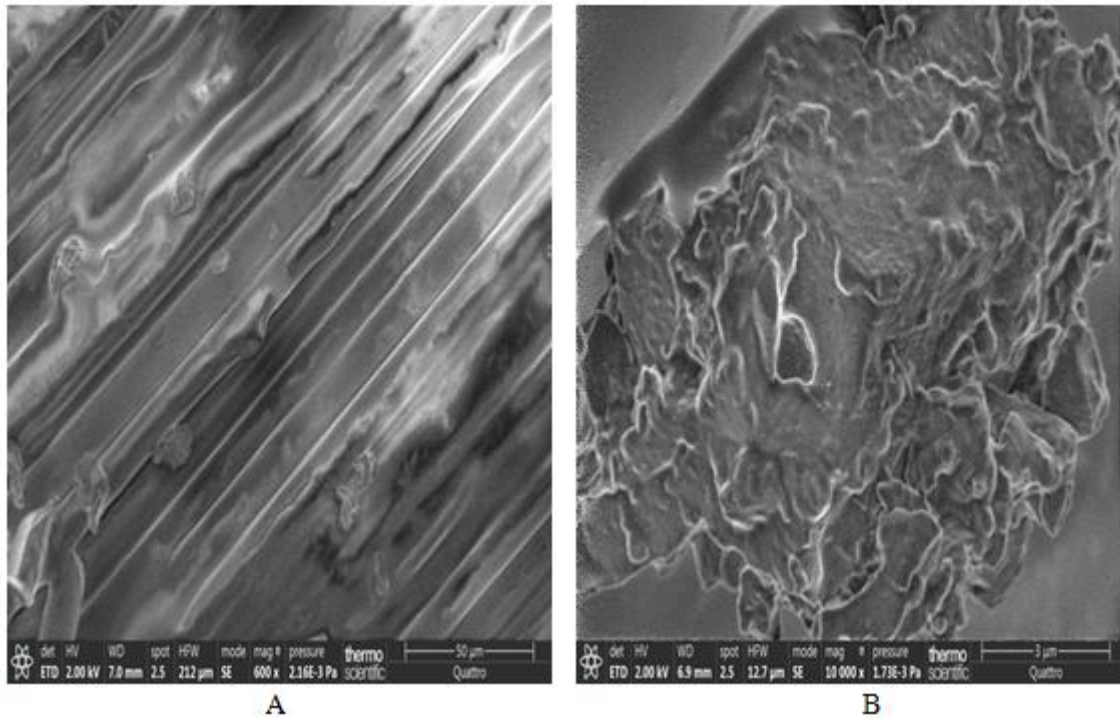


Figure V.9 : Micrographies MEB.

- ✓ A avec grossissement de 600 ;
- ✓ B avec grossissement de 10000 ;
- ✓ C avec grossissement de 2400

On observe aussi le mauvais état de surface de fibre de verre dans la photo C cette résultats est coordonnée avec les résultats de traction.

Conclusion général

D'après les résultats obtenus on conclut que les matériaux composites à base de fibre de verre et de résine polyester sont appréciés pour leur capacité à offrir une résistance mécanique élevée, une bonne stabilité dimensionnelle, une résistance à la corrosion, une durabilité et une légèreté. Ces caractéristiques en font des matériaux de choix pour des structures robustes, des pièces légères et des équipements durables.

Ils sont appréciés pour leur capacité à offrir une résistance mécanique élevée, une bonne stabilité dimensionnelle, une résistance à la corrosion, une durabilité et une légèreté. Ces caractéristiques en font des matériaux de choix pour des structures robustes, des pièces légères et des équipements durables.

Dans l'ensemble, les matériaux composites à base de fibre de verre et de résine polyester restent une option attrayante pour de nombreux secteurs en raison de leurs propriétés mécaniques, de leur résistance à la corrosion et de leur facilité de fabrication. Ils ont contribué à l'avancement de nombreuses industries et continueront probablement à jouer un rôle important dans le développement de nouvelles technologies et de nouvelles applications.

- [1] : Arsenie, Ioana Maria ; « Etude et modélisation des renforcements de chaussées à l'aide de grilles en fibre de verre sous sollicitations de fatigue » ; Diss. Université de Strasbourg, 2013.
- [2] : M.D. Ladghem Chikouche ; « Renforcement d'un Polymère (Polyester Insaturé) par des Fibres Végétales (Arundo Donax) » ; Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas (Sétif) 2016.
- [3] : Mr. HAMI Brahim ; « Elaboration et caractérisation physico-mécanique d'une structure sandwich multicouches » ; Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara Boumerdes, Année Universitaire 2017/2018.
- [4] Latifa, Mlle Boudjema Hayet ; « Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables » ; Mémoire de doctorat (2016).
- [5] : Damien Ducret ; « Elasticité anisotrope et endommagement des matériaux Composites, caractérisation ultrasonore et modélisation micromécanique » ; Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées, Lyon, 2000.
- [6] : Belkacemi chérifa ; « Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiés à renfort en matière végétale » ; Diss. Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des sciences de l'ingénieur, 2006.
- [7] : Laurent Gornet ; « Généralités sur les matériaux composites » ; Engineering school. France. 2008.
- [8] : A. Blaga ; « Composites de polyester renforcé de fibres de verre » ; Digeste de la Construction au Canada, Division des recherches en construction. Conseil national de recherches Canada, CBD-205-F, mars 1980.
- [9] : Glossaire des matériaux composites, Edition CARMA, octobre 2006.

[10] : Document élaboré par ; « Christine Guichard (Carsat Rhône Alpes) et Fabrice Leray (Carsat Pays de la Loire) » ; VF00 du 01/09/2016.

[11] : BERREUR Louis, and Bertrand de MAILLARD ; « L'industrie Française des Matériaux composites, étude stratégique réalisée pour le compte de la DiGITIP » ; *SIM Rév 2*.

[12] : B. E. H. LY ; « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose » ; Institut National Polytechnique De Grenoble, 2008.

[13] : Yoann Lamy (Ingénieur ECPM) ; « Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs.application aux composites SMC et BMC» ; Formation doctorale, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223), INSA de Lyon, 2012.

[14] : Pierre Canard, Mise à jour du texte rédigé en 1985 pour ce traité par Gilbert Chrétien et Alain Zalmanski, Polyesters insaturés, technique de l'ingénieur, A3 445.

[15] : Yves 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 de doctorat ; L'Université de Bretagne Sud U.F.R Sciences et Sciences de l'Ingénieur ; (Novembre 2006).

[16] : guide 2016 résines polyester insaturé dans les matériaux composites, [www. Risque professionnels.Ameli.fr](http://www.Risqueprofessionnels.Ameli.fr).

[17] :A. Blaga ; « Les plastiques thermodurcissables » ; Digeste de la Construction au Canada Division des recherches en construction, Conseil national de recherches Canada,CBD 159F ,Septembre 1975.

[18] : Ouassini, Mr Bensaid Mohamed ; « Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire » ; p. Université des Sciences et de la Technologie d’Ora (2015).

[19] :Chassanieux, Christophe, Hervé Lefebvre, and Sagrario Pascual ; « L'indispensable en Polymères » ; Editions Bréal, 2008.

[20] : Bensadoun, F ; « Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport » ; Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal ; PolyPublie(2011). «

[21]: Zhang, Ming Qiu, and Min Zhi Rong ; « A review on the key issues for the preparation of high-performance fiber-reinforced polymer composites » ; Journal of Materials Science, 48.19 (2013), 6463-6484.

[22] : Tarek, Djoudi ; « Elaboration et caractérisation de composites bio-sourcés à base de fibres de palmier dattier » ; Diss. 2019.

[23] : Brek, Samir ; « Modélisation numérique de la propagation de l'endommagement et de la rupture dans les matériaux composites stratifiés sous sollicitations thermomécaniques et cycliques » ; Diss. Université de Batna 2, 2012.

[24] : Anne Berthereau, Eric Dallies ; « Fibres de verre de renforcement » Technique de l’ingénieur, 10 janv. 2008.

[25] :Gralon, [en ligne], « materiel-et-consommables/materiels-industriels/article-la-fibre-de-verre---presentation-et-applications », articles, disponible sur : <https://www.gralon.net/3166.htm>, consulter le 20 mai 2023.

[26] : Nouigues Arbia ; « Recyclage des pièces en composite polyester en fibres de verre de grandes dimensions par laminage » ; thèse de Doctorat, Université de Nantes, Thèse présentée et soutenue à l'Icam de Nantes, le 31/03/2021 Unité de recherche : UMR_C 6607 Laboratoire de Thermique et Énergie de Nantes.

[27] : Yohann Ledru ; « Etude De La Porosite Dans Les Matériaux Composites Stratifiés Aeronautiques » ; Doctorat De L'université De Toulouse, Délivré Par Institut National Polytechnique De Toulouse, Discipline ou spécialité : Génie Mécanique, Mécanique et matériaux, Le 14 décembre 2009.

[28] : Cédric THOMAS ; « Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibresde carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV » ; Doctorat ParisTech , Mines ParisTech Centre des Matériaux P.M. Fourt Armines UMR CNRS 7633 BP 87, 91003 EVRY Cedex.

[29] : Hamlaoui, Oumayma ; « Etude de l'endommagement d'un composite de fibres de verres: application à une opération de rivetage par compression » ; Diss. CY Cergy Paris Université, 2022.

[30] : Ledru, Yohann ; « Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques » ; Diss. 2009.

[31] : L'ingénierie Des Matériaux Avancés, [en ligne], « fibre-de-verre-e », disponible sur : <https://www.final-materials.com/fr/26>, consulter le 20 mai 2023.

[32] : Kuate Togue, Honoré ; « Influence des additifs sur l'usinabilité des composites GFRP. Diss. École de technologie supérieure » ; 2019.

Résumé

L'objectif de ce travail « Synthèse et caractérisation de résine polyester et fibre de verre » est d'approfondir notre compréhension de ces matériaux, d'explorer leurs performances, leurs propriétés et leurs applications, et d'identifier des moyens d'améliorer leur utilisation dans divers secteurs industriels.

La description de la méthode de synthèse utilisée pour élaborer les composites à base de fibres de verre et d'une matrice de polyester et les diverses techniques de caractérisation utilisées : la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, l'essai de traction, pour extraire les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau, et la microscopie électronique à balayage (MEB, EDX), et la densité pour l'analyse physique.

Les mots clés : fibre de verre, résine polyester, techniques, caractérisation, Synthèse.

Abstract

The objective of this work, "Synthesis and characterization of polyester resin and fiberglass," is to deepen our understanding of these materials, explore their performance, properties, and applications, and identify ways to enhance their utilization in various industrial sectors.

The description of the synthesis method used to develop composites based on fiberglass and a polyester matrix, along with the various characterization techniques employed, includes: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for analyzing the chemical functionalities present in the material, Tensile testing to extract the thermal and mechanical properties of the material, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) for microscopic analysis and density measurement for physical analysis.

Keywords: fiberglass, polyester resin, techniques, characterization, synthesis.

ملخص

الهدف من هذا العمل (توليف و توصيف راتنج البوليستر و الألياف الزجاجية) هو تعميق فهمنا لهذه المواد لاستكشاف أدائها و خصائصها و تطبيقاتها و تحديد طرق لتحسين استخدامها في مختلف القطاعات الصناعية.

وصف طريقة التوليف المستخدمة لتطوير مركبات تستند الى مصفوفة الألياف الزجاجية و البوليستر و تقنيات التوصيف المستخدمة FTIR لتحليل الوظائف الكيميائية الموجودة في المادة و اختبار الشد لاستخراج الخصائص الحرارية و الميكانيكية للمادة و المسح المجهرى الالكتروني (EDX MEB) و الكثافة لمعرفة الخصائص الفيزيائية.

الكلمات المفتاحية: الألياف الزجاجية راتنج البوليستر تقنيات التوصيف التوليف.
