



N° d'ordre:05/2005-M/G.M

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENNE  
USTHB/ALGER  
FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET GENIE DES  
PROCEDES  
MEMOIRE**

**Présenté Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

**EN : GENIE MECANIQUE**

**Spécialité : Science et Génie des Matériaux**

**Par**

**M<sup>elle</sup> ABELLACHE DEHBIA**

**Sujet**

**Contribution à l'étude pratique de la  
photodégradation, tenues chimique  
et sous irradiation d'un  
thermodurcissable  
(résine polyester insaturée ).**

**Soutenu Publiquement le, 18 Avril 2005, devant le jury :**

**Mr S. LEBAILI**

**Mr A. LOUNIS**

**Mr M.H. GUERMOUCHE**

**Mr Y.BADJAH HADJ AHMED**

**Mr D. NIBOU**

**Professeur , l'USTHB.**

**Maître de conférences, l'USTHB.**

**Professeur, l'USTHB.**

**Professeur, l'USTHB.**

**Maître de conférences , l'USTHB.**

**Président**

**Directeur de la thèse**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

## RESUME

Bien que les matières plastiques soient de plus en plus utilisées comme matériaux dans différents domaines, leur nature et leurs caractéristiques sont généralement mal connues. Les activités de recherche et développement sur les procédés de mise en forme de systèmes de composites polymères sont effectuées dans le but d'en optimiser les performances afin d'obtenir des caractéristiques exceptionnelles. Cet objectif est atteint avec un meilleur contrôle des propriétés de la matrice.

Dans le cadre de nos travaux de recherche, nous nous sommes intéressés à une matière thermodurcissable (résine polyester insaturée), dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à un composé macromoléculaire tridimensionnel. Les travaux que nous avons effectués concernent les dégradations chimiques, par radiations UV et par irradiations neutroniques. Afin d'évaluer la détérioration de notre matériau nous avons effectué des caractérisations comparatives entre les échantillons étalons (vierges) et détériorés. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que :

- La résine analysée par spectrophotométrie UV/Visible est pure et titre 41% en styrène.
- En milieu chimique (acétone, acide et basique) une lixiviation partielle en surface a occasionné une perte de masse. Le spectre FT-IR de la surface de l'échantillon dégradé confirme l'endommagement. L'interprétation montre l'atténuation très appréciable de certaines bandes d'absorption.
- En photodégradation nous avons observé en surface un changement de couleur, de brillance ainsi qu'une perte de masse. Cette perte substantielle de la résine est le résultat d'un ensemble complexe impliquant l'effet combiné de UV et de l'oxygène.
- L'exposition à un flux neutronique a conduit à une augmentation du module de Young ce qui peut être interprété en terme de réticulation vu le niveau de la dose d'irradiation. La microscopie électronique à balayage a permis d'observer clairement la détérioration de nos échantillons.

## Abstract

Although the plastics are used more and more as materials in various fields, their nature and their characteristics are generally badly known. The activities of research and development on the processes of working of polymeric systems of composites are carried out with an aim of optimizing the performances of them in order to obtain exceptional characteristics. This objective is achieved with a better control of the properties of the matrix. Within the framework of our research tasks, we were interested in a thermohardening matter (unsaturated resin polyester), of which the transformation led, by a chemical reaction, with a three-dimensional macromolecular compound. Work which we carried out relates to chemical degradations, by radiations UV and neutron irradiations. In order to evaluate the deterioration of our material we carried out comparative characterizations between the samples spread out (virgin) and deteriorated. The results obtained enable us to conclude that:

- the resin analyzed by UV/Visible spectrophotometry is pure and contains styrene 41%.
- In medium chemical (acetone, acid and basic) a partial leaching surfaces some caused a loss of mass. Spectrum FT-IR of the surface of the degraded sample confirms the damage. Interpretation shows the very appreciable attenuation of certain absorption bands.
- In photodegradation we observed on the surface a change of color, of brightness as well as a loss of mass. This substantial loss of the resin is the result of a complex unit implying the combined effect of UV and oxygen.
- the exposure to a neutron flux led to an increase in the Young modulus what can be interpreted in term of reticulation considering the level of the amount of irradiation. Electronic scan microscopy made it possible to clearly observe the deterioration of our samples.

## ***REMERCIEMENTS***

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et génie des matériaux de la faculté de génie mécanique et génie des procédés de l'USTHB.

La direction scientifique de ce mémoire a été assurée par Monsieur LOUNIS AZZEDINE, Maître de conférences à l'USTHB. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Mr S. LEBAILI, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB, pour son concours à la réalisation de ce travail et d'avoir accepter de participer à son évaluation.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Y.BADJAH HADJ AHMED, Professeur à l'USTHB et D.NIBOU, Maître conférences à l'USTHB, pour avoir bien voulu prendre part au jury de soutenance de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance aux membres de l'équipe du centre des technologies avancées (CDTA), ainsi qu'à l'équipe du centre de recherche nucléaire de Draria (CNRD) pour leur inestimable aide.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur B. AMRAOUI, Chef du Département Laboratoire et métrologie de la SNVI (DVI) qui a fait preuve de beaucoup de patience et de compréhension à notre égard, ainsi qu'à Monsieur D. BOURAI, Chef de service du Laboratoire métallurgie qui n'a pas ménager ses efforts pour nous apporter son concours, ainsi qu'à toute l'équipe du département.

Une pensée reconnaissante s'adresse à Feu le Professeur AMRANI. Que ce travail soit un hommage pour toute l'aide qu'il nous a prodiguée.

Je ne terminerai pas sans évoquer tous ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils en soient tous remercié.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I: Généralités</b> .....	5
<b>Introduction</b> .....	6
<b>I.1 Les différents types de polymères</b> .....	8
I.1 1. Thermoplastiques.....	8
I.1 2. Thermodurcissables .....	8
I.1 3.Elastomères .....	10
<b>1.2 Les polyesters insaturés (non saturés)</b> .....	10
I.2.1 Les matières premières.....	11
I.2.1.1 Les polyols.....	11
I.2.1.2 Les diacides .....	12
I.2.1.3 Les monomères copolymérisables (de pontage).....	13
I.2.1.4 Les charges et renforts .....	13
I.2.2. Préparation et copolymérisation des résines polyesters insaturées .....	13
I.2.2.1 Les catalyseurs .....	14
I.2.2.2 Les accélérateurs de copolymérisation .....	15
I.2.3. Les principaux types de résines polyesters insaturées .....	16
I.2.4. Propriétés des résines.....	17
I.2.4.1 Les résines pures diluées.....	17
I.2.4.2 Propriétés des résines polymérisées.....	17
I.2.4.3 Caractéristiques mécaniques .....	17
I.2.4.4 Tenue chimique.....	18
I.2.4.4 Propriétés électriques.....	18
I.2.4.5 Propriétés thermiques.....	19
I.2.4.6 Tenue dans le temps.....	19
I.2. 5. Mise en œuvre .....	20
I.2.6. Applications .....	20

I.2.6.1 Polyester non renforcé : .....	20
I.2.6.2 Polyesters renforcés de fibres de verre .....	20

## **Chapitre II: Types de dégradation ..... 21**

Introduction .....	23
<b>II.1. Vieillissement physique.....</b>	<b>24</b>
II.1.1. Mécanismes résultant de transferts de masse .....	24
II.1.2. Mécanismes sans transfert de masse .....	25
<b>II.1.2.1. Evolution de la morphologie .....</b>	<b>25</b>
II.1.2.2. Endommagement sous contrainte.....	25
II.1.2.3. Dilatations différentielles .....	25
<b>II.2.Tenue chimique .....</b>	<b>26</b>
<b>II.3 Vieillissement thermique .....</b>	<b>26</b>
<b>II.4 Vieillissement climatique.....</b>	<b>27</b>
II.4.1. La photodégradation ou le vieillissement sous radiations.....	27
II.4.2. Autres phénomènes.....	28
<b>II.5.Vieillissement sous irradiations .....</b>	<b>29</b>

## **Chapitre III: Méthodes de caractérisation ..... 32**

Introduction .....	33
<b>III.1 La spectrométrie UV visible .....</b>	<b>33</b>
III.2 La chromatographie.....	35
III.2.1 La chromatographie par perméation de gel (CPG) .....	35
III.2.1.1 Principe.....	35
III.2.1.2 La technique .....	35
III.2.1.3 L'appareillage.....	36
III.2.2 La chromatographie liquide haute performance .....	36
III.2.2.1 Principe.....	36
III.2.2.2 L'appareillage.....	36

III.3 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	37
III.3.1 principe.....	37
III.3.2 Technique et appareillage.....	38
<b>III.4 La spectroscopie infra- rouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....</b>	<b>40</b>
III.4.1 Principe.....	40
III.4.2 Technique et appareillage.....	40
<b>III.5 la microscopie optique.....</b>	<b>41</b>
<b>III.6 la microscopie à balayage (MEB).....</b>	<b>41</b>
III.6.1 Principe.....	41
<b>III.6.2 Technique et appareillage .....</b>	<b>42</b>
<b>III.6.3 Quelques spécification du MEB .....</b>	<b>43</b>
<b>III.7 L'échographie ultrasonore.....</b>	<b>43</b>
<b>III.8. DETERMINATION DE LA DURETE SHORE.....</b>	<b>44</b>
III.8.1 Définition.....	44
III.8.2 Principe et appareillage .....	44

## Chapitre IV: Essais d'exposition.....45

<b>Introduction .....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1. Exposition dans différents solvants .....</b>	<b>46</b>
IV.2. Corrosion accéléré au brouillard salin .....	48
IV.2.1 Méthode d'exposition des éprouvettes .....	48
IV.2.2 Les composantes de l'appareil .....	48
<b>IV.3. Principe d'exposition aux intempéries et à la lumière artificielle .....</b>	<b>49</b>
IV.3.1. Exposition aux intempéries.....	49
IV.3.2. Exposition à la lumière artificielle (utilisation de la lampe à l'arc au xénon).....	49
<b>IV.4. Irradiation par un flux neutronique .....</b>	<b>51</b>

<b>Chapitre V: Résultats &amp; discussion.....</b>	<b>52</b>
V.1 Caractérisation du produit.....	53
V1.1 La spectrophotométrie.....	53
V.1. 2 La spectroscopie FT- IR.....	53
V. 1.3 La chromatographie par perméation de gel.....	55
V.1.4 L'analyse calorimétrique.....	56
V.2 La dégradation chimique.....	57
V.2.1 L'action de l'eau.....	57
V.2.2 L'action de l'acétone.....	62
V.2.3 <i>L'action de l'essence, la potasse et de l'acide</i> .....	67
V.2.4 Essai de corrosion accéléré au brouillard salin.....	68
V.3 La photodégradation.....	69
V.4 L'irradiation.....	71
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>74</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>78</b>

## Liste des figures

Figure I.1: Processus d'obtention d'une pièce en plastique	6
Figure II.1: Aspect cyclique de la combustion d'un polymère.	27
Figure II-2 : Dose requise pour une diminution de 50% des propriétés mécaniques initiales sous atmosphère peu ou non oxydante.	30
Figure III.1: Schéma de l'appareil DSC.	38
FIGURE III.2: COURBE DSC.	39
FigureIV.1: Structure tridimensionnelle de la résine.	47
Figure V.1: Spectre d'absorption UV de la résine G102 à 262 nm en utilisant le THF spectroscopique comme solvant.	53
Figure V.2: Spectre FT-IR de l'échantillon de résine étalon (non détérioré).	54
Figure V.3: Représentation à trois dimensions du taux d'absorption, des longueurs d'onde et du temps de rétention.	55
Figure (V.4): Thermogramme de l'échantillon réalisé entre 20°C et 400°C.	56
Figure (V.5): Micrographie (microscope optique) de l'échantillon après immersion.	57
Figure (V.6): Micrographie (MEB) de l'échantillon après immersion.	58
Figure (V.7): Micrographie (MEB) de l'échantillon avant immersion.	58
Figure (V.8): Analyse de l'eau par HPLC après le test d'immersion.	60
Figure (V.9): Micrographie de l'échantillon détérioré (dans l'eau).	61
Figure (V.10) : Micrographie optique de l'échantillon étalon.	63
Figure (V.10 bis) : Micrographie optique de l'échantillon lixivié partiellement par l'acétone.	63
Figure (V.11) : Micrographie de l'échantillon étalon.	64
Figure (V.11 bis): Micrographie de l'échantillon lixivié partiellement par l'acétone.	64
Figure V.12: Spectre FT-IR de l'échantillon de résine détérioré.	65

Figure (V.13): Spectre FT-IR de l'échantillon de résine étalon (non détérioré).	66
Figure(V.14): Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps d'immersion.	66
Figure(V.15): Variation de la masse en fonction du temps d'immersion dans l'essence.	67
Figure (V.16): Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps d'exposition.	69
Figure (V.17): Micrographie de l'étalon et de l'échantillon exposé à l'irradiation endant 90 min .	73

## **Liste des tableaux**

Tableau (I.I): Les principaux types de résines polyesters insaturées.(Le monomère utilisé est le styrène)	16
Tableau (I.2): Les propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP).	17
Tableau (I.3): Les propriétés électriques des polyesters insaturés (UP)	18
Tableau (I.4): Les caractéristiques et limites d'utilisation des UP.	19
Tableau (II.1): Les facteurs influents sur les matériaux plastiques.	27
Tableau (V.1): Bandes d'absorption des fonctions caractéristiques.	54
Tableau (V.2): composition de la partie claire (motif).	61
Tableau (V.3): Niveau de dégradation après un jour d'immersion	67
Tableau (V. 4) : Evolution du poids de l'échantillon en fonction du temps.	68

# **Introduction générale**

# Introduction générale

Bien que les matières plastiques soient de plus en plus utilisées comme matériaux dans différents domaines, leur nature et leurs caractéristiques sont généralement mal connues. Chaque plastique possède un ensemble de propriétés, de procédés de fabrication et de considérations d'ordre économique qui le rend idéal pour certaines applications et impropre à d'autres. Par conséquent, il est important que les usagers connaissent la nature de ces matériaux, afin d'être en mesure de s'en servir avantageusement dans des applications appropriées.

Les différents types de matériaux sont exposés à des conditions d'usure et de corrosion. Aussi leur emploi dépend considérablement de l'évolution de leurs propriétés physiques et mécaniques en fonction du temps et de l'environnement dans lequel ils sont placés.

Les polyesters insaturés sont utilisés dans diverses applications et particulièrement comme matrice dans les matériaux composites. L'étude des phénomènes de dégradation, de vieillissement et les impacts de l'environnement sur ce type de matériau sont des sujets d'importance primordiale que nous nous sommes proposés de traiter dans l'un des axes de recherche de notre laboratoire des sciences et génie des matériaux.

Dans le cadre de nos travaux de recherche, nous nous sommes intéressés à une matière thermodurcissable (résine polyester insaturée), dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à un composé macromoléculaire tridimensionnel.

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'étude de phénomènes de dégradation des composites à matrice polymérique. Les auteurs W.B.Liau [1] et L.Monney [2] ont

traité la photodégradation d'un composite à matrice époxy. K.Van Den Abeele et ses collaborateurs [3] ont étudié la tenue chimique d'un composite en polyester renforcé

de fibres de verre (PRV) en milieu caustique et sulfurique. Le vieillissement du PRV utilisé comme matériau de vitrage a été étudié par Blaga [4].

La dégradation climatique du PRV a aussi fait l'objet de travaux de recherche par O.V.Startsev et ses collaborateurs [5] J.Lucki [6] a étudié l'oxydation en surface d'un film polyester (orthophtalique). Dans le domaine nucléaire, la résistance des polymères aux radiations est mal connue très peu de travaux mentionnent l'interaction rayonnement polymères. T.Devannes [7] a étudié le vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde. Dans le même contexte Z.Chang [8] a étudié le dégagement de produits volatils.

D'autres études concernent les effets (résistance au choc) de l'addition de plastifiants sur les polyesters insaturés [9]. Cependant peu de travaux mentionnent les études de détérioration et d'endommagement sur la matrice en polyesters insaturés.

Les travaux que nous avons effectués comportent les dégradations chimiques, par radiations UV et par irradiations neutroniques. Afin d'évaluer la détérioration de notre matériau nous avons effectué des caractérisations comparatives entre les échantillons étalons (vierges) et détériorés.

Nos travaux de recherche se divisent en cinq chapitres:

Le premier chapitre commence par des généralités sur les polyesters insaturés (non saturés); leur préparation (polycondensation, copolymérisation), les matières premières (les polyols, les diacides) ainsi que les conditions de formulation et de mise en œuvre du matériau étudié et ses applications.

Le deuxième chapitre décrit les types de dégradations que subissent les matériaux dans différents milieux: tenue chimique, vieillissement physique, thermique, climatique, sous radiations UV et sous irradiations neutroniques.

Le troisième chapitre aborde les différentes méthodes de caractérisation pour mieux cerner et comprendre les processus de dégradation du matériau (résine polyester insaturée). Ces méthodes sont: la spectrophotométrie UV/visible, la chromatographie par perméation de gel (CPG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie optique, la microscopie à balayage (MEB), la spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER ( FT-IR), l'échographie ultrasonore ainsi que la détermination de la dureté Shore.

Le quatrième chapitre explique les différentes techniques expérimentales, à savoir les méthodes d'exposition dans différents milieux dans le but de simuler les processus de vieillissement accéléré ainsi que les phénomènes de dégradation (vieillissement) décrits dans le deuxième chapitre.

Le cinquième chapitre englobera tous les résultats obtenus le long de cette étude ainsi que leurs interprétations.

On clôturera ce mémoire par une conclusion qui résumera tous les travaux effectués.

# **Chapitre I**

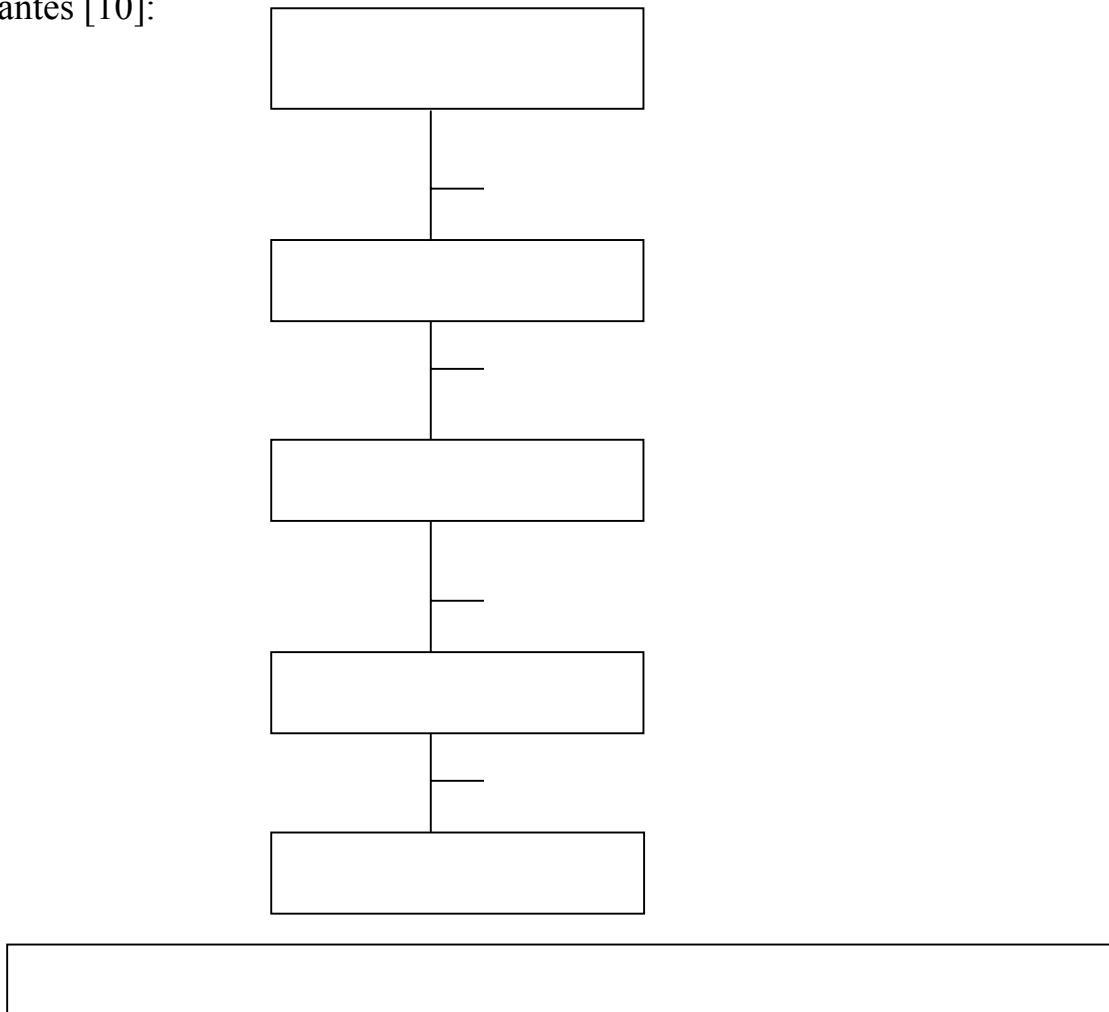
## **Généralités sur les polymères**

## Introduction

A l'aube du 21ème siècle, il est clair que les polymères font partie intégrante de notre vie. Que ce soit dans les produits emballés que nous achetons, les transports que nous utilisons et les bâtiments dans lesquels nous vivons, les équipements de sport ou la technologie médicale de pointe, les polymères sont incontournables.

La plupart des polymères synthétiques sont fabriqués à partir du pétrole. Celui-ci est traité dans les raffineries afin de produire des composés chimiques de base, connus sous le nom de monomères, qui seront ensuite transformés en polymères. Certains polymères sont transformés en polymères solides, d'autres en fibres textiles. Les polymères sont finalement transformés en produits finis.

L'obtention d'une pièce en matière plastique résulte de la succession des étapes suivantes [10]:



Les matières plastiques ou polymères sont des matériaux organiques de synthèse. Ils sont constitués de carbone auxquels l'adjonction d'hydrogène, d'oxygène, de chlorure, de silicium, permet l'obtention de composés divers.

Ces polymères ont un grand pouvoir de transformation de leur structure interne. On ajoute en général aux polymères un certain nombre d'éléments supplémentaires tels que les plastifiants pour faciliter la mise en forme, les stabilisants pour assurer une protection contre la dégradation, les colorants, les charges pour l'amélioration de certaines caractéristiques et enfin les matériaux de renforcement dont le but est d'augmenter la résistance du plastique à la traction et à la flexion [11]. Parmi les additifs nous pouvons citer:

- **Les stabilisants:** ils assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire. Les stabilisants les plus utilisés sont: sels d'acides organiques (stearate, laurate), composé organometallique (laurate et maléate d'étain), huile de soja.
- **Les colorants:** ils peuvent être des teintures ou des pigments, ils sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques.

Les colorants les plus connus sont:  $\text{TiO}_2$ , oxyde de fer, aluminat de cobalt.

- **Les charges:** ceux sont des substances relativement inertes ajoutées aux plastiques en vue d'améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion, la résistance aux chocs, la résistance aux solvants et d'en modifier les caractéristiques électriques. Certaines d'entre elles sont ajoutées aux plastiques surtout dans le but d'en réduire le coût de revient. Les charges les plus couramment employées sont: le noir de fumée, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la silice, l'alumine, la bentonite, l'argile, l'oxyde de fer, la sciure de bois et les poudres métalliques.

- **Les matériaux de renforcement:** ils ont pour but d'augmenter la résistance du plastique à la traction et à la flexion. La plupart des matériaux de renforcement se présentent sous forme de fibres. Les renforcements types utilisés sous forme de fibres sont: le verre, l'amiante, le bore, le carbone, la céramique et le coton.

## **I.1 Les différents types de polymères**

On distingue trois grandes familles de matières plastiques:

### **I.1.1. Les thermoplastiques**

On les appelle des thermoplastiques, car ils conservent leurs propriétés plastiques. Les molécules de ces polymères consistent en de longues chaînes reliées entre elles par des liaisons faibles mais ces liaisons sont si faibles qu'elles peuvent être rompues quand le plastique est chauffé. Les chaînes peuvent alors se modifier pour prendre une forme différente. Les liaisons faibles se reforment une fois la matière refroidie. Les thermoplastiques se caractérisent surtout par leur aptitude au formage plastique lorsqu'ils sont chauffés au-delà de leur température de ramollissement. Ils redeviennent solides s'ils sont refroidis, le cycle peut être répété de nombreuses fois sans altération sensible de leurs propriétés [12].

Il y a environ dix familles de produits: les acryliques, les cellulosiques, les polyfluoéthènes, les polyamides, les polyesters thermoplastiques, les polyoléfines, les styréniques, les polycarbonates, les sulfoniques, les polyacétal et les polyvinyliques.

### **I.1.2. Les thermodurcissables**

On les appelle des thermodurcissables ou thermodurs, car une fois leur forme acquise, elle ne peut plus être modifiée. Les thermodurcissables sont constitués de réseaux macromoléculaires tridimensionnels, où des pontages entre chaînes empêchent tout glissement. Les molécules de ces polymères sont constituées de longues chaînes reliées par un grand nombre de liaisons fortes.

Les polymères thermodurcissables sont faits à partir de grands monomères polyfonctionnels, ils réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant (comme le formaldéhyde) en une réaction de condensation; un groupement – OH est pris à une molécule et un atome – H à l'autre pour former H<sub>2</sub>O (sous produit), ce qui lie les deux molécules l'une à l'autre au niveau des liaisons manquantes.

Puisque l'une des molécules est polyfonctionnelle, il est possible de créer des réseaux aléatoires tridimensionnels.

A cause des liaisons pontales, les polymères thermodurcissables ne fondent pas quand on les chauffe. Cependant aux plus hautes températures ils se décomposent. Ils ne se dissolvent pas dans les solvants à la différence des polymères linéaires et ils ne peuvent plus être mis en forme après la polymérisation, alors que les polymères linéaires peuvent l'être [13]. Mais, pour les mêmes raisons, ils sont chimiquement plus stables, ils sont utilisables à des températures plus hautes, et sont en général plus rigides que les thermoplastiques.

La réaction irréversible de pontage rend les polymères thermodurcissables particulièrement performants dans des emplois d'adhésifs, de revêtements ou de matrices composites [13].

Sous l'effet de la chaleur, le réseau renforce ses liaisons et se rigidifie, sous de trop fortes températures, le thermodurcissable se dégrade, (carbonisation).

La solidification ou le durcissement s'effectue [11]:

- par la chaleur,
- par les durcisseurs.

Une fois durcie, la forme de ces polymères ne peut plus être modifiée (la transformation d'un thermodurci est irréversible). Ainsi la matière thermodurcissable garde toujours sa forme [13].

**Il y a environ six familles de produits: les phénoplastes, les aminoplastes, les époxydes, les polyimides, les polyuréthanes et les polyesters insaturés.**

### **I.1.3. Les élastomères**

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète, le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères.

Les élastomères sont composés de macromolécules linéaires de grande souplesse, avec des liaisons sporadiques entre elles. Ces liaisons chimiques forcent les macromolécules à revenir immédiatement à leur configuration originale après une déformation; de là leur comportement caoutchouteux.

Il y a environ trois familles de produits: caoutchoucs naturels, polybutadiènes et les silicones [13].

## **1.2 Les polyesters insaturés (non saturés)**

Les polyesters insaturés sont des polymères dont la chaîne principale contient les groupes ester  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ , ils sont produits par réaction du propylène glycol avec un mélange d'anhydride maléique et phtalique. La molécule du polymère qui en résulte contient des liaisons doubles ( $\text{C}=\text{C}$ ), appelées aussi liaisons insaturées, d'où le nom de polyester insaturé. On peut ajouter divers monomères insaturés, du type vinyle, comme agents de réticulation, afin de convertir le polyester en résine thermodurcissable.

Etant donné que le styrène est facilement disponible à un prix bas, tout en donnant un produit ayant des propriétés physiques acceptables, il est le plus souvent utilisé.

L'emploi du méthacrylate de méthyle en même temps que du styrène comme agent de réticulation en améliore la résistance aux intempéries [14].

Cette solution est susceptible de copolymériser, sous l'action de la chaleur et/ou de radicaux libres; aussi, est-elle stabilisée par des inhibiteurs (hydroquinone) afin d'assurer sa conservation au stockage.

C'est sous cette forme que les résines polyesters insaturées sont livrées aux utilisateurs.

Ultérieurement, lors de la mise en œuvre, la résine liquide est transformée en une matière solide, infusible et insoluble.

Le durcissement est assuré par l'apport d'un catalyseur (peroxyde organique) et conduit à une réticulation tridimensionnelle qui s'accompagne de retrait et d'une exothermie.

Cette copolymérisation s'effectue sans élimination de produits secondaires et ne nécessite ni pressions, ni températures trop élevées.

L'aptitude de la résine à imprégner très facilement les fibres de verre permet d'obtenir des composites dont les caractéristiques mécaniques et la légèreté sont très intéressantes par rapport aux matériaux traditionnels et ont permis le développement des résines polyesters insaturées dans de très nombreuses applications [14].

## **I.2.1 Les matières premières**

### **I.2.1.1 Les polyols**

Les principaux diols (ou glycols) employés comme matières premières des résines polyesters insaturées sont:

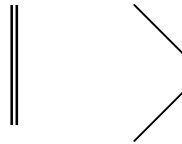
- Les glycols simples ( propylène et éthylène glycol);
- Les dimères des précédents (dipropylène et diéthylène glycol) pour plus de souplesse;
- Des dérivées du bisphénol (diphénylol propane) pour augmenter la résistance chimique (anti-corrosives) aux résines [15].

### **I.2.1.2 Les diacides**

Les diacides sont généralement un mélange de diacides insaturés et saturés, utilisés sous leur forme anhydride, on distingue:

▪ **Les diacides insaturés (ou éthyléniques)**

Le diacide le plus important dans la fabrication des polyesters insaturés est l'acide maléique ou son anhydride, ainsi que son isomère trans: l'acide fumarique. Ils sont produits industriellement par oxydation du benzène [14].



▪ **Les diacides et anhydrides saturés (sans insaturation éthylénique)**

Les diacides saturés ont pour rôle la modification des caractéristiques de la résine et également d'espacer les ponts qui se forment entre les chaînes au moment de la copolymérisation, par l'intermédiaire des doubles liaisons des acides non saturés et du monomère. Les principaux diacides sont:

- L'anhydride orthophtalique le plus utilisé, donne des résines standards.
- Les acides iso et téréphtaliques confèrent une meilleure tenue chimique.
- L'acide adipique donne de la souplesse.
- Les acides halogénés (HET, tétrabromophtalique) améliorent la réaction au feu [15].

### **I.2.1.3 Les monomères copolymérisables (de pontage)**

Les résines polyesters sont des résines insaturées en solution dans un monomère qui agit au moment de la copolymérisation comme agent de réticulation, le styrène est de loin le monomère le plus utilisé, en raison de sa bonne compatibilité et de sa réactivité avec les prépolymères, de sa température d'ébullition relativement élevée et de son coût attractif, le taux optimal varie entre 30 et 45% en poids [16].

### **I.2.1.4 Les charges et renforts**

Les résines polyesters insaturées sont rarement utilisées seules, elles sont généralement mélangées à:

- Des charges dont le rôle est de faciliter la mise en œuvre ou d'améliorer certaines propriétés (dureté, abrasion, réaction au feu, etc.). Certaines ont pour fonction de diminuer le retrait lors de la réticulation.
- Des fibres de renfort, essentiellement fibres de verre qui peuvent être continues ou coupées, disposées aléatoirement ou orientées.

### **I.2.2. Préparation et copolymérisation des résines polyesters insaturées**

Pour arriver au stade final d'un polyester complètement polymérisé, plusieurs étapes sont nécessaires:

- On fabrique d'abord le polyester insaturé proprement dit, par estérification-condensation de diols ou d'époxydes.
- On dilue ensuite ce polyester dans un monomère.
- L'utilisation finale de la résine s'effectue par polymérisation. La résine pure ou formulée par addition de charges ou de fibres, sera polymérisée, catalytiquement, thermiquement ou par irradiation [14].

Le durcissement de la résine polyester insaturée est obtenu par copolymérisation du polycondensat avec le monomère. La réaction est effectuée en présence d'un peroxyde organique soit:

- à température ambiante, en association avec des accélérateurs.
- à chaud.

La transformation d'une résine polyester insaturée, généralement fournie sous forme liquide, en une matière plastique solide, infusible et insoluble, résulte d'une réaction exothermique déclenchée par l'apport d'un catalyseur qui conduit à un produit tridimensionnel.

### **I.2.2.1 Les catalyseurs**

Les catalyseurs ont pour objet d'amener la macromolécule de polyester à un niveau énergétique tel que la réaction de copolymérisation devienne possible dans les conditions de transformation choisies.

Ces catalyseurs sont des peroxydes organiques de formule générale:  $R-O-O-R'$ .

Ils peuvent être considérés comme des dérivés du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée):  $H-O-O-H$  dans lequel un ou deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des chaînes hydrocarbonées, hétérocycliques ou des radicaux acides.

Par décomposition, de nature chimique ou physique, ces initiateurs donnent naissance à deux radicaux libres de la forme  $R-O^*$  et  $^*O-R'$ , ces radicaux libres, en général n'ont pas d'existence stable, ils sont actifs du moment où ils ont un électron libre. Le radical ( $R-O^*$ ) déclenche une réaction en chaîne conduisant à une réticulation et produit à un corps thermodurcissable.

Les divers types de catalyseurs, initiateurs de la réaction de copolymérisation doivent répondre à certaines conditions:

- Etre solubles dans le monomère et ne pas réagir chimiquement avec lui.
- Etre relativement stables à la température ambiante.
- Leur proportion doit être faible (0,5 à 2%) par rapport au monomère.

La copolymérisation (réticulation ou durcissement) des résines polyesters insaturés s'effectue selon un mécanisme radicalaire [16].

Les principaux types de peroxydes organiques utilisés pour la copolymérisation de résines polyesters insaturées sont:

- Les peroxydes dérivés des cétones (méthyléthylcétone, acétylacétone etc.) ils sont utilisés généralement à basse température en combinaison avec des sels de cobalt (accélérateurs).
- Les hydroperoxydes d'alkyle (ROOH) (hydroperoxyde de butyl tertiaire, hydroperoxyde de cumène): ils sont utilisés pour les polymérisations à haute température ( $> 140^{\circ}\text{C}$ ).
- Les peroxydes de dialcoyle (ROOR'): (peroxyde de dicumyle, peroxyde de di-tertio-butyl).

### **I.2.2.2 Les accélérateurs de copolymérisation**

L'accélérateur permet une polymérisation à température ambiante aux environs de  $20^{\circ}\text{C}$ , et de faire varier la durée de vie de la résine (temps pendant lequel on peut mettre la résine en œuvre avant sa gélification).

A température ambiante, la vitesse de décomposition des catalyseurs est faible, quelle que soit la réactivité de la résine polyester insaturée utilisée. Il est donc nécessaire d'accélérer la décomposition chimique du peroxyde par voie chimique.

Parmi les accélérateurs nous pouvons citer:

-Ceux associés aux hydroperoxydes tels que: Le méthyléthylcétone, l'acétylacétone, le cyclohexanone, leur décomposition est accélérée par les sels métalliques et, en particulier, les sels de cobalt divalent.

-Ceux associés aux peroxydes tels que: Les peroxydes de diacycle et, en particulier, le peroxyde de benzoyle peuvent être utilisés à température ambiante lorsqu'ils sont accélérés par des amines tertiaires aromatiques.

-Ceux associés aux hydroperoxydes ou aux peroxydes, ceux sont essentiellement des agents réducteurs (systèmes rédox) tels que: Le laurylmercaptan ou dodecylmercaptan [14].

## I.2.3. Les principaux types de résines polyesters insaturées

Les principaux types de résines polyesters insaturées [14] sont regroupés dans le tableau I.1.

**Tableau I.I: Les principaux types de résines polyesters insaturées.**

(Le monomère utilisé est le styrène)

Types	Acide ou anhydride insaturé	Acide ou anhydride saturé	Glycols	Applications
Résines orthophtaliques (standards)	Anhydride maléique	Anhydride phtalique	Propylène glycol Ethylène glycol	- Semi-rigides : stratifiés industriels, bateaux, plaques ondulées, etc. - Rigides : vernis, préimprégnés.
Résines assouplissantes (résines Flex)	Anhydride maléique	Acide adipique Acide succinique	Diéthylène glycol Dipropylène glycol	-En mélange avec les autres résines afin d'en améliorer la résistance au choc.
Résines tétrahydrophthaliques	Anhydride maléique	Anhydride tétrahydrophthalique	Propylène glycol	-Vernis. -Industrie alimentaire (cuves).
Résines isophtaliques	Anhydride maléique	Acide isophtalique	Propylène glycol Diéthylène glycol	-Gel-coats. -Industrie (cuves). -Génie chimique (moyenne corrosion). -Préimprégnés low profile.
Résines téréphtaliques	Anhydride maléique	Acide téréphtalique	Propylène glycol	-Génie chimique. -Stratifiés à tenue chimique améliorée.
Résines à l' ATCP	Anhydride maléique	Anhydride tétrachloro-phtalique	Ethylène glycol	-Résines: comportement au feu amélioré (résines CFA).
Résines à l'acide HET	Anhydride maléique	Acide HET	Ethylène glycol Diéthylène glycol	-Résines CFA. -Génie chimique (anticorrosion).
Résines au diol chloré ou bromé	Anhydride maléique		Bisphénol A oxypropylé chloré ou bromé	-Résines CFA. -Génie chimique.
Résines au bisphénol A oxyalkylé	Acide fumarique		Bisphénol A+ oxyde de propylène	-Résines anticorrosion (résines ATLAC).
Résines au bisphénol A hydrogène	Anhydride maléique	Anhydride phtalique	Bisphénol A hydrogéné	- Résines anticorrosion
Résines au méthacrylate de méthyle*	Anhydride maléique	Anhydride phtalique	Propylène glycol	-Stratifiés transparents. -Applications extérieures (plaques, coupoles).
Résines au phtalate de dialkyle**	Anhydride maléique	Anhydride phtalique	Propylène glycol	-Prepregs.

\*monomère: Styrène+ méthacrylate de méthyle (50/50), \*\*monomère: Phtalate de diallyle

## I.2.4. Propriétés des résines

### I.2.4.1 Les résines pures diluées

Les résines polyesters insaturées sont pratiquement toutes coulées dans un monomère (styrène, méthacrylate de méthyle, phtalate de diallyl). Elles diffèrent par leur composition, leur inhibition et leur dilution.

### I.2.4.2 Propriétés des résines polymérisées

Elles sont régies par divers facteurs dont les principaux sont:

- Nature et structure des constituants du polycondensat (diacides, diols),
- Taux d'insaturation.
- Masse moléculaire moyenne du ou des monomères.
- Proportions relatives du polycondensat et du monomère.
- Présence de charges, renforts (fibres) [14].

### I.2.4.3 Caractéristiques mécaniques:

Les polyesters insaturés sont rarement utilisés seuls mais presque toujours associés à des charges (carbonate de calcium, silice, mica) ou à des fibres. Les propriétés mécaniques observées dépendent de la nature de l'agent de renforcement. Le tableau (I.2) présente les propriétés mécaniques de différentes qualités de polyesters et de matériaux pré-imprégnés [12].

**Tableau I.2: Les propriétés mécaniques des polyesters insaturés (UP).**

Propriétés	Unités	UP rigide	UP souple	Préimprégnés (40% verre)
Contrainte à la rupture	MPa	50 à 62	5 à 18	55 à 100
Allongement à la rupture	%	2 à 3	18 à 140	-
Module d'élasticité (traction)	MPa	2850 à 3450	570 à 1000	
Contrainte en flexion: rupture	MPa	100 à 115	Pas de bris	70 à 220
Module d'élasticité (flexion)	MPa	3100	340	7000 à 15000
Résistance en compression	MPa	90 à 200	-	100 à 200
Résistance au choc IZOD entaillé	J/m	10	-	350 à 1000
Dureté Barcol		46	-	50 à 70

### I.2.4.4 Tenue chimique

Le comportement des polyesters insaturés en présence de divers agents chimiques est lié à leur structure qui présente deux points faibles:

- Les fonctions esters qui peuvent être hydrolysées.
- Les ponts «styréniqes» qui sont sensibles aux oxydants et aux solvants.

D'une manière générale, les résines polyesters insaturées résistent aux:

- Acides jusqu'à une concentration de 20% (sauf aux acides oxydants concentrés).
- Sels.
- Alcools (résines isophtaliques surtout).
- Hydrocarbures à température ambiante.

Cependant elles sont attaquées par les agents suivants:

- Alcalis (saponification).
- Cétones.
- Solvants halogénés.
- Les esters.
- Les bases et les acides oxydants.

#### **I.2.4.5 Propriétés électriques**

Les polyesters insaturés présentent d'excellentes propriétés d'isolants électriques (tableau I.3) [12].

**Tableau I.3: Les propriétés électriques des polyesters insaturés (UP)**

<b>Propriétés</b>	<b>Unités</b>	<b>UP rigide</b>	<b>UP souple</b>	<b>Pré-imprégnés (40% verre)</b>
Résistivité volumique	$\Omega.cm$	$10^{15}$	$10^{14}$	$10^{14}$
Permittivité relative		3 à 9	4 à 8	4,2 à 6
Facteur de pertes diélectriques		0,003 à 0,006	0,02 à 0,06	0,007 à 0,02

## I.2.4.6 Propriétés thermiques

Les polyesters insaturés sont inflammables mais peuvent être rendus extinguibles par addition de charges. Ils présentent une bonne tenue à la température jusqu'à 130°C.

### I.2.4.6 Tenue dans le temps (climat)

Les polyesters supportent bien les intempéries, toutefois une protection contre les UV peut être nécessaire. Les considérations précédentes ne concernent que les résines standards. Il existe une gamme de résines polyesters dites à «haute résistance chimique» et sont caractérisées par:

- Une masse moléculaire élevée.
- Un faible pourcentage de liaisons esters (utilisations de diols «lourd»).
- Un degré de réticulation élevé.

Le tableau I.4 résume les caractéristiques et les limites d'utilisation des polyesters insaturés [14].

**Tableau I.4: Les caractéristiques et limites d'utilisation des UP.**

<b>Caractéristiques distinctives</b>	<b>limites d'utilisation</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>-Facilité de mise en œuvre.</li><li>-Durcissement assez rapide sans élimination de produits secondaires.</li><li>-Bonne stabilité dimensionnelle.</li><li>-Bonnes caractéristiques mécaniques sous forme renforcée.</li><li>-Grande facilité de coloration.</li><li>-Transparence.</li><li>-Bonne tenue chimique aux acides non oxydants, aux alcools.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Retrait au moulage important (diminué par les charges, les renforts et certains adjuvants thermoplastiques).</li><li>-Mauvais comportement au feu des résines standards (ce comportement peut être amélioré pour des diacides, diols et additifs appropriés).</li><li>-Mauvaise tenue aux bases et à l'eau bouillante.</li></ul>

### **I.2. 5. Mise en œuvre**

Les polyesters se prêtent à toutes les mises en œuvre des thermodurcissables , notamment:

- Coulée (inclusion, enrobages, agglomérations).
- Moulage au contact [15].
- Compression de pâtes et SMC.
- Injection de coupounds.
- Enroulement filamentaire.
- Pultrusion de tôles et profilés [10].

### **I.2.6. Applications**

Les principaux avantages des résines polyesters insaturées sont la facilité de manipulation, la rapidité de réticulation sans formation de sous-produits volatils, une faible coloration, la stabilité dimensionnelle, ainsi que des propriétés physiques et électriques favorables. Les applications des résines thermodurcissables à base de polyester insaturé sont nombreuses. On peut citer entre autres, la fabrication des éléments pour le bâtiment, des applications dans le domaine du transport, la fabrication des pièces électriques, des produits de consommation et des matériaux anticorrosifs.

#### **I.2.6.1 Polyester non renforcé**

Vernis pour meubles, Gel-coats, boutons, faux bois, faux ivoire, etc.

#### **I.2.6.2 Polyesters renforcés de fibres de verre [11]**

**-Bâtiment:** Unités sanitaires, cheminées d'usines, piscines (éléments préfabriqués et revêtement de bassin, etc).

**-Réservoirs – citernes – tuyaux – génie chimique:** Cuves à fuel, conteneurs maritimes, gaines de ventilation, conduites de produits chimiques, etc...

**-Electricité et électronique:** (Boîtiers, chemins de câbles, isolants (isolateurs de matériel ferroviaire, etc).

**-Transports-carrosseries:** Pare-chocs, cabines de camions et de tracteurs, carrosserie de voiture de sport, bateaux, avec des coques blindées, etc...

**-Industrie nautique-sports et loisirs:** Planches à voile, télécabines et d'autres accessoires tels que les bouées, les pontons et les rames, etc...

# **Chapitre II**

## **Vieillessement & Dégradation des polymères**

## ***Introduction***

**La résistance à la dégradation des polymères est très faible comparée à celle des autres types de matériaux. Les mécanismes qui interviennent sont très variés et ils interviennent dans diverses phases de l'élaboration et de l'utilisation des polymères. En général, les polymères sont peu stables au moment de la mise en œuvre qui se fait à des températures relativement élevées (180-350°C).**

**Divers types de dégradation sont possibles, le plus élémentaire est le processus de pyrolyse qui intervient à l'état fondu lors du malaxage qui s'accompagne de la rupture sélective ou aléatoire suivant le cas d'un certain nombre de liaisons chimiques. Dans ces conditions, les polymères sont très sensibles à l'oxydation qui est induite par des traces d'oxygène qui sont présentes dans les malaxeurs de mise en œuvre.**

**La dégradation intervient aussi après la mise en forme lors de son utilisation à température ambiante ou modérée. Ces dégradations sont en général d'origine photochimique. Dans ce cas il y a habituellement couplage entre photodégradation et oxydation et on a affaire à de la photooxydation.**

**Tous ces processus sont évidemment fonctions de la structure chimique du polymère. Par exemple, la présence de certains substituants qui absorbent spécifiquement dans l'ultraviolet induit une sensibilité particulière à la photodégradation.**

**Les signes tangibles de la dégradation d'un matériau polymère sont la fragilisation, la perte des propriétés mécaniques résultant d'une diminution de la masse moléculaire du polymère et les changements de coloration résultant de l'apparition de groupes colorés des chaînes [17].**

Le vieillissement des matériaux représente un problème économique très important. Un des objectifs de la science des matériaux est d'obtenir des matériaux plus stables dans le temps et par conséquent, plus fiables. L'étude des phénomènes de vieillissement et de dégradation est donc d'une importance primordiale.

Les matériaux ne sont pratiquement jamais dans un état d'équilibre thermodynamique et leurs propriétés sont susceptibles d'évoluer en fonction des contraintes imposées par l'environnement, cette évolution des propriétés des matériaux est d'origine physique et chimique.

## **II.1. Vieillissement physique**

On reconnaîtra le vieillissement physique par l'absence de modification de la structure chimique soit:

- A l'échelle moléculaire (analyse par spectroscopie IR, RMN)
- A l'échelle macromoléculaire (pas de modification de la distribution des masses moléculaires ni de la densité de réticulation).

Le vieillissement physique peut résulter:

- De modifications de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation de contraintes, cristallisation).
- De phénomènes de transport (pénétrations de solvants, migration d'adjuvants).
- Phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).

On peut distinguer les mécanismes suivants [11].

### **II.1.1. Mécanismes résultant de transferts de masse.**

Les solvants (eau incluse) peuvent pénétrer dans l'édifice macromoléculaire, détruire localement les interactions entre chaînes et leur donner assez de mobilité

pour subir des réarrangements morphologiques. On pourra avoir selon les cas: plastification, craquelage ou fissuration.

La pénétration du solvant se traduit par:

**- Un gonflement.**

Dans le cas de pièces massives la diffusion du solvant est lente, et l'on a donc des zones plus ou moins gonflées. Ces gonflements différentiels peuvent être générateurs de contraintes internes catastrophiques.

**- Une plastification**

Les plastifiants sont susceptibles de disparaître de plusieurs manières: évaporation, extraction par un liquide, biodégradation, migration dans un autre polymère se trouvant au contact.

## **II.1.2. Mécanismes sans transfert de masse**

### **II.1.2.1. Evolution de la morphologie**

La morphologie d'un polymère n'atteint pas l'état stable immédiatement après le refroidissement qui suit l'opération de mise en œuvre. Dans certains cas, les segments de chaînes de la phase amorphe conservent encore assez de mobilité pour donner lieu à une évolution de la morphologie.

Ces restructurations morphologiques peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques et en particulier mécaniques.

### **II.1.2.2. Endommagement sous contrainte**

Après un certain temps d'immersion sous tension dans un tensioactif, le phénomène de fissuration apparaît. Ce dernier est influencé par le poids moléculaire et par la morphologie du polymère.

### **II.1.2.3. Dilatations différentielles**

Dans le cas des polymères soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau.

## **II.2.VIEILLISSEMENT CHIMIQUE**

La résistance est fonction de la structure moléculaire. Certains polymères ont une excellente résistance aux agents chimiques et aux solvants. Les mécanismes de la corrosion des polymères sont très complexes et ne sont jamais de nature électrochimique comme dans les métaux car, en règle générale, les polymères ne sont pas des conducteurs électriques [12], [17]. Les polyesters insaturés présentent d'excellentes propriétés d'isolants électriques.

Le comportement des polyesters insaturés en présence de divers agents chimiques est lié à leur structure qui présente deux points faibles:

- Les fonctions esters qui peuvent être hydrolysées.
- Les ponts «styréniques» qui sont sensibles aux oxydants et aux solvants.

## **II.3 Vieillissement thermique**

Le vieillissement thermique est une évolution lente et irréversible de la structure, de la composition et de la morphologie des matériaux, liée à leur exposition à des températures plus au moins élevées. Le vieillissement thermique peut résulter de la superposition de mécanismes physiques et de mécanismes chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique qui joue souvent un rôle prépondérant.

On distingue trois grandes catégories de réactions ayant des conséquences très différentes sur l'évolution des propriétés, à savoir coupures statiques de chaînes, dépolymérisation et réactions au niveau des groupements latéraux [18].

Les polyesters insaturés sont inflammables mais peuvent être rendus extinguisibles par addition de charges. Ils présentent une bonne tenue à la température jusqu'à 130°C. Dans certains cas, la dégradation thermique peut conduire à la combustion.

La dégradation thermique se traduit généralement par le dégagement de petites molécules volatiles, si leur température est suffisante, celles-ci peuvent s'enflammer au contact de l'air et donnent lieu à des réactions très fortement exothermiques qui pourront alimenter la phase solide en calories donc entretenir la dégradation du matériau d'où le cycle présenté à la figure II.1.

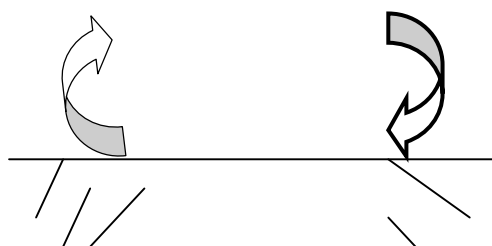


Schéma II

Combustion d'un polymère.

**On distingue l'amorçage et la propagation de la combustion: dans certains cas, la combustion, bien qu'amorcée, ne se propage pas, le matériau est dit auto-extinguible [11].**

## II.4 Vieillissement climatique

Le vieillissement climatique résultant de l'exposition des matériaux aux intempéries,

est un phénomène très complexe influencé par différents facteurs dont les plus importants sont cités dans le tableau II.1. Certains de ces facteurs agissent en synergie, ce qui conduit à de grandes difficultés d'analyse.

**Tableau II.1: Les facteurs influents sur les matériaux plastiques**

Facteur influant	Phénomène
Lumière solaire (UV)	Photodégradation
Température	Thermo-oxydation, migration d'adjuvants Hydrolyse, gonflements différentiels

Humidité Pluie Variation de température	Extraction d'adjuvants par lavage Dilatations différentielles
--	--

#### **II.4.1. La photodégradation ou le vieillissement sous radiations**

**La photodégradation est l'aspect le plus important du vieillissement climatique des polymères. Ceux ci contiennent en général des groupements susceptibles d'absorber les rayonnements ultraviolets de la lumière solaire.**

**La photodégradation, qui est presque toujours couplée à l'oxydation, entraîne la diminution de la masse moléculaire et la perte des propriétés mécaniques.**

**Comme les polymères sont en général peu perméables aux ultraviolets, la dégradation photochimique est souvent limitée à la surface [17].**

Le spectre solaire contient 2 à 7 % de radiations UV, qui transportent assez d'énergie pour exciter certains groupes chimiques ayant une absorption sélective dans ce domaine spectral.

Les caractères généraux du vieillissement photochimique sont les suivants:

- Seuls les photons absorbés peuvent donner lieu à des réactions or les motifs structuraux des polymères industriels sont pour la plupart totalement transparents donc la photosensibilisation résulte essentiellement d'impuretés ou irrégularités structurales.

- Pour les raisons d'imperméabilité relative aux UV ou à l'oxygène, le vieillissement est essentiellement un phénomène de surface.

- Dans la plupart des cas, on est en présence d'une oxydation amorcée par l'irradiation UV, cette oxydation se traduit essentiellement par des coupures de chaînes ces dernières entraînent une chute de propriétés mécaniques, essentiellement des propriétés à la rupture.

Dans les polymères contenant des noyaux benzéniques (PS, polyesters réticulés par le styrène), la photo oxydation conduit à des structures colorées (jaunissement) [19].

#### **II.4.2. Autres phénomènes**

La migration d'adjuvants peut jouer un très grand rôle en vieillissement climatique; la perte de plastifiant dépend essentiellement de la température, mais aussi de la perte de stabilisant UV, qui diminuera la durée de vie.

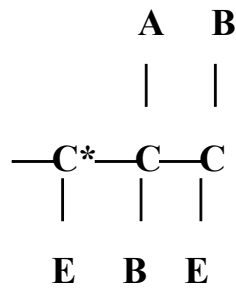
### **II.5.VIEILLISSEMENT SOUS IRRADIATIONS**

Les radiations ionisantes sont définies par leur aptitude à transformer un atome ou une molécule initialement neutre en une espèce ionisée [20]. La valeur de 28 à 32 eV a été proposée comme limite inférieure en énergie de ces radiations [21].

Il existe deux grandes catégories de radiations ionisantes, la première catégorie comprend les radiations de particules chargées: électrons, protons, particules alpha, ions lourds, la deuxième catégorie électriquement neutre, elle est composée des radiations de photons et de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayonnements ultra-violet, X et gamma.

**Les polymères se dégradent ou se réticulent sous l'effet des rayonnements selon leurs structures moléculaires. Les structures linéaires se réticulent (polystyrène) alors que les structures ramifiées (époxy, PC) se dégradent. La présence de noyaux benzéniques améliore la tenue aux radiations. La réticulation produit des ponts entre les chaînes linéaires conduisant à des structures tridimensionnelles du type thermodurcissable. Le poids moléculaire augmente fortement et le thermoplastique ne fond plus à sa température normale et peut être insoluble dans ses solvants habituels. La dégradation provoque des ruptures de chaînes et le poids moléculaire diminue. La présence d'oxygène accélère la dégradation par formation de groupements peroxydiques.**

L'acte primaire de l'interaction polymère/rayonnement est pratiquement toujours la rupture homolytique d'une liaison latérale conduisant à un macroradical du type :

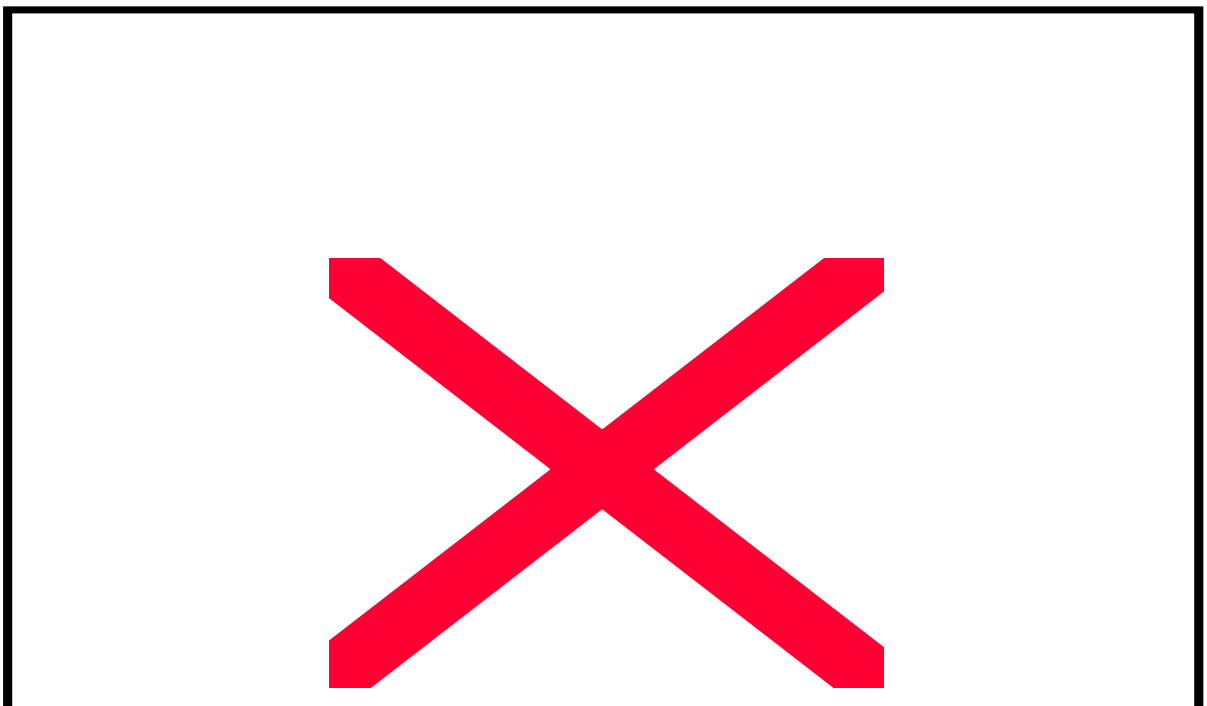


L'évolution de ce macroradical qui conditionne l'évolution des propriétés du polymère dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle sont conduites les irradiations.

En atmosphère anaérobie, deux réactions antagonistes sont en compétition, à savoir la réticulation et la coupure de chaîne. Sous atmosphère oxydante, une troisième réaction entre en jeu, l'oxydation par voie radicalaire [22]. Cette oxydation modifie profondément la résistance des polymères non seulement durant l'irradiation mais aussi après leur exposition aux rayonnements. C'est l'effet de post irradiation.

A partir de 5 Mrd, la dégradation des polymères est notable.

Rappelons que le rad (rd) est l'absorption d'une énergie de 0,01 Joule sous forme de rayonnement pour un élément de 1 kg. La figure II.2 donne les limites de dose à partir desquelles les propriétés mécaniques sont affectées [20].



**Figure II-2 : Dose requise pour une diminution de 50% des propriétés mécaniques initiales sous atmosphère peu ou non oxydante.**

Pour les deux catégories, lorsque l'énergie des radiations est inférieure à 10 MeV et que le matériau irradié est formé d'atomes légers (carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre), seules les interactions des radiations avec les électrons des atomes du matériau cible sont prises en compte [23]. Les interactions avec les noyaux sont négligées. Les deux principaux effets des radiations sont alors l'excitation des électrons orbitales et l'ionisation des atomes ou molécules [24].

Dans le cas des radiations de particules chargées, celles-ci peuvent induire une ionisation directe des atomes de la cible par collision inélastique et interaction coulombienne [20]. Les photons et neutrons quant à eux procèdent à une ionisation indirecte par la création préliminaire d'espèces secondaires excitées qui vont générer l'ionisation.

Dans les deux cas, les réactions chimiques consécutives à ces interactions font appel à des espèces excitées, ioniques et radicalaires [24]. Cependant, les modifications radiochimiques sont essentiellement attribuées aux radicaux. L'énergie déposée au sein du matériau par les radiations est appelée la dose (notée D). Son unité SI est le Gray (Gy). Elle correspond à un Joule absorbé par kilogramme de matière. Le débit d'énergie I est exprimé en Gray par seconde (Gy/s).

# **Chapitre III**

## **Méthodes de caractérisation**

## **Introduction**

Afin d'évaluer la dégradation de nos échantillons nous avons effectué des caractérisations comparatives entre les échantillons étalons (vierges) et détériorés.

Les techniques expérimentales que nous avons utilisées sont:

- La spectrométrie UV visible.
- La chromatographie par perméation de gel (GPC).
  - La chromatographie liquide haute performance.
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).
  - L'échographie ultrasonore.
- la spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER (FT-IR).
  - la microscopie optique.
- la microscopie à balayage (MEB).
- La dureté Shore.

### **III.1 La spectrométrie UV visible**

Les méthodes spectrométriques d'analyse sont basées sur la mesure du rayonnement émis ou absorbé par la substance à analyser. Les informations sont de deux ordres:

- Elles permettent d'une part les identifications, puisque les longueurs d'onde et les intensités relatives des radiations du spectre sont caractéristiques des niveaux énergétiques des atomes et de leurs associations.
- D'autre part elles permettent les dosages car l'intensité de l'ensemble des radiations d'un spectre est liée au nombre de centres actifs responsables de l'absorption ou de l'émission.

L'absorption de la lumière visible ou ultraviolette proviendra en général de transition électronique et relève ainsi de la spectroscopie électronique. La région ultraviolette s'étend de 10nm à 400nm, la région du visible de 400nm à 800nm [25].

L'absorption du rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon l C$$

I: Intensité du faisceau émergent

$I_0$ : Intensité du faisceau incident

A: absorbance; C= concentration (mol./L);

$\varepsilon$ = coefficient spécifique d'absorbance molaire ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

### **Les solvants:**

- Ils doivent dissoudre le produit et être transparents dans la région examinée;
- L'éthanol à 95% est le solvant le plus utilisé;
- Les hydrocarbures sont des solvants utilisés pour des substances non polaires. Ils doivent être purifiés soigneusement pour éliminer toute trace de substances aromatiques ou éthyléniques;
- L'eau distillée et les acides sont de bons solvants: leur transmission est très bonne;
- Les solvants ont tout de même des effets: leur polarité changeant, on observe des changements quant à la longueur d'onde et à l'intensité du maximum d'absorption.

### **Les cellules:**

- On utilise en général des cellules dont le trajet optique est égal à 1 cm;
- Les cellules doivent être maintenues très propres, particulièrement les faces polies car elles sont placées sur le trajet lumineux.

L'analyse U.V de la solution polymérique a été menée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type Perkin Elmer (Lambda, UV/Visible).

## **III.2 La chromatographie**

### **III.2.1 La chromatographie par perméation de gel (CPG)**

La chromatographie par perméation de gel (gel perméation chromatography ou GPC) fait partie des méthodes de chromatographie à exclusion stérique (size exclusion chromatography ou SEC). Elle permet la séparation des molécules suivant leur taille en utilisant des phases stationnaires à porosités déterminées.

La vitesse de migration dans la colonne d'un composé dépend de sa diffusion dans la phase stationnaire donc indirectement de sa masse moléculaire.

#### **III.2.1.1 Principe**

La chromatographie par perméation de gel est fondée sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans les pores de la phase stationnaire. Ces pores doivent avoir le diamètre moyen du même ordre de grandeur que celui des espèces à séparer lorsqu'elles sont en solution dans la phase mobile. Les phases stationnaires sont constituées par des polymères réticulés qui se présentent sous forme de grains sphériques. Pour séparer les molécules on utilise généralement des gels styrène-divinylbenzène tel que le polystyrène réticulé, associés à une phase mobile organique. Les solvants les plus utilisés sont: le tétrahydrofurane et le benzène [26].

#### **III.2.1.2 La technique**

La technique de la chromatographie se fait selon le principe du ' 'filtre moléculaire', une solution diluée du polymère à analyser est introduite dans la colonne par un système de vanne et pompée avec le solvant à débit constant, la séparation s'effectue sur une colonne HPLC. Au contact de la phase stationnaire, les molécules de polymère diffusent dans les pores (perméation) en même temps qu'elles sont entraînées par l'écoulement dans le volume interstitiel ; par conséquent les grandes molécules ne peuvent pénétrer que partiellement dans les pores alors que les petites y diffusent librement [27].

#### **III.2.1.3 L'appareillage**

Le chromatographe type Waters utilisé dispose:

- D'un injecteur Rheodyne 7725i (bouche 20 $\mu$ l)
- D'une pompe <<Waters 600E>> fonctionnant à un débit de 1ml/min.
- D'une colonne remplie de microstyrigel de 10<sup>5</sup>Å (gel de polystyrène réticulé)

et de dimensions: longueur 30cm, diamètre 7,8mm.

- Un détecteur <<Waters>> à barrette de diodes (996 photo-diode) permet la variation simultanée de l'absorbance et de la longueur d'onde en fonction du

temps. Les données sont acquises dans un ordinateur Digital PC, muni d'un logiciel spécialisé «Millenium».

### **III.2.2 La chromatographie liquide haute performance**

#### **III.2.2.1 Principe**

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la chromatographie liquide haute performance (CLHP, en anglais HPLC) est la plus connue. La migration forcée d'une phase liquide au contact d'une phase stationnaire se retrouve dans plusieurs techniques chromatographiques. La particularité de l'HPLC est de faire intervenir des mécanismes d'échange soluté/phase mobile/phase stationnaire basés sur les coefficients d'absorption ou de partage.

#### **III.2.2.2 L'appareillage**

Une installation de CLHP comporte divers modules aux fonctions bien définies:

- Au moins une pompe pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne dont le remplissage, très compact, est responsable d'une surpression très importante au niveau de l'injecteur. Cette pression peut atteindre 20.000 kPa (200 bars) suivant le débit de la phase mobile, sa viscosité et la taille des particules de la phase stationnaire.
  
- Un injecteur: l'injection, en tête de colonne, d'un volume précis de l'échantillon doit se faire en un temps bref afin de perturber le moins longtemps possible le régime de circulation établi dans la colonne et le détecteur. On utilise une vanne haute pression à plusieurs voies.
  
- Une colonne constituée d'un tube droit, calibré, en acier qui habituellement

mesure entre 5 et 15cm de longueur et de diamètre 4,6mm, exigeant un débit de phase mobile entre 0,5 et 2ml/min. Le développement technologique a fait qu'actuellement nous disposons de tout un choix de colonnes plus étroites.

- Un détecteur : la détection est basée sur la loi de Beer-Lambert : l'absorbance

A de la phase mobile est mesurée en sortie de colonne à la longueur d'onde  $\lambda$  ou plusieurs longueurs d'onde dans l'UV ou le visible (détection polychromatique. Détecteur à barrettes de diodes)

- Un micro-ordinateur: les spectres successifs des composés élués par la phase mobile en sortie de colonne sont tout d'abord mis en mémoire par l'instrument au fur et à mesure de l'élution pour être traité ultérieurement par un logiciel adapté. On obtient une représentation tridimensionnelle  $A=f(t, \lambda)$ ; absorbance/temps d'élution/longueur d'onde.

### **III.3 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

#### **III.3.1 principe**

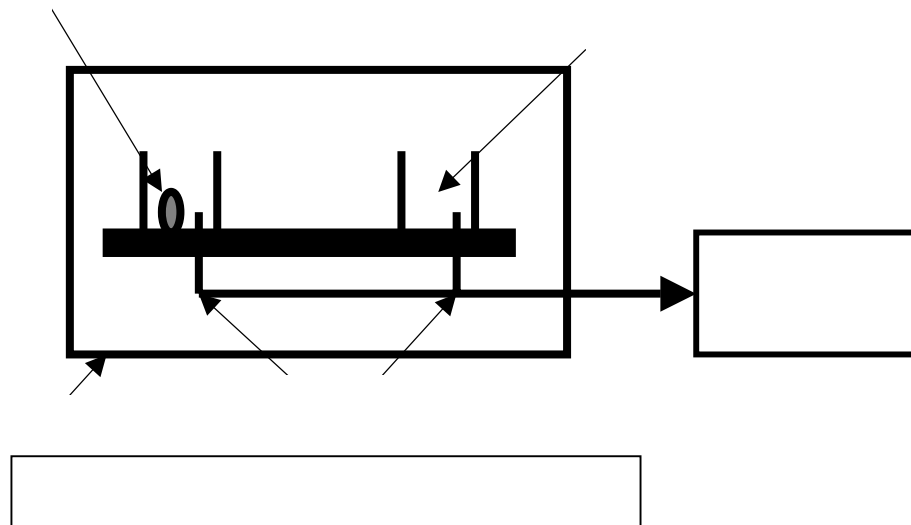
L'analyse calorimétrique différentielle (ou scanning différentiel) est une méthode d'analyse thermique destinée à étudier le comportement thermique des polymères. C'est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un spécimen en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée.

Quelques applications de la DSC dans le domaine des plastiques:

- Identifier le point de ramollissement d'un matériau (transition vitreuse);
- Comparer les effets des additifs sur un matériau;
  - Déterminer la température de transition vitreuse;
  - Déterminer la température minimum du procédé de fabrication d'un matériau;
  - Déterminer la quantité d'énergie nécessaire pour fondre le matériau;
  - Quantifier la chaleur spécifique du matériau;

- Comprendre les cinétiques de réaction d'un matériau thermodurcissable pendant sa cuisson;
- Caractériser un matériau lorsqu'il réagit sous lumière ultraviolette;
- Caractériser un matériau lors de sa cuisson thermique;
- Déterminer la température de cristallisation pendant un refroidissement.

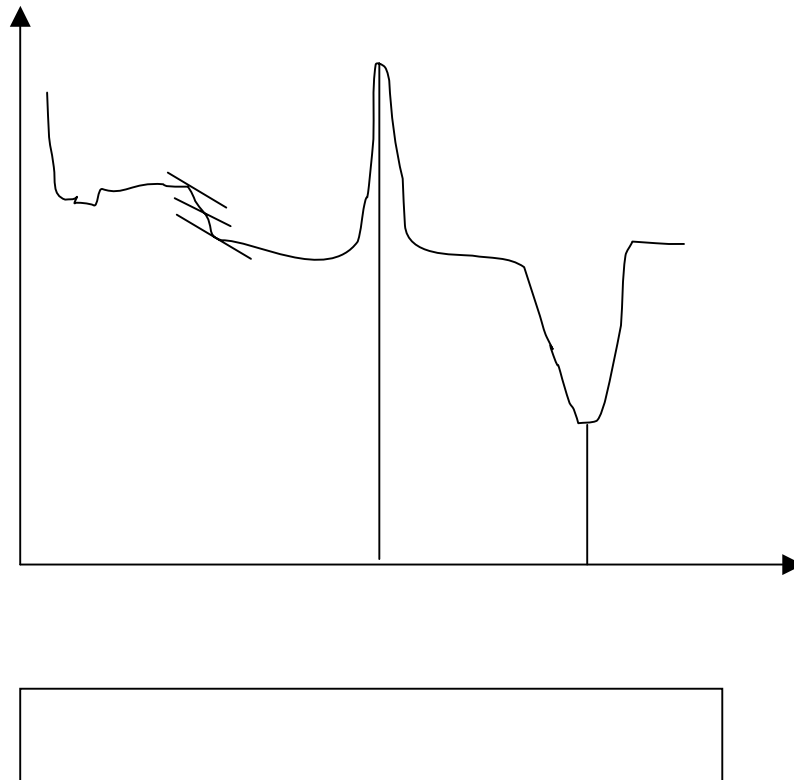
### III.3.2 Technique et appareillage



Nos échantillons ont été soumis à une analyse par DSC en utilisant une vitesse de balayage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les thermogrammes de nos produits ont été réalisés entre  $20$  et  $400^{\circ}\text{C}$ . Le polymère est chauffé dans un dispositif schématisé sur la figure (III.1). L'appareil, type Mettler, dispose de deux récipients, on dispose dans l'un des deux notre échantillon, et l'autre restera vide (récipient de référence).

Les deux récipients se trouvent dans le four qui chauffe à la vitesse fixée. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. Ce dernier calcule la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Les résultats seront présentés sous forme de courbe (figure III.2). On portera sur l'axe des abscisses la température (du four) et sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients [7].



Les courbes de DSC ne comportent pas toutes ces trois étapes. Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes (de transition vitreuse, de cristallisation, de fusion).

### **III.4 La spectroscopie infra- rouge à transformée de Fourier (FT-IR)**

#### **III.4.1 Principe**

La spectroscopie d'infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de cette dernière, quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge ces liaisons rentrent en résonance, la structure moléculaire se met à vibrer, ceci à pour

effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation).

Le nombre de vibrations possibles d'une molécule polyatomique dissymétrique étant trop grand pour permettre une étude mathématique complète. La détermination par infrarouge des structures des composés organiques reste surtout empirique [28].

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $625\text{cm}^{-1}$ . Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations, cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

### **III.4.2 Technique et appareillage**

Le spectrophotomètre I.R. dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux: l'un servant de référence, l'autre utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

La préparation de l'échantillon s'effectue en mélangeant intimement l'échantillon (0,8mg) avec 200 fois son poids d'halogénure d'alcalin dans notre cas du bromure de potassium. Le mélange ainsi obtenu est pastillé dans un moule convenable sous une pression d'environ 4 tonnes par  $\text{cm}^2$  [29]. Le spectre est obtenu à partir d'un spectromètre à Transformée de Fourier, Perkin Elmer <<spectrum one>>.

### **III.5 La microscopie optique**

L'examen au microscope optique a pour but de déterminer les échantillons qui présentent une déformation importante pour une évaluation plus poussée au microscope électronique.

### **III.6 La microscopie à balayage (MEB)**

#### **III.6.1 Principe**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Certains électrons incidents de faible énergie (<50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm).

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface, ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés

fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

### **III.6.2 Technique et appareillage**

◆L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet.

L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or, de carbone ou d'argent.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

◆En général le microscope électronique à balayage comporte deux parties distinctes: la colonne et l'écran cathodique.

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point ("cross over") qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle dans la suite.

Le microscope électronique à balayage utilisé est du type JEOL. JSM6360 .

### III.6.3 Quelques spécification du MEB

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant celui-ci doit être conducteur électrique (ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or, de graphite ou d'argent) afin d'éviter l'accumulation de charges.
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite).
- Matériel assez courant malgré un coût relativement élevé.
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas.
- Donne accès à la microanalyse [30].

### III.7 L'échographie ultrasonore

Afin d'évaluer la rigidité de notre matériau nous avons déterminé le module de Young E avec un appareil utilisant le principe de l'échographie ultrasonore [31].

Le mesureur utilisé est du type 26MG6XT.

Le principe d'utilisation est de disposé le palpeur de l'appareil sur l'échantillon avec un apport d'un couplant, en générale un gel ou glycérine pour une meilleure adhérence (palpeur / échantillon) et s'assurer au préalable de la planéité de l'échantillon.

L'appareil 26MG6XT évalue avec une grande précision le temps t correspondant à un parcours aller et retour de l'onde sonore ainsi que l'épaisseur exacte du matériau à examiner. Le microprocesseur effectue les calculs et affiche la vitesse V.

$$V=(E/\rho)^{1/2}$$

E : module de Young (Gpa)

$\rho$  : masse volumique du matériau Kg/m<sup>3</sup>

## **III.8. DETERMINATION DE LA DURETE SHORE**

### **III.8.1 Définition**

On appelle indice de dureté de pénétration Shore ou plus couramment dureté Shore A ou dureté Shore D, le résultat de la mesure effectuée selon le mode opératoire décrit dans la norme AFNOR 81279 et réalisée à l'aide d'un duromètre Shore A soit d'un duromètre Shore D.

Le duromètre shore A doit être utilisé pour les produits dont la dureté déterminée avec cet appareil est inférieure ou égale à 85.

Le duromètre shore D doit être utilisé pour les produits dont la dureté déterminée avec le duromètre shore A est supérieure à 85.

### **III.8.2 Principe et appareillage**

On applique par l'intermédiaire d'un ressort étalonné un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau à essayer, la profondeur de pénétration varie dans le sens inverse de la dureté. Le déplacement du pénétrateur est lu sur une échelle de mesure, graduée de 0 à 100, de telle façon que le repère 100 correspond à une pénétration nulle et le repère 0 à la pénétration maximale autorisée par l'appareil [32]. L'appareil utilisé est de type <<Braive Instruments>>.

# **Chapitre IV**

## **Méthodes d'exposition**

## ***Introduction***

Nous conserverons le long de nos expériences la même composition des échantillons à savoir, 100 gr de résine de polyester insaturée G102 + 2% de durcisseur (peroxyde) + 1% d'accélérateur (octoate de cobalt) et les mêmes dimensions (les échantillons se présentent sous une forme cylindrique).

On s'assurera de la pureté de notre résine ainsi que de sa composition avant de commencer les expériences.

On mesurera au préalable certains paramètres nécessaires tels que: les dimensions, le poids, la dureté ainsi que le pic exothermique, le temps de gélification à température ambiante, la densité et l'aspect extérieur pour l'interprétation des résultats obtenus après exposition dans différents milieux et pour une meilleure compréhension des phénomènes intervenants le long des expériences.

Enfin on procédera à la comparaison des résultats avant et après exposition.

Les mesures des dimensions ont été prises avec un pied à coulisse électronique de précision 0,01mm et la pesée a été faite avec une balance de précision 0,1mg.

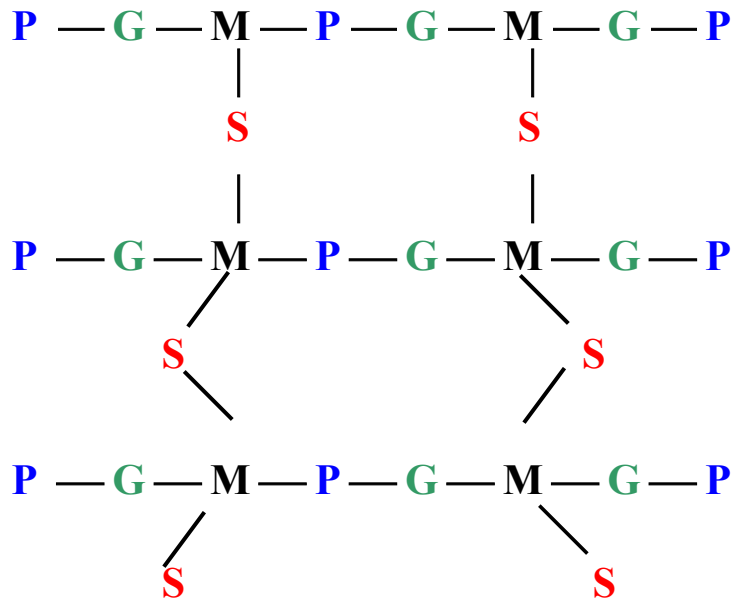
La figure IV.1 donne une représentation schématique de la structure tridimensionnelle de notre résine.

### **IV.1. Exposition dans différents solvants**

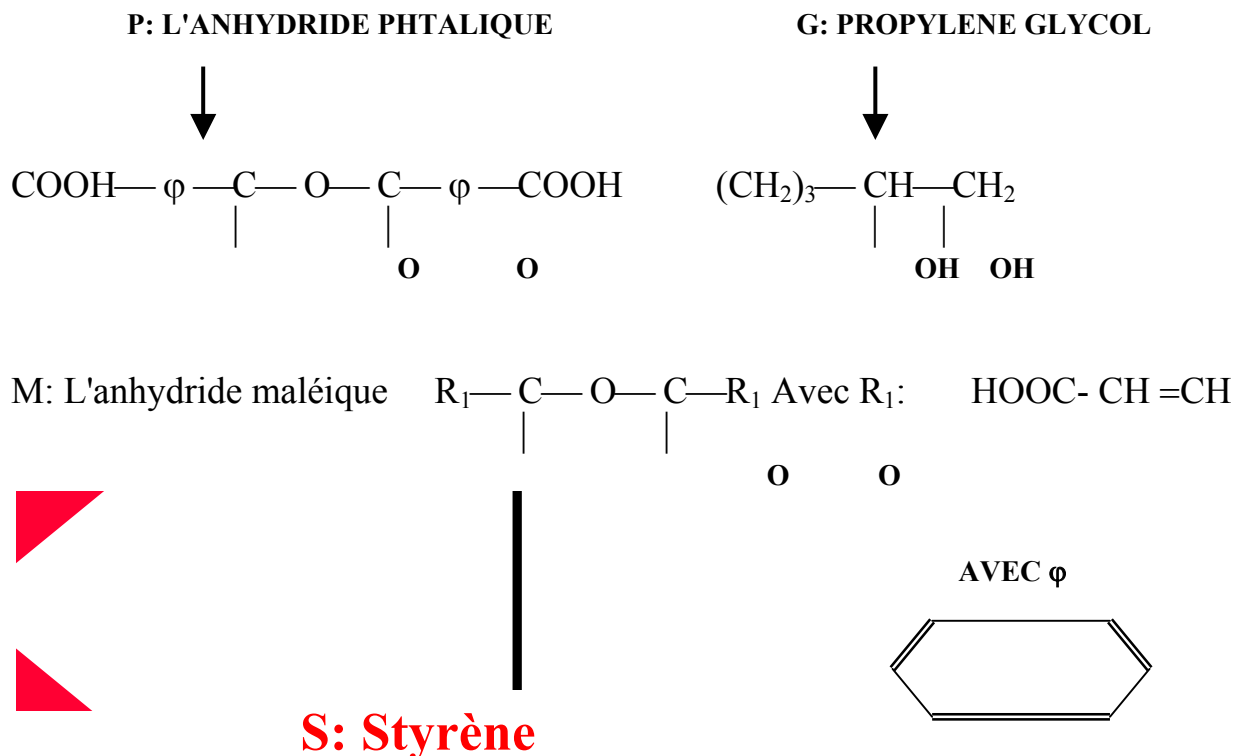
Sous l'effet d'un liquide, le polymère peut être siège de plusieurs phénomènes tels que l'absorption du liquide pouvant aller éventuellement jusqu'à dissolution, ce qui peut engendrer plusieurs phénomènes très complexes tels que le gonflement, la plastification, démixtion et l'hydrolyse. Pour mieux comprendre la problématique de ces processus on a eu recours à cet essai dont le principe est de faire immerger les échantillons dans différents solvants à température ambiante ou à hautes températures.

Nous avons utilisé les solvants suivants:

L'eau déminéralisée, l'acétone, l'essence, l'acide chlorhydrique et la potasse. Le choix de ces solvants a été fait en fonction des différentes applications de notre matériau (chapitre I).



**FigureIV.1: Structure tridimensionnelle de la résine.**



## **IV.2.CORROSION ACCELEREE AU BROUILLARD SALIN**

Etant donné que notre matériau est amené à travailler dans un milieu marin, l'essai du brouillard salin est le test le plus approprié pour déterminer l'influence de ce milieu sur les caractéristiques de notre matériau.

L'essai d'exposition au brouillard salin est surtout utilisé pour déterminer les qualités de résistance à la corrosion des revêtements électrolytiques des laques, des vernis, des procédés antirouille, phosphatation et autres produits anticorrosifs. La sévérité du test, sa grande efficacité, sa reproductibilité permet aux industriels d'en tirer des renseignements précieux pour la qualité, le contrôle ou l'amélioration de leurs produits.

### **IV.2.1 Méthode d'exposition des éprouvettes**

Les éprouvettes doivent être placées dans la chambre de pulvérisation inclinées sous un angle approximatif de 20° par rapport à la verticale pendant une période de 50 jours. On retire à intervalles réguliers les échantillons pour la pesée et le prélèvement des dimensions après les avoir lavés et sécher (soufflage à l'air comprimé) pour un meilleur nettoyage de la surface (enlèvement des cristaux de NaCl collés sur la surface).

### **IV.2.2 Les composantes de l'appareil**

- Bac de la solution saline : 5% en chlorure de sodium.
- Bac d'eau distillée.
- Air comprimé: il doit être pur maintenu à 85% - 90% d'humidité à la température de 35°C.
- Chambre de pulvérisation avec les supports d'éprouvettes.
- Pulvérisateur.
- Dispositif de chauffage, il doit maintenir la température constante à l'intérieur de la chambre de pulvérisation).
- Dispositif d'alimentation en solution saline.

## **IV.3. Principe d'exposition aux intempéries et à la lumière artificielle**

En milieu extérieur le matériau est soumis continuellement aux intempéries et en particulier aux radiations solaires qui sont l'une des causes les plus importantes de la détérioration des matières plastiques. Dans la gamme des longueurs d'onde, ce sont les rayons ultraviolets qui occasionnent, d'une manière générale, le plus de dégradation aux macromolécules.

Le processus des intempéries comprend, en plus de la radiation, la combinaison de plusieurs facteurs, gradient de température -pluie (eau)- vent chargé de particules (sable). Les études effectuées sur la durabilité d'un matériau ont démontré l'existence d'une synergie. Notons cependant que les effets de l'eau et de la radiation se manifestent à des moments différents. Plusieurs auteurs signalent la dégradation des matières plastiques lorsque les effets de la température et de l'eau se conjuguent.

Dans la nature une quantité importante de radiations ultraviolettes est reçue par diffusion, nous avons jugé nécessaire d'exposer notre matériau aux intempéries ainsi qu'à une source de lumière artificielle produisant un rayonnement le plus voisin possible du rayonnement solaire ou dont les effets soient identiques à ceux provoqués par la lumière solaire.

#### **IV.3.1. Exposition aux intempéries**

Les échantillons sont exposés à l'extérieur pendant une durée de 08 mois, sur un support en bois pour empêcher la diffusion des constituants de la terre dans les échantillons.

#### **IV.3.2. Exposition à la lumière artificielle (utilisation de la lampe à l'arc au xénon)**

◆ Dans le but d'étudier l'effet de la lumière solaire sur les matières plastiques et les revêtements en polymères et en particulier l'effet du rayonnement UV (composant le plus nuisible) qui représente 5 % de la lumière solaire. On utilisera

pour cela la lampe à xénon dont le spectre est très proche du spectre de la lumière solaire.

Le principe est d'exposer le matériau à tester, dans une chambre d'essai, à une lumière intense provenant d'une lampe au xénon qui émet dans le domaine s'étendant des longueurs d'onde inférieures à 270 nm dans l'ultraviolet à

l'ensemble du spectre visible et jusqu'à l'infrarouge. La lampe dégage une quantité de chaleur importante et elle doit être refroidie à l'air.

Le test permet de simuler la dégradation d'un produit exposé à l'extérieur soumis au rayonnement solaire. Cette méthode permet de comparer la tenue de différents produits au cours du temps.

Le but de l'étude du vieillissement accéléré est de prédire la durabilité et l'évolution des différents matériaux (les polymères en particulier) au bout de nombreuses années.

◆ Pendant l'essai, le plateau de l'appareil, les échantillons et le filtre UV sont irradiés par une puissante source d'énergie dont l'irradiance égale à  $750 \text{ w/m}^2$  un paramètre qu'on gardera fixe jusqu'à la fin de l'expérience. La température en surface des échantillons peut atteindre jusqu'à  $80 - 90^\circ\text{C}$ .

On règle l'appareil au début de l'expérience en précisant le temps ainsi que l'irradiance.

◆ Les essais ont été réalisés dans un appareil de marque «Solarbox 1500» dont les caractéristiques techniques sont:

Tension  $200 - 240\text{V}$  alternatif monophasé.

Fréquence: 50 Hertz.

Ampérage: 16 Ampère max.

L'irradiance varie entre  $(300-800 \text{ w/m}^2)$ .

#### **IV.4. IRRADIATION PAR UN FLUX NEUTRONIQUE**

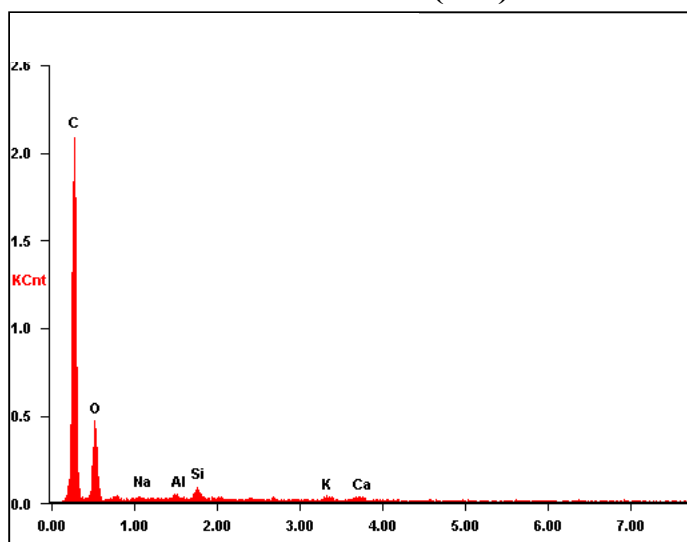
Dans le domaine des activités nucléaires, l'utilisation des matériaux organiques est encore peu fréquente. Les résistances des polymères aux radiations sont souvent mal connues. Pour notre cas nous nous sommes intéressés à un flux de radiation électriquement neutre.

Trois échantillons identiques ont été exposés à un flux neutronique de  $10^{12} \text{ n/cm}^2$  par seconde pendant 30, 60 et 90 min dans un réacteur nucléaire.

Le profil énergétique du flux incident est constitué de neutrons rapides ( $\Phi_R = 3.10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ;  $E = 2\text{Mev}$ ), de neutrons thermiques ( $\Phi_{Th} = 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ;  $E = 0,025\text{ev}$ ) et neutrons épi thermiques ( $\Phi_{epi} = 7.10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ;  $E > 4,9 \text{ eV}$ ). La dose reçue est de 0,6Kgy et le débit de dose est de 0,4 Kgy/h.

Analyse de l'échantillon dégradé par l'EDAX

Dans le but de montrer que la cohésion du matériau était pratiquement inchangée, malgré les observations macroscopiques et microscopiques nous avons effectué une analyse par EDAX (figures (V.9) ), dont nous donnons les résultats sur les tableaux (V.2) .



ELEMENT	WT%	AT%
C K	73.57	79.80
O K	23.17	18.87
NaK	00.23	00.13
AlK	00.48	00.23
SiK	00.96	00.44
K K	00.73	00.24
CaK	00.86	00.28

Tableau

u (V.2): composition de la partie claire (motif).

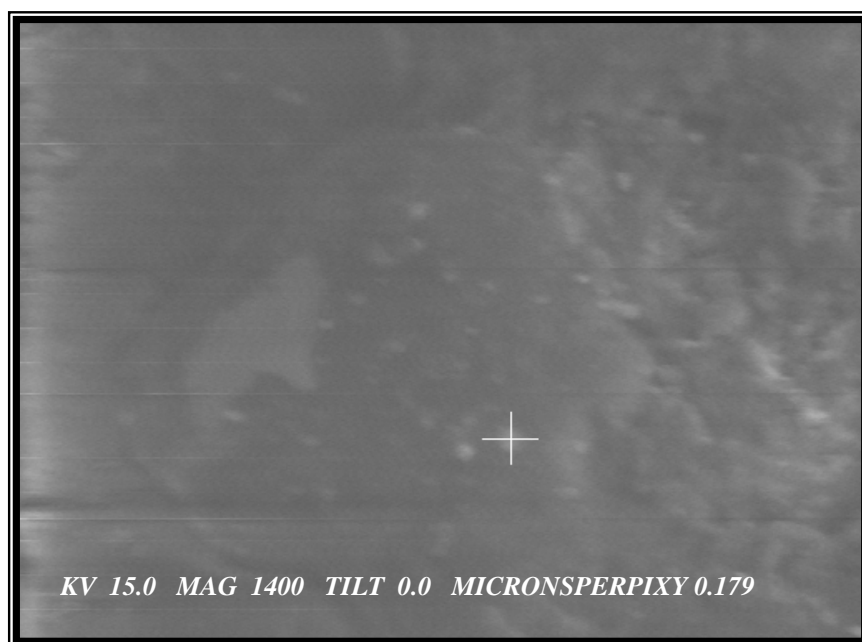


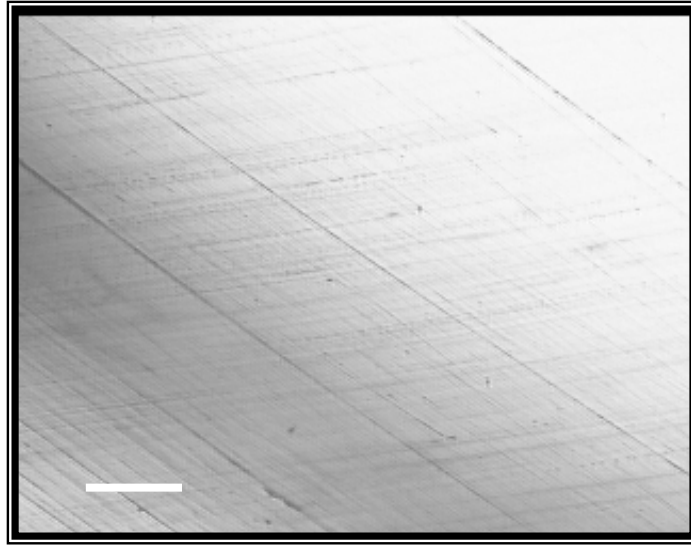
Figure (V.9): Micrographie de l'échantillon détérioré (dans l'eau).

### V.2.2 L'action de l'acétone

**Dans notre cas l'acétone classé solvant aprotique polaire est caractérisé par deux paramètres importants, l'un la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) = 20,7 qui indique la capacité, d'un solvant à séparer les charges, l'autre le moment dipolaire ( $\mu$ ) = 2,86 qui dépend de la distance qui sépare deux charges. Ce degré de polarité (constante diélectrique) élevé traduit la présence de charge électrique qui vont intervenir pour réduire la force d'attraction intermoléculaire du solide qui se traduit par une dispersion dans le solvant. Par ailleurs l'acétone contient le groupe carbonyle C=O groupement polaire hydrophile qui va augmenter la dissolution.**

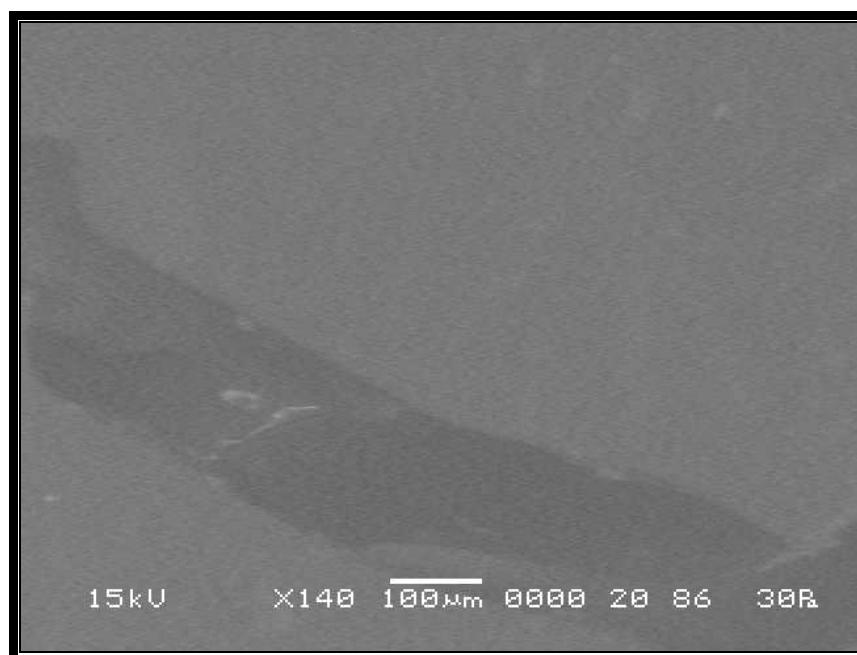
Nous constatons que notre échantillon thermodurcissable a subi un gonflement appréciable cependant nous détectons une lixiviation de certains composants. Ce résultat est mentionné par certains auteurs [18]. Les comparaisons des micrographies, obtenues par microscopie optique (figure (V.10) et (V.10bis) et électronique

(figure (V.11) et (V.11bis), révèlent un état de surface dégradé d'une manière non uniforme. On observe une juxtaposition de cavités conséquence de la lixiviation de certaines parties.



**Figure (V.10) : Micrographie optique de l'échantillon étalon.**

**Figure (V.10 bis) : Micrographie optique de l'échantillon lixivié partiellement par l'acétone.**



**Figure (V.11) : Micrographie de l'échantillon étalon.**

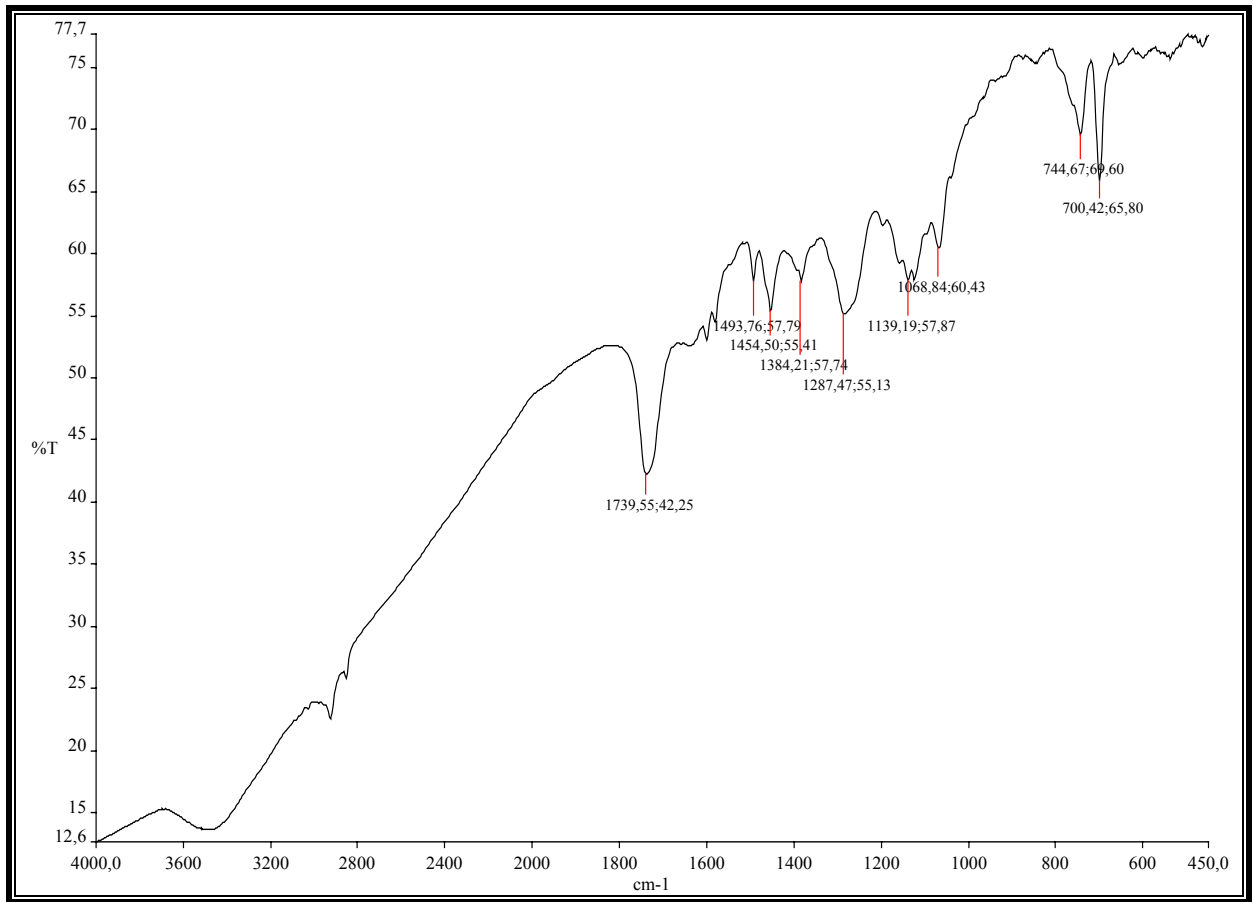


**Figure (V.11 bis): Micrographie de l'échantillon lixivié partiellement par l'acétone.**

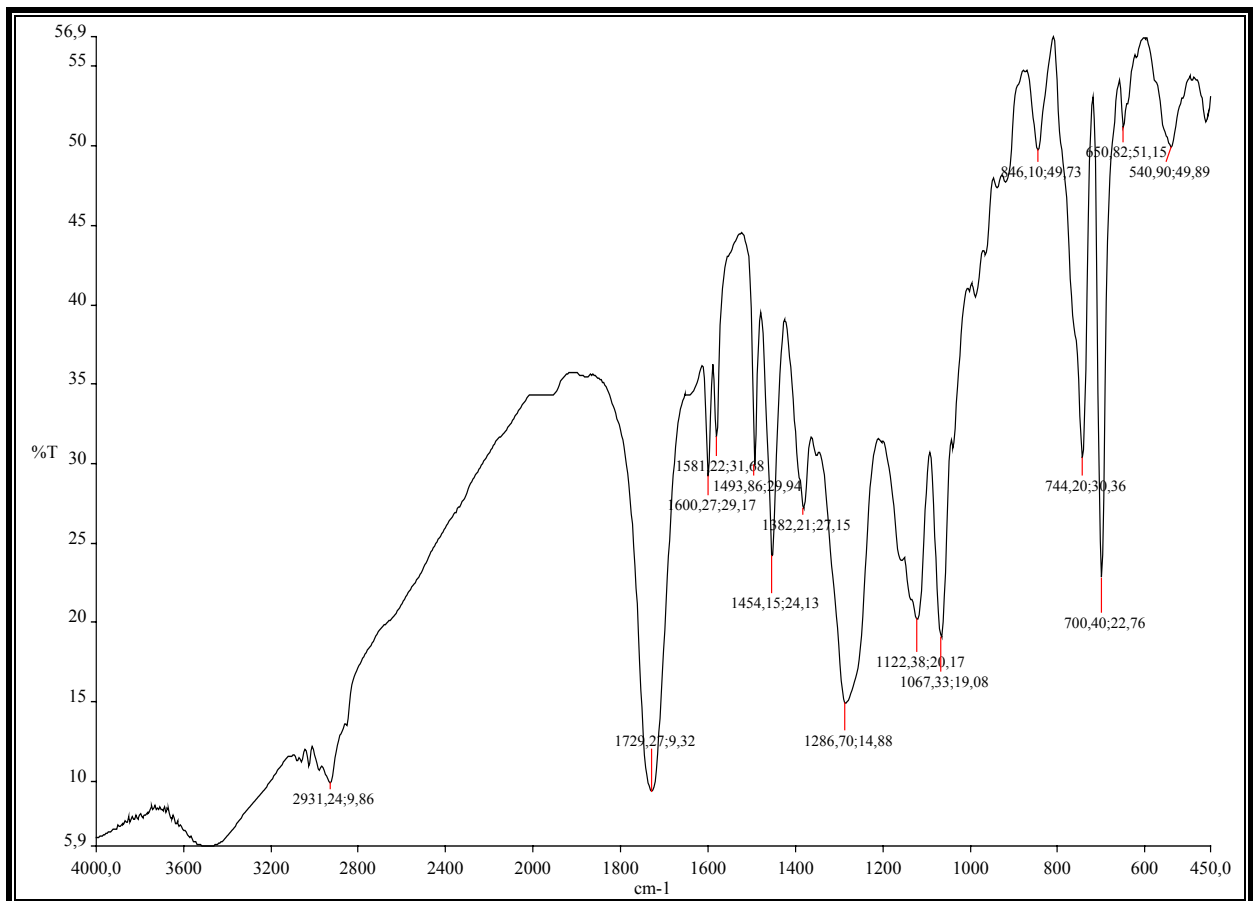
La comparaison des spectres FTIR de la surface de l'échantillon dégradé figure (V.12) et étalon figure (V.13) confirme l'endommagement eu égard des interprétations des spectres obtenus qui font ressortir les observations suivantes :

- atténuation très appréciable des bandes d'absorption à  $3000\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupements méthylène.
- dépréciation de la bande d'absorption à  $1729\text{cm}^{-1}$  caractéristique du groupement carbonyle de l'ester.
- le pourcentage de transmission passe de 15 à 55% pour le groupement C-O-C à  $1286\text{cm}^{-1}$ .
- diminution de l'intensité de la bande d'absorption à  $744\text{cm}^{-1}$  correspondant à
  - O – O – du groupement peroxyde.

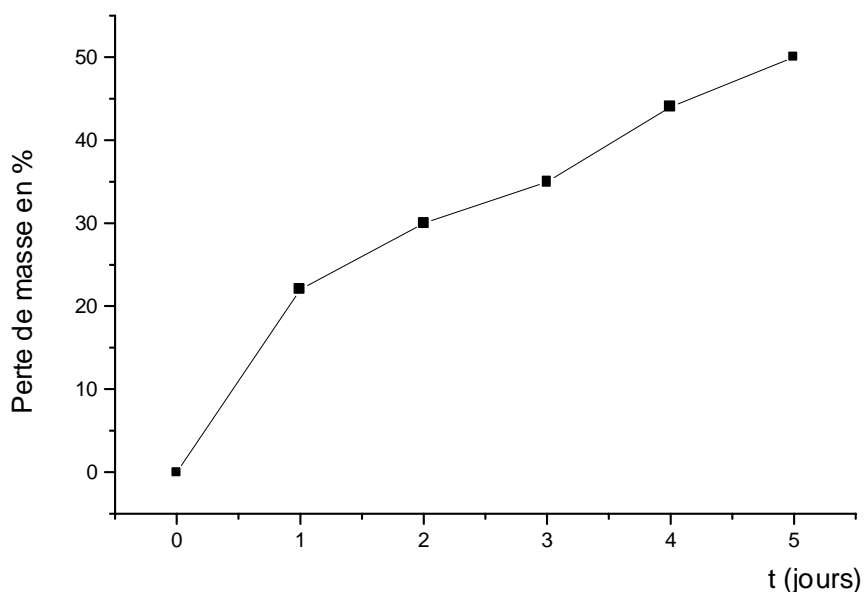
La figure (V.14) donne la variation de la masse en fonction du temps.



**Figure V.12: Spectre FT-IR de l'échantillon de résine détérioré.**



**Figure (V.13) :** Spectre FT-IR de l'échantillon de résine étalon (non détérioré).



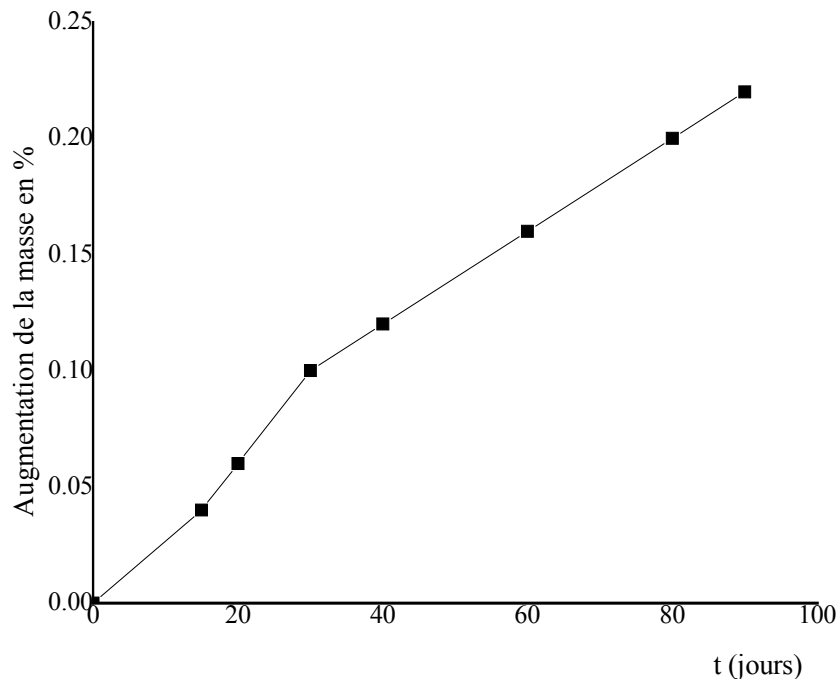
**Figure(V.14) :** Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps d'immersion

### *V.2.3 L'action de l'essence, la potasse et de l'acide.*

La figure (V.15) montre la variation de poids de notre échantillon immergé dans de l'essence. Après 90 jours nous enregistrons une augmentation de poids 0,22%. Une tendance identique est signalée par L.Zhou [37] (département des polymères et matériaux à haute performance de l'université du sud du Mississippi). Sur une échelle de degré 10 (matériau intact) les niveaux de dégradation donnés par l'auteur sont portés sur le tableau (V.3). Nous assistons probablement à un mécanisme résultant de transfert de masse lié à la pénétration de solution (solvant) qui se traduit par un gonflement.

Solution d'immersion	10% HCl	10%NaOH	Essence
Echelle	10	9	9

**Tableau (V.3): Niveau de dégradation après un jour d'immersion**



**Figure(V.15): Variation de la masse en fonction du temps d'immersion dans l'essence.**

Concernant nos essais nous avons observé une baisse du poids de l'ordre de 2,5% après immersion dans KOH (20%), cette perte de poids peut s'expliquer par le mécanisme de dissolution de certains constituants de la surface de l'échantillon sensible à la base, ce qui a induit un changement de coloration de l'échantillon. Cette couleur a disparu après avoir effectué un léger polissage. Nous avons aussi mesuré la dureté shore D la valeur passe de 86 à 81. Cette diminution est en rapport avec la perte de masse liée probablement à des coupures de chaînes.

Pour ce qui est de l'action l'acide chlorhydrique (18%), nous avons remarqué une augmentation du poids de l'ordre de 0,5% qui montre clairement que nous sommes en présence d'un processus d'absorption. Ceci est confirmé par un gonflement de l'échantillon. Ces observations sont en accord avec celles mentionnées par Van

Den Abeele [3] qui a fait des essais sur un composite à matrice polyester insaturée immergé dans un autre acide  $H_2SO_4(10\%)$ .

### V.2.4 Essai de corrosion accéléré au brouillard salin

Après une exposition au brouillard salin on obtient les résultats suivants :

le poids des échantillons augmente avec la durée d'exposition comme le montre les valeurs portées sur le tableau (V.4)

T (jours)	9	25	32	50
Augmentation (%)	0,18	0,43	0,44	0,82

**Tableau (V. 4) : Evolution du poids de l'échantillon en fonction du temps.**

- la dureté diminue de 86 à 82 Shore D après 50 jours d'exposition
- Nous avons constaté un blanchiment de la surface extérieure des échantillons ainsi que la présence de quelques piqûres superficielles.
- En plus du processus de diffusion du brouillard salin nous assistons à une corrosion superficielle, en effet nous observons des piqûres à la surface. Vu l'augmentation du poids de l'échantillon nous pouvons avancer le fait que le phénomène d'absorption est prépondérant.

### V.3 La photodégradation



Figure (V.16) : Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps d'exposition

**La figure (V.16) montre l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la durée d'exposition . Nous observons une perte de masse à partir de 168 heures d'exposition. Cette diminution se stabilise au bout de 235 heures pour atteindre 2,5%.**

**Notre échantillon thermodurcissable comporte des groupements carbonyle (C=O), et peroxyde(O-O) et ont des énergies de dissociation de liaisons de l'ordre de 290 nm**

**à 400 nm de longueur d'onde dans la région ultra-violette, ainsi la dissociation des liaisons qui est amorcée par l'absorption du rayonnement UV, a pour résultat scission et/ou réticulation de chaînes.**

Cette perte du taux de réticulation a été explicitée par Davis et Gordon [38]

Les valeurs mesurées qui traduisent la rigidité de nos échantillons sont pratiquement constantes. Cet état de fait a été signalé par Delorme [39] Des réactions correspondent à des recombinaisons de radicaux libres intervenant dans les mécanismes de photodégradation . Elles assurent une certaine autoréparation des réseaux qui permet à ceux-ci de garder de très bonnes propriétés mécaniques malgré un état d'oxydation fortement avancé.

**Les réactions de scission ( séparation) des chaînes vont induire une diminution du poids moléculaire en surface de notre échantillon exposé, ce qui occasionnera l'érosion des fragments à faible poids moléculaire, comme conséquence à ce processus nous aurons la perte substantielle de la résine de la surface de polymère, ce ci a été mis en évidence dans le cas de l'exposition continue d'un composite à matrice polyester insaturé où l'on a observé le découvrément de certains fibres [1].**

**Notons aussi en particulier un changement de l'état initial de la surface de l'échantillon en terme de couleur et de brillance. Ce résultat a déjà été reporté par de nombreux auteurs qui précisent que les effets de l'exposition UV, ou la photodégradation, sont habituellement confinées à la partie supérieure, quelques microns de la surface. Les changements chimiques induits par**

**l'exposition des UV sont le résultat d'un ensemble complexe de processus impliquant l'effet combiné des UV et de l'oxygène : la photodégradation directe (photodécomposition, amorçage de la photo-oxydation ) et la photosensibilisation des chromophores .**

**Notons qu'il existe un quasi consensus sur le fait que, lors de la réaction de l'oxydation de polymères hydrocarbonés, l'amorçage des réactions en chaînes d'oxydation résulte essentiellement de la décomposition des hydroperoxydes. Le schéma le plus simple que nous proposons serait le suivant :**

**Amorçage → propagation → terminaison**

Etant un biradical, l'oxygène peut arracher un atome d'hydrogène à un alcane produisant un radical hydroperxy et un radical alkyl. Dans une étape ultérieure, le radical alkyl peut réagir avec l'oxygène pour former un radical peroxy qui réagit avec l'alcane pour former un hydroperoxy d'alkyle et un radical alkyle . ce dernier réagit ensuite avec l'oxygène. On reconnaît ainsi le processus de réaction en chaîne largement étudié par Shen et Martin [40] [41]

#### **V.4 L'irradiation**

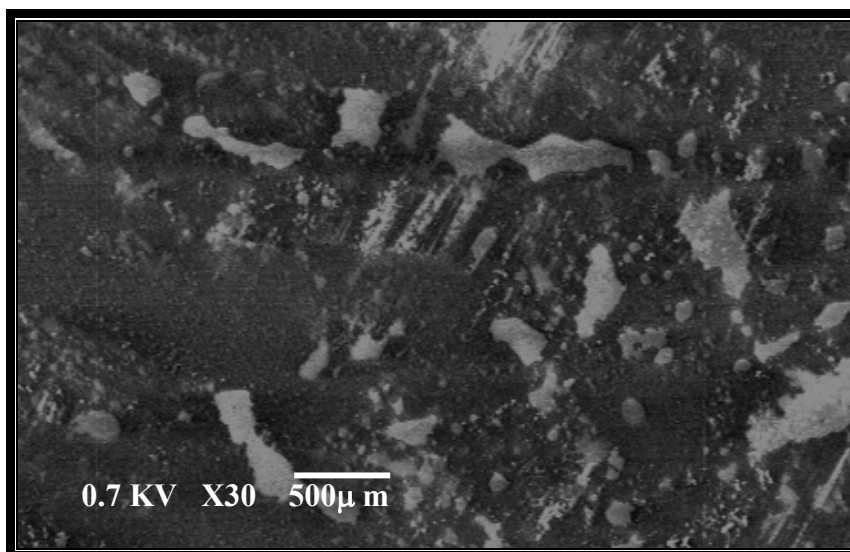
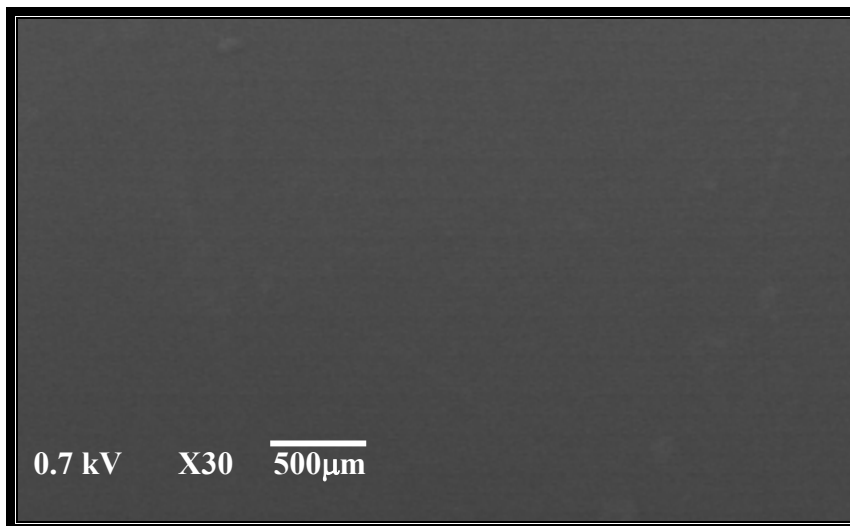
Le profil énergétique du flux incident est constitué de neutrons rapides ( $\Phi_R = 3.10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ;  $E = 2 \text{ Mev}$ ) , de neutrons thermiques ( $\Phi_{TH} = 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ;  $E = 0,025 \text{ ev}$ ) et neutrons épithermiques ( $\Phi_{epi} = 7.10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ;  $E > 4,9 \text{ ev}$ ). La dose reçue est de 0,6Kgy et le débit de dose est de 0,4 Kgy.

En comparaison avec l'échantillon étalon (non exposé) nous constatons que le degré d'endommagement varie d'une façon croissante en fonction de l'exposition. A partir des données de la littérature, sur des bases bibliographiques concernant la description des effets de l'irradiation sur les polymères, nous pouvons avancer que plusieurs réactions sont en compétitions à savoir: la réticulation , la coupure de chaîne, et l'oxydation par voie radicalaire [19][20]. Il est maintenant établi que la tendance des chaînes à réticuler ou à se couper dépend fortement de l'énergie de liaison entre unités monomères. Dans notre cas la particule incidente de haute énergie puisqu'il s'agit de neutrons rapides dont l'énergie est supérieure ou égale à 2 Mev, est freinée par la cible par un choc nucléaire au cours duquel la particule incidente.

transmet une partie de son énergie à un atome. Si le transfert d'énergie est suffisant, le choc nucléaire permet de chasser un atome de son site qui se reloger en position interstitiel, l'énergie que nous avons utilisée dépasse probablement l'énergie de seuil (énergie de déplacement). Cette collision des neutrons rapides avec les noyaux de la cible procède à une ionisation indirecte par la création préliminaire d'espèces secondaires excitées qui vont probablement générer l'ionisation. La microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée à une tension d'accélération de 0,7kV (fig.17) montre d'une manière claire l'endommagement occasionné. Cette observation semble indiquer la présence de coupures de chaînes prépondérantes pour l'échantillon bombardé pendant 90 minutes. Notons que la présence de noyaux benzéniques améliore la tenue aux radiations [21] en effet la fonction chimique reconnue comme la plus stable aux radiations est le groupement aromatique. Ce groupement, après excitation, retourne à l'état fondamental avec un très faible taux de coupure de liaison. Cette propriété est attribuée à la délocalisation des électrons  $\pi$  qui répartissent l'énergie absorbée sur un nombre important de liaisons. [ 22]

Afin d'évaluer la rigidité de notre matériau nous avons déterminé le module de Young E. Les valeurs des modules sont 7,17 ; 7,60 ; 8,39 et 8,96 Gpa respectivement pour les échantillons vierge (non exposé), 30, 60 et 90 minutes d'exposition. Ainsi nous constatons une augmentation du module de Young ce qui peut être interprété en terme de réticulation vu le niveau de la dose d'irradiation que nous avons utilisé ce résultat est en accord avec les travaux de Wilski [42]. l'évolution des propriétés du polymère dépend des conditions opératoires de l'atmosphère dans lesquelles sont conduites les irradiations. Cette réticulation qui provoque le durcissement de la résine consolide l'échantillon. Notons aussi que les photons gamma émis ont une énergie insuffisante pour provoquer des réactions nucléaires dans le matériau irradié mais ils rompent des liaisons entre atomes et engendrent dans le matériau des radicaux libres.

La valeur du module varie de 6, 17 et 25% ceci nous incite à aborder un point très important relatif au comportement mécanique : est-il gouverné par l'état structural à l'échelle macromoléculaire c'est à dire la longueur de chaîne, la densité de réticulation ou plutôt par l'état structural à l'échelle moléculaire (carbonyle, acides, hydroperoxydes). Même si l'on commence actuellement à mieux cerner les relations entre structure et propriétés mécaniques, on a peu d'informations sur l'effet de coupures de chaînes sur ces propriétés. Il s'agit là de l'une des principales questions auxquelles se heurtent les chercheurs engagés dans l'étude du vieillissement des réseaux tridimensionnels.



**Figure b : Echantillon exposé pendant 90 min**

**Figure (V.17): Micrographie de l'étalon et de l'échantillon exposé à l'irradiation pendant 90 min .**

# Conclusion générale

Le présent travail visait à étudier le comportement d'un matériau, en l'occurrence le polyester insaturé (la résine) dans différents milieux, représentant en fait les contextes dans lesquels ce matériau est susceptible d'être utilisé pour divers usages. Et ce en vue de mettre en évidence les détériorations et les changements physiques et structuraux pouvant l'affecter après une durée déterminée d'exposition.

Ainsi, dans une première étape nous avons élaboré le thermodurcissable (résine polyester insaturée) en préparant plusieurs dizaines d'échantillons. Ces derniers ont servi à étudier le comportement du matériau en milieu chimique, thermique, sous rayonnements UV et sous irradiations.

Les travaux que nous avons effectués concernent l'analyse des dégradations par actions de l'eau bouillante, de l'acétone, de l'essence, de la potasse, de l'acide chlorhydrique, du brouillard salin et le vieillissement thermique. Nous nous sommes aussi intéressés à l'interaction rayonnement matière à savoir la détérioration par radiations UV et par irradiations neutroniques.

Afin d'évaluer la détérioration de notre matériau nous avons effectué des caractérisations comparatives entre les échantillons étalons (vierges) et détériorés.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- La résine analysée par spectrophotométrie UV/Visible est pure et titre 41% en styrène.

- Le chromatogramme obtenu par CPG indique que nous sommes en présence de deux différentes masses au sein du composé, il s'agit du polyester et du monomère (styrène).
- L'analyse FTIR montre les fortes bandes d'absorption à  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $1729\text{cm}^{-1}$ ,  $1286\text{cm}^{-1}$  et  $700\text{cm}^{-1}$  qui proviennent respectivement de mouvement de vibration d'élongation des groupements alcool, du carbonyle de l'ester et de -C-O-C et des groupements CH aromatiques.
- La variation de l'enthalpie en fonction de la température montre l'absence de pic de cristallisation confirmant donc l'état amorphe. Nous observons qu'une transition du deuxième ordre apparaît à la température  $T = 62^\circ\text{C}$  ainsi que le pic endothermique signalant l'initialisation du processus de décomposition du thermodurci à  $T = 318^\circ\text{C}$ .
- **Sous l'action de l'eau bouillante, des craquelures, des fêlures, une surface "écailleuse" ainsi qu'un endommagement régulier sont observés. On assiste certainement à un processus absorption/désorption. Cette dernière étant causée par une réaction d'hydrolyse. L'analyse par chromatographie HPLC en utilisant un détecteur UV à barrettes de diodes montre l'effet de dissolution et entraînement de certains composés. Cette présence est aussi confirmée par le pH acide de la solution (2,5) qui initialement était de 6,5. Une analyse par EDAX nous a montré que la cohésion du matériau était pratiquement inchangée, malgré les observations macroscopiques et microscopiques.**
- Sous l'action de l'acétone une lixiviation partielle en surface a occasionné une perte de masse. Le spectre FT-IR de la surface de l'échantillon dégradé confirme l'endommagement. L'interprétation montre l'atténuation très appréciable de certaines bandes d'absorption.
- Sous l'action de l'essence nous enregistrons après 90 jours, une augmentation de poids de 0,22%. Nous assistons probablement à un mécanisme résultant de transfert de masse lié à la pénétration de solution (solvant) qui se traduit par un gonflement.
- Sous l'action de KOH (20%), nous avons observé une baisse du poids de l'ordre de 2,5%, cette perte de poids peut s'expliquer par le mécanisme de

dissolution de certains constituants de la surface de l'échantillon sensible à la base, ce qui a induit un changement de coloration de l'échantillon.

- Pour ce qui est de l'action l'acide chlorhydrique (18%), nous avons remarqué une augmentation du poids de l'ordre de 0,5% qui montre clairement que nous sommes en présence d'un processus d'absorption. Ceci est confirmé par un gonflement de l'échantillon.
- **En photodégradation nous observons une perte de masse à partir de 168 heures d'exposition. Cette diminution se stabilise au bout de 235 heures pour atteindre 2,5%.**
- **Cette perte substantielle de la résine est le résultat d'un ensemble complexe impliquant l'effet combiné des UV et de l'oxygène. Vu les énergies de dissociation des liaisons des groupements carbonyle et peroxyde, la dissociation des liaisons qui est amorcée par l'absorption du rayonnement UV, a pour résultat la scission et/ou la réticulation de chaînes. Nous avons observé en surface un changement de couleur et de brillance.**
- La microscopie électronique à balayage a permis d'observer clairement la détérioration de nos échantillons sous irradiations. Cependant cette exposition à un flux neutronique a conduit à une augmentation du module de Young ce qui peut être interprété en terme de réticulation vu le niveau de la dose d'irradiation.

Malgré les efforts fournis, nous signalons les difficultés que nous avons rencontrées pour effectuer les analyses relatives à d'autres essais portant sur : la dégradation thermique, l'exposition aux intempéries, l'exposition dans différents produits chimiques autres que ceux étudiés dans le présent travail. En effet, les équipements de caractérisations étant rarement disponibles, il nous a été impossible pour l'heure de procéder à une interprétation complète de ces nombreux tests.

Enfin, et sous réserve de disposer des instruments nécessaires, il nous semble utile de poursuivre l'analyse du comportement de ce matériau, à l'état pur mais aussi en tant que composite, soumis à l'effet combiné des agents externes parmi ceux étudiés séparément dans le présent travail. Ceci aura l'avantage de favoriser la réflexion sur la conception de produits composites à base de polyester insaturé pour les divers usages possibles.

# Bibliographie

### Références Bibliographiques

- [1] W.B. LIAU and F.P. ,“ Tseng The Effect of Long-Term Ultraviolet Light Irradiation on Polymer Matrix Composites”. Polymer Composites 19, N° 4, (1998), p 440.
- [2] L. MONNEY, R. BELALI, J. VEBREL, C. DUBOIS, and A. CHAMBAUDET “Photochemical Degradation Study of an Epoxy Material by IR-ATR Spectroscopy”. Polymer Degradation and Stability 62, (1998), p 353.
- [3] K.VAN DEN ABEELE AND K.VAN DEN VELDE. “Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation”, Ed. D.O. Thompson and D.E. Chimenti, Vol 19B,(1999), pp1359-1366.
- [4] BLAGA A., “Use of plastics in solar energy applications”. Solar Energy, Vol 21, (1978), p331.
- [5] O.V. STARTSEV, A.S. KROTOV, AND L.T. STARTSEVA. “Interlayer Shear Strength of Polymer Composite Materials During Long Term Climactic Aging” Polymer Degradation and Stability 63 (1999), p183.
- [6] J. LUCKI, J.F. RABEK, B. RANBY, C. EKSTROM. “Photolysis of Polyesters” European Polymer Journal 17, (1981), p 919.
- [7] T.DEVANNE. “Vieillissement radiochimique d’un réseau époxyde”. Thèse de Doctorat. École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers Centre de Paris 2003 France.
- [8] Z. CHANG, J.A. LAVERNE, “Journal of Polymer Science ” Part B : Polymer Physics, 39, (2001) pp 1449-1459.
- [9] F.YOUBI. “Effets des plastifiants sur la résistance au choc et la propagation de fissures des polyesters insaturés”. Thèse de magister. Institut algérien du pétrole,(1994).
- [10] Cahier industrie technique, “ Le plastique en quatre questions”, Septembre1998, N°40
- [11] J.P. TROTIGNON,J.VERDU, P. PIPERAUD, A. DODRACZYNSKI, “ Précis de matière plastique ”, AFNOR –Nathan, 4<sup>ème</sup> édition, (1989).
- [12] MARC CARREGA et COLL , “ Matériaux industriels –matériaux polymères”, Dunod, (2000), pp 13-14.

[13] MICHAEL F. ASHBY. DAVID R.H.JONES. “ Matériaux -2.microstructure et mise en œuvre”, Dunod, (1991), pp 208-209.

[14] G. CHRETIEN. “ Matériaux composites à matrice organique ”, technique et documentation (Lavoisier), partie 4, (1986).

[15] G.CHRETIEN, D. HAHAT, “ Initiation aux plastiques et aux composites”, p105.

[16] PIERRE CANARD., “ Technique de l’Ingénieur, Traité Matériaux non Métalliques, Monographie des thermodurcissables”, A3445-4.

[17] JEAN, P., MERCIER, GERALD ZAMBELLI, WILFIELD KURZ. “ Traité des matériaux, Introduction à la science des matériaux”, (1999),3<sup>ème</sup> éd, pp 445-456.

[18] A.RAVVE. “ principe of polymer chemistry ”,2<sup>nd</sup> Ed, (2000), pp 581- 600.

[19] J.W.CHIN, J.MARTIN, T.Nguyen and K.Aouadi. “Journal of composites technology and research”, 19, N° 4, (1997), p 205.

[20] D.W.CLEGG, A.A.Collyer, “Irradiation effects on polymers”, Elsevier applied science, (1991), p110.

[21] F.A. BOVEY, “ The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymersl”, Interscience Publisher, New York, (1958), p 17.

[22] F.A. MAKHLIS, “ A Radiation physics and chemistry of polymerslo”, John Wiley and Sons, New York, chapitre 3, (1975).

[23] W. SCHNABEL, “ Polymer degradation, principles and practical applications ”, chapitre 5, Carl Hanser Verlag, Munich, (1981).

[24] O .DONNEL, “ Effects of radiation on high technology polymersly”, chapitre 1, American Chemical Society Symposium Series, New York, (1989).

[25] A.PRIMER, “ fundamental of modern UV-visible spectroscopie”, (1996).

[26] F.ROUESSAC , A. ROUESSAC, “Analyse chimique –méthodes et techniques modernes”, Dunod, 5<sup>ème</sup> Ed, (2000).

[27] R. ROSSET, M.CAUDE , A. JARDI, “ chromatographie en phase liquide et supercritique ”, (1991).

[<sup>28</sup>] LAURENCE M. HARWOOD AND TIMOTHY D. W. CLARIDGE, “ Introduction to organic spectroscopy”, Oxford Chemistry Primers 43 Oxford Sciences Publication.

[<sup>29</sup>] M.HESSE, H.MEIR, B.ZEEH, “ methodes spectroscopiques pour la chimie organique ”, (1997).

[<sup>30</sup>] J.CHARPIN, B RASNEUR, “Tecnique de l’ingenieur”, caracterisation de la texture poreuse des matériaux”, Vol. P2. pp1050.

[<sup>31</sup>] J.H. BUNGEY, “ testing of concrete in structures ”, 2<sup>nd</sup> edition. Surrey University Press. New York.,(1989).

[<sup>32</sup>] Norme Française NF T 51-109 , “ plastiques détermination de la dureté shore A ou D ” Juillet (1981).

[33] H.E. ASHTON «Radiation et autres facteurs climatique », rapport CBD-122F, Centre National de la recgerche Canada (Fevrier 1974).

[34] Fdr. DORBE. « Thèse de Doctorat », Université de Paris, Créteil- France (2000).

[35]XIAO GZ and SHANAHAN. MER. « J.Appl. Polym.Sci », Part B. Polymer physics, Vo l 35, N°16 , (1997), pp 2659-2670.

[36] T. SASUGA, A. HAGIWARA, “ Polymer” , vol 32, (1990).

[37] L.ZHOU, O.W.SMITH.SHELL.” Chemical and composite”, rapport de l’Université du sud du Mississipi, département des polymères, (2001).

[38] DAVIS.A and GORDON.D, « J. Appl. Polym. Sci », N° 18, (1974), p 1173.

[39] DELORME. P. « Thèse de doctorat », Université Clermont Ferrand 2, France, (1995).

[40] KWEI PING SHEN, « J.Appl. Polym.Sci », Vol.12, (1968), p 1543.

[41]K.G.MARTIN and R.I.Tilley, «Polym.J », Vol.3, (1971), pp36-40.

[42] H WILSKI, “ Radiation Physics Chemistry” , vol 39, N° 5, (1992), p 407.

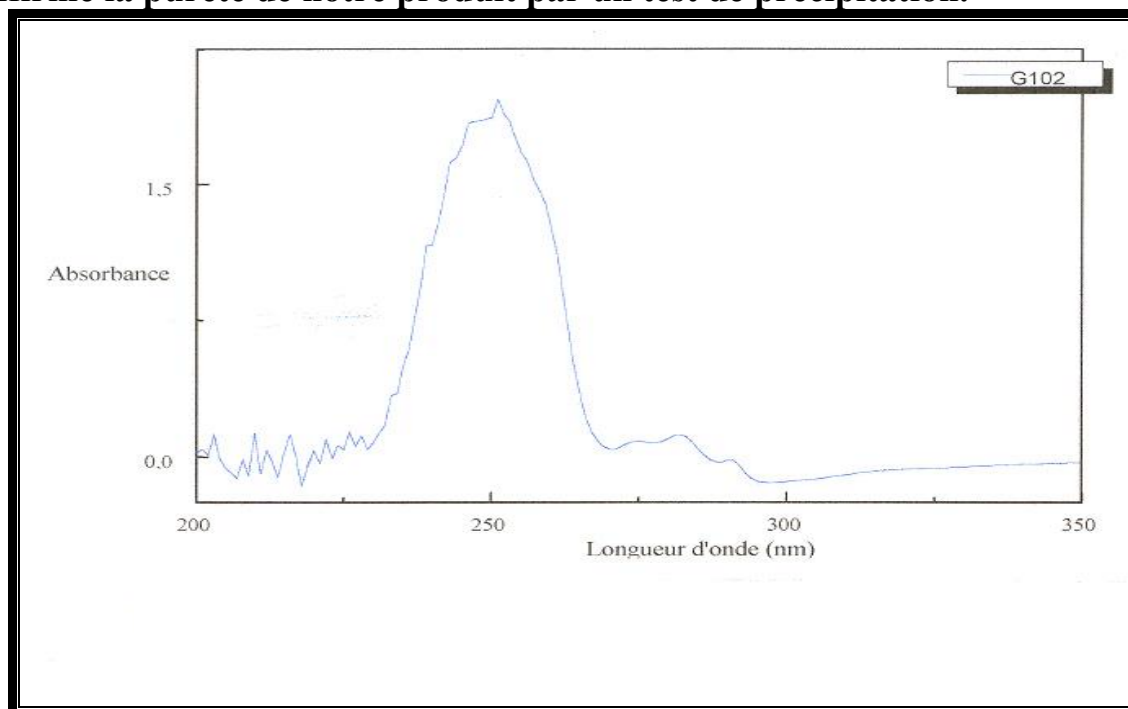
# **Chapitre V**

## **Résultats & Discussions**

## V.1 Caractérisation du produit

### V.1.1 La spectrophotométrie

A partir du spectre d'adsorption Figure (V.1) on évalue la valeur de l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}=262$  nm qui correspond au coefficient d'absorbance molaire ( $\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$ )  $\epsilon= 2,19$  du styrène. Le trajet optique (épaisseur de la cuve) utilisé est de 1cm. La masse de la résine est de 10mg que nous avons dissous dans un volume de 10ml (THF). Le pourcentage calculé de styrène est de 41 %. Signalons qu'au préalable de cet essai nous avons confirmé la pureté de notre produit par un test de précipitation.



**FIGURE V.1: SPECTRE D'ABSORPTION UV DE LA RESINE G102 EN UTILISANT LE THF SPECTROSCOPIQUE COMME SOLVANT.**

### V.1.2 LA SPECTROSCOPIE FT-IR

Le spectre FT-IR de l'échantillon de la résine étalon (non détérioré) est montré sur la figure (V.2). Les résultats obtenus sont portés dans le tableau (V.1).

Nous remarquons les fortes bandes d'absorption à  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $1729\text{cm}^{-1}$ ,  $1286\text{cm}^{-1}$  et  $700\text{cm}^{-1}$  qui proviennent respectivement de mouvement de vibration d'élongation

des groupements alcool, du carbonyle de l'ester et de -C-O-C et des groupements CH aromatiques.

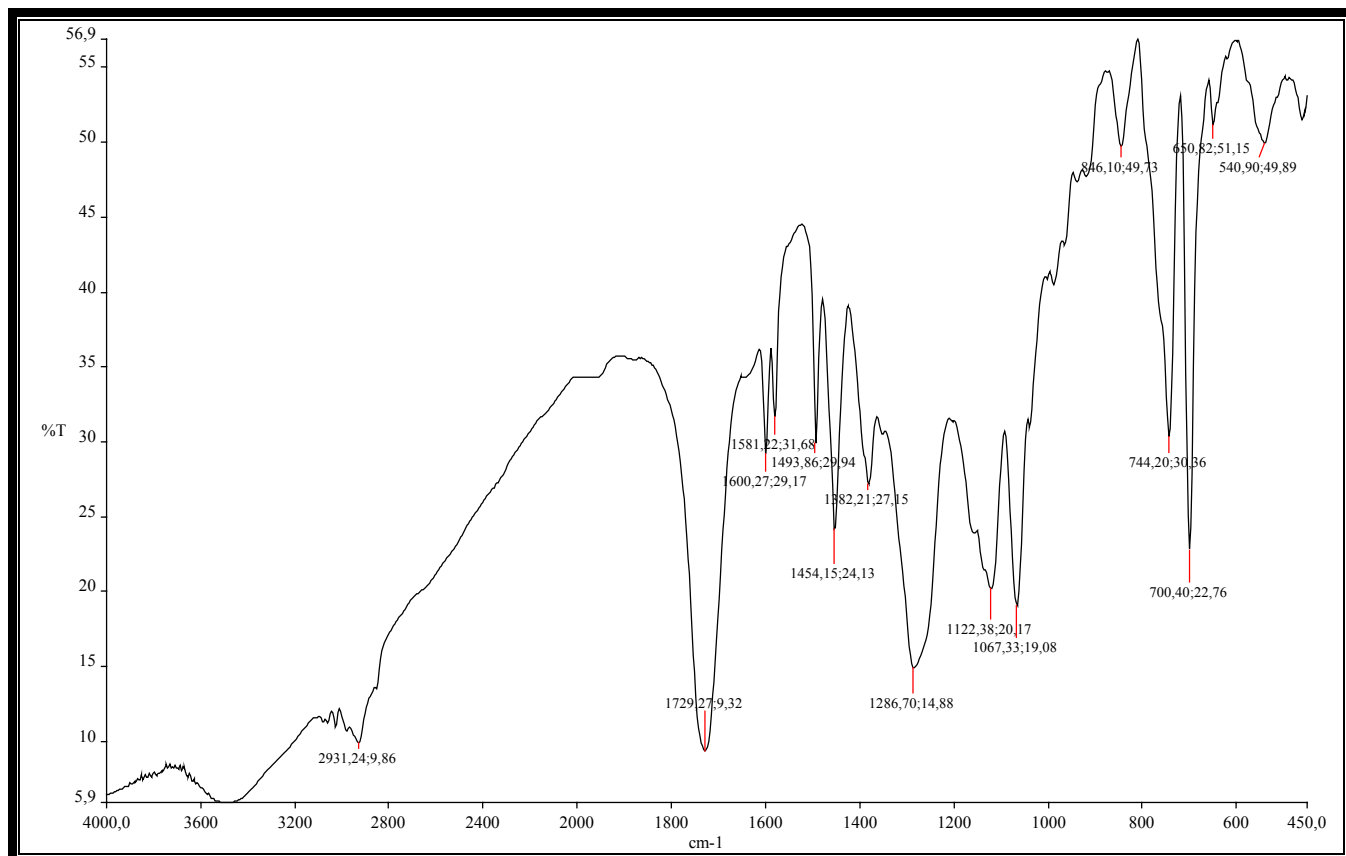


Figure (V.2): Spectre FT-IR de l'échantillon de résine étalon (non détérioré).

Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
3400	<b>Vibration d'élongation du groupement alcool</b>
2931	Vibration d'élongation asymétrique du groupement méthylène
1729	Vibration d'élongation du groupement carbonyle de l'ester
1600-1581	Vibration d'élongation des C=C en mode du cycle aromatique
1493	Vibration en mode asymétrique du cycle
1454	Déformation angulaire dans le plan du groupement méthylène
1382-1286	Vibration en mode symétrique et asymétrique du groupement C-O-C
1122	<b>VIBRATION ET OSCILLATION DU GROUPEMENT METHYLENE</b>
1067	Vibration d'élongation de la liaison C-C non cyclique
846-744	<b>Vibration d'élongation de la</b>

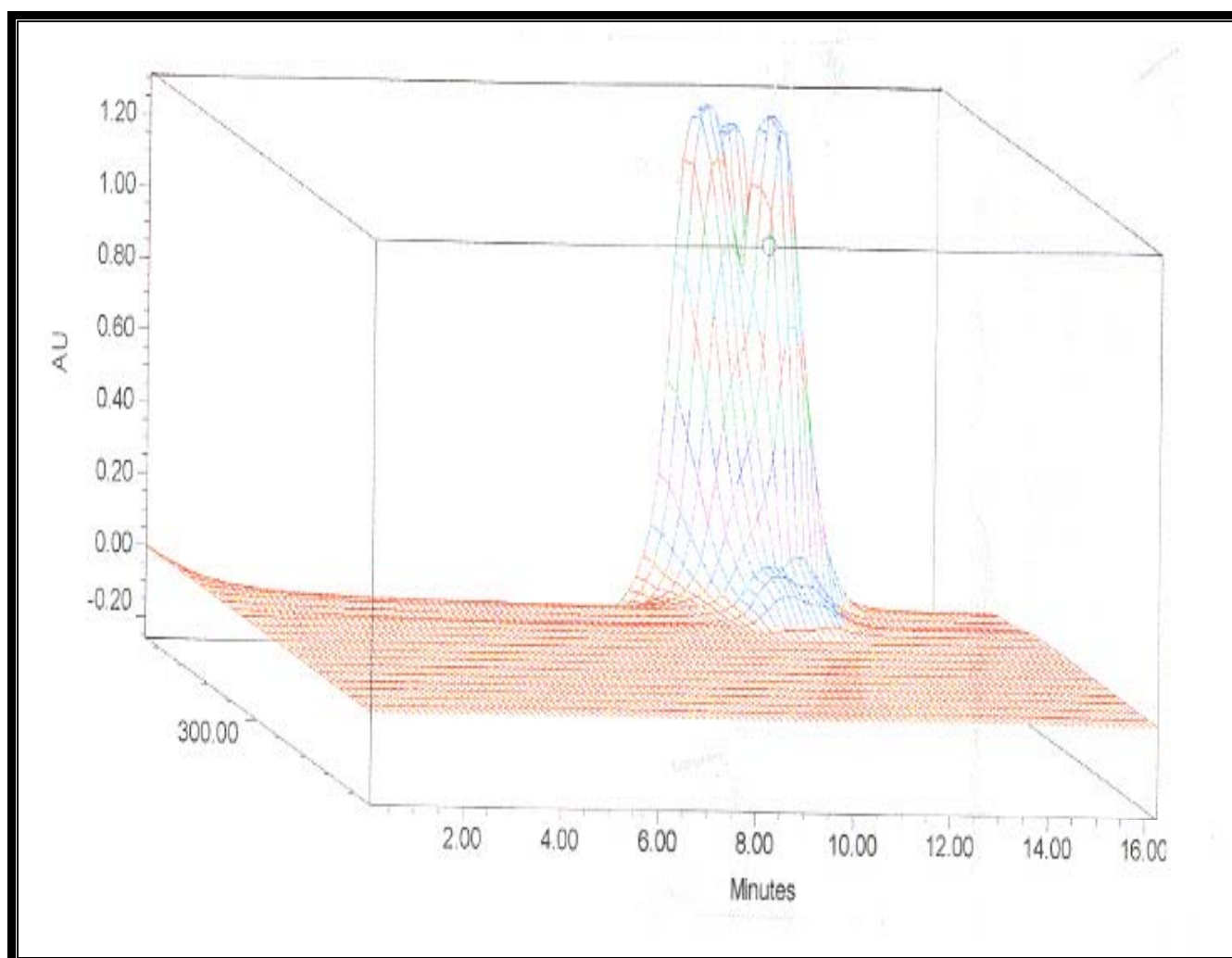
	<b>liaison -O-O- du peroxyde</b>
<b>700</b>	<b>Vibration des CH aromatiques hors du plan</b>

**Tableau (V.1): Bandes d'absorption des fonctions caractéristiques.**

### V.1.3 La chromatographie par perméation de Gel

Dans une première étape, nous avons tracé indépendamment les variations du taux d'absorption en fonction des longueurs d'onde et du temps de rétention.

La figure (V.3) donne une représentation tridimensionnelle. L'interprétation de ces résultats montre que nous sommes en présence de deux différentes masses au sein du composé, il s'agit du polyester et du monomère (styrène).

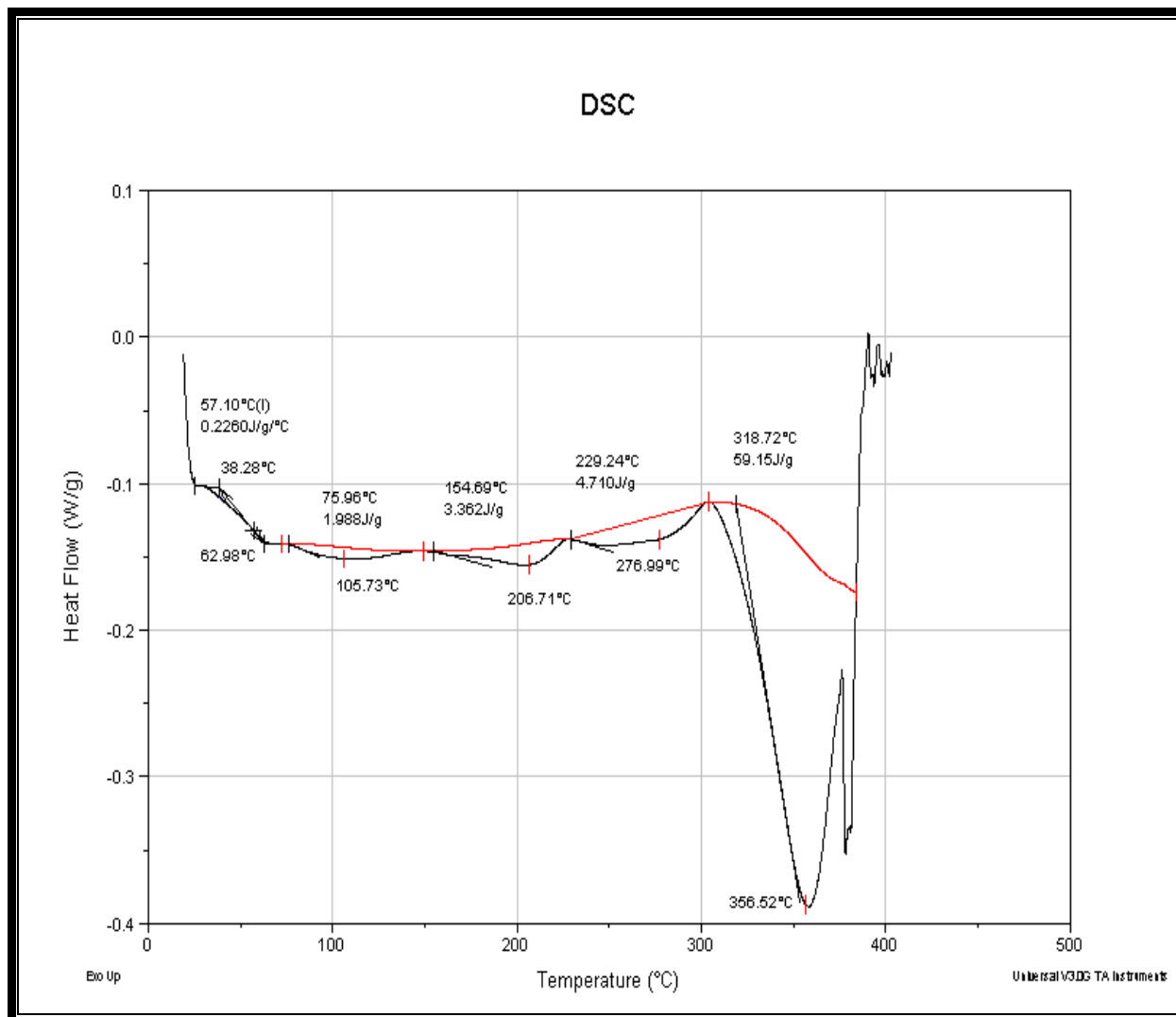


**Figure V.3: Représentation à trois dimensions du taux d'absorption, des longueurs d'onde et du temps de rétention.**

**V.1.4 L'analyse calorimétrique**

Les thermogrammes de nos échantillons ont été réalisés entre 20 et 400°C. Cet intervalle a été choisi après plusieurs tests. Sur la figure (V.4) nous présentons l'analyse de notre produit. Nous pouvons noter qu'une transition du deuxième ordre apparaît à la température  $T = 62^{\circ}\text{C}$  ainsi que le pic endothermique signalant l'initialisation du processus de décomposition du thermodurci à  $T = 318^{\circ}\text{C}$ .

La variation de l'enthalpie en fonction de la température montre l'absence de pic de cristallisation confirmant donc l'état amorphe. Notons aussi l'une des caractéristiques les plus importantes des systèmes thermodurcissables à savoir le taux de réticulation.

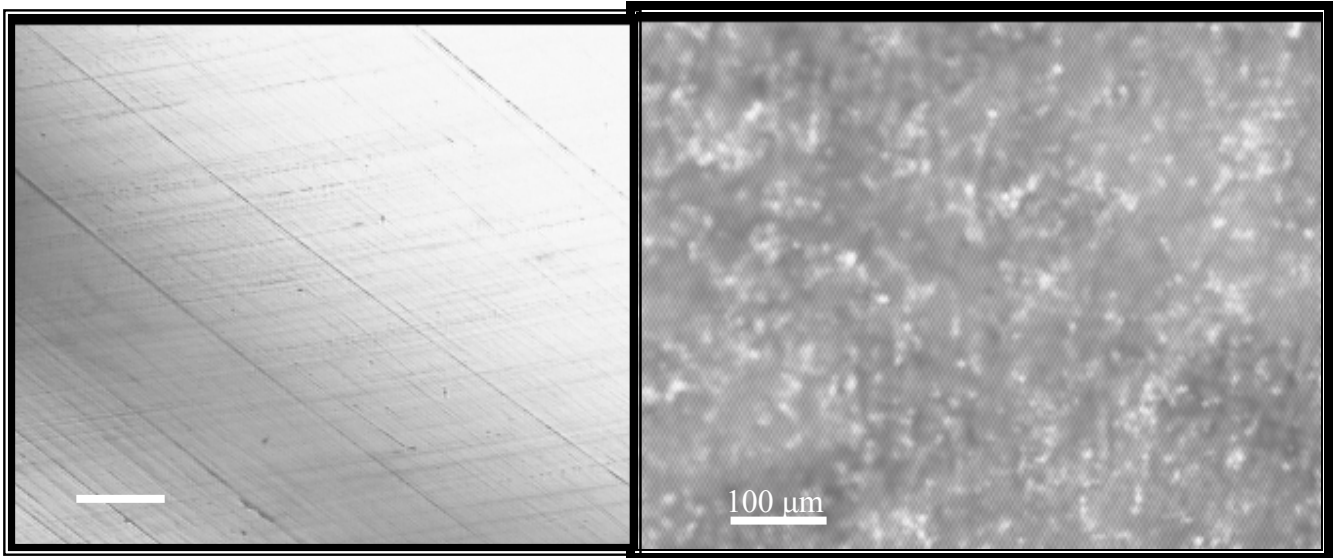


**Figure (V.4): Thermogramme de l'échantillon réalisé entre 20°C et 400°C.**

## V.2 LA DEGRADATION CHIMIQUE

### V.2.1 L'action de l'eau

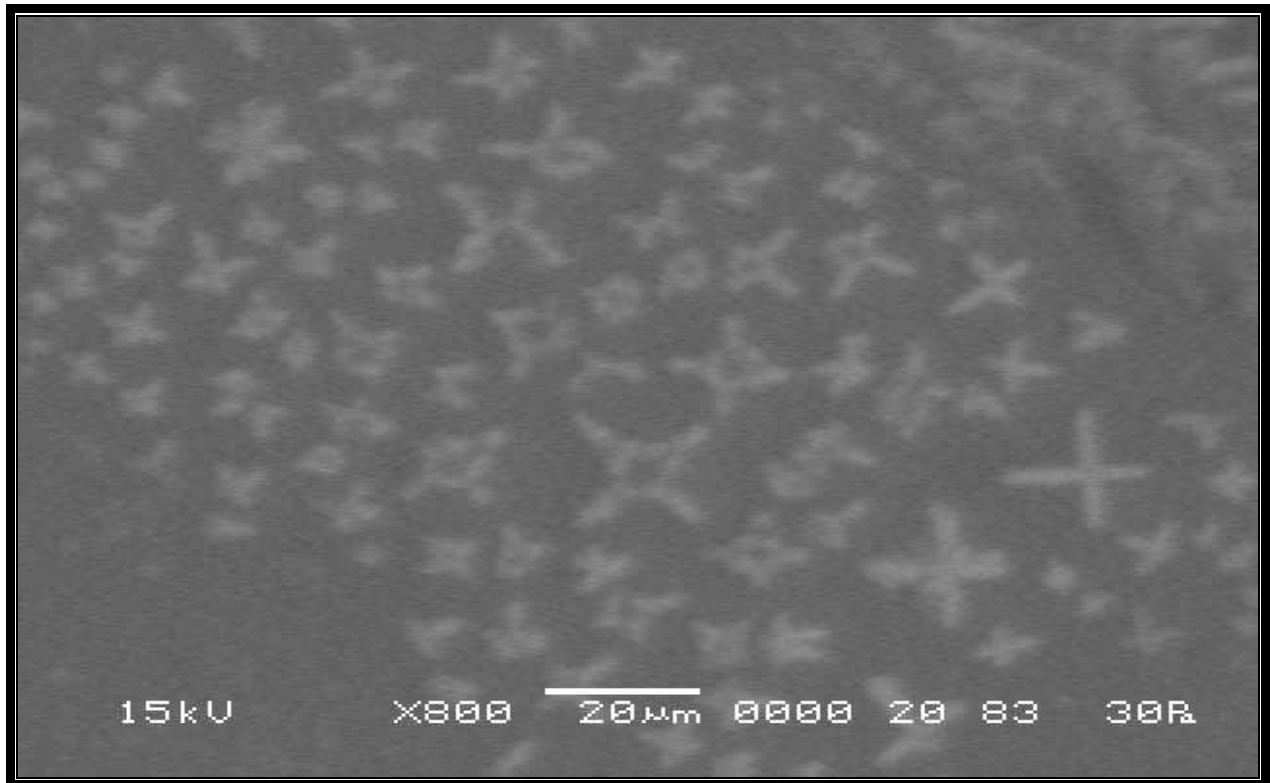
La durée de vie en vieillissement réel (température + eau) étant de plusieurs dizaines d'années, on a recours à des vieillissements accélérés par augmentation de la température. L'échantillon a été immergé dans de l'eau distillée à 100°C pendant quatorze (14) jours. Des craquelures, des fêlures, une surface "écailleuse" ainsi qu'un endommagement régulier sont observés comme le montrent les micrographies de la figure (V.5) (microscope optique) et de la figure (V.6) (MEB). La figure (V.7) représente l'étalon c'est à dire l'échantillon non détérioré.



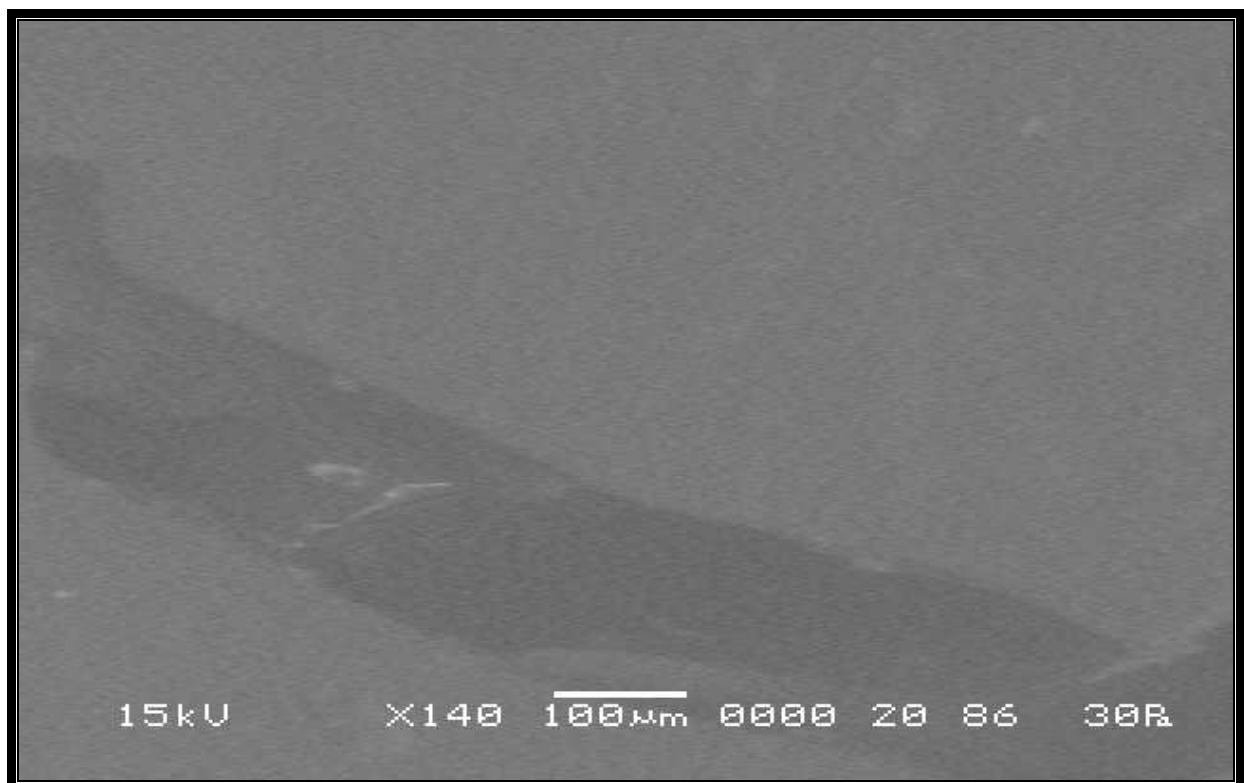
**a) micrographie de l'échantillon avant immersion.**

**b) micrographie de l'échantillon après Immersion.**

**Figure (V.5): Micrographie (microscope optique) de l'échantillon avant et après immersion**



**Figure (V.6): Micrographie (MEB) de l'échantillon après immersion.**



**Figure (V.7): Micrographie (MEB) de l'échantillon avant immersion**

Dans ses travaux de H.Eashton [33] signale que la résistance des feuilles de polyester peut être réduite du fait de l'attaque par l'eau de la résine aux températures élevées. Cette dégradation est encore plus marquée lors d'une immersion complète dans l'eau chaude'. Les résultats obtenus par Dorbe [34] montrent l'existence d'un processus osmotique menant à mois long terme à la formation de cloques et de fissures. On assiste certainement à un processus adsorption/désorption. Cette dernière étant causée par une réaction d'hydrolyse. Xiao [35] a étudié la modélisation de ce phénomène, on peut émettre l'hypothèse que la scission de chaîne donne naissance à des fragments à bas poids moléculaire qui à leur tour sont éliminés par l'eau qui a pénétré à travers les craquelures. Ce qui nous a permis d'observer que les craquelures et écaillures se produisent simultanément.

**Afin de confirmer le processus déjà signalé nous avons jugé utile d'analyser l'eau après l'essai, par chromatographie HPLC en utilisant un détecteur UV à barrettes de diodes. Comme le montre la figure (V.8) nous observons l'effet de dissolution et entraînement de certains composés. Cette présence est aussi confirmée par le pH acide de la solution (2,5) qui initialement était de 6,5.**

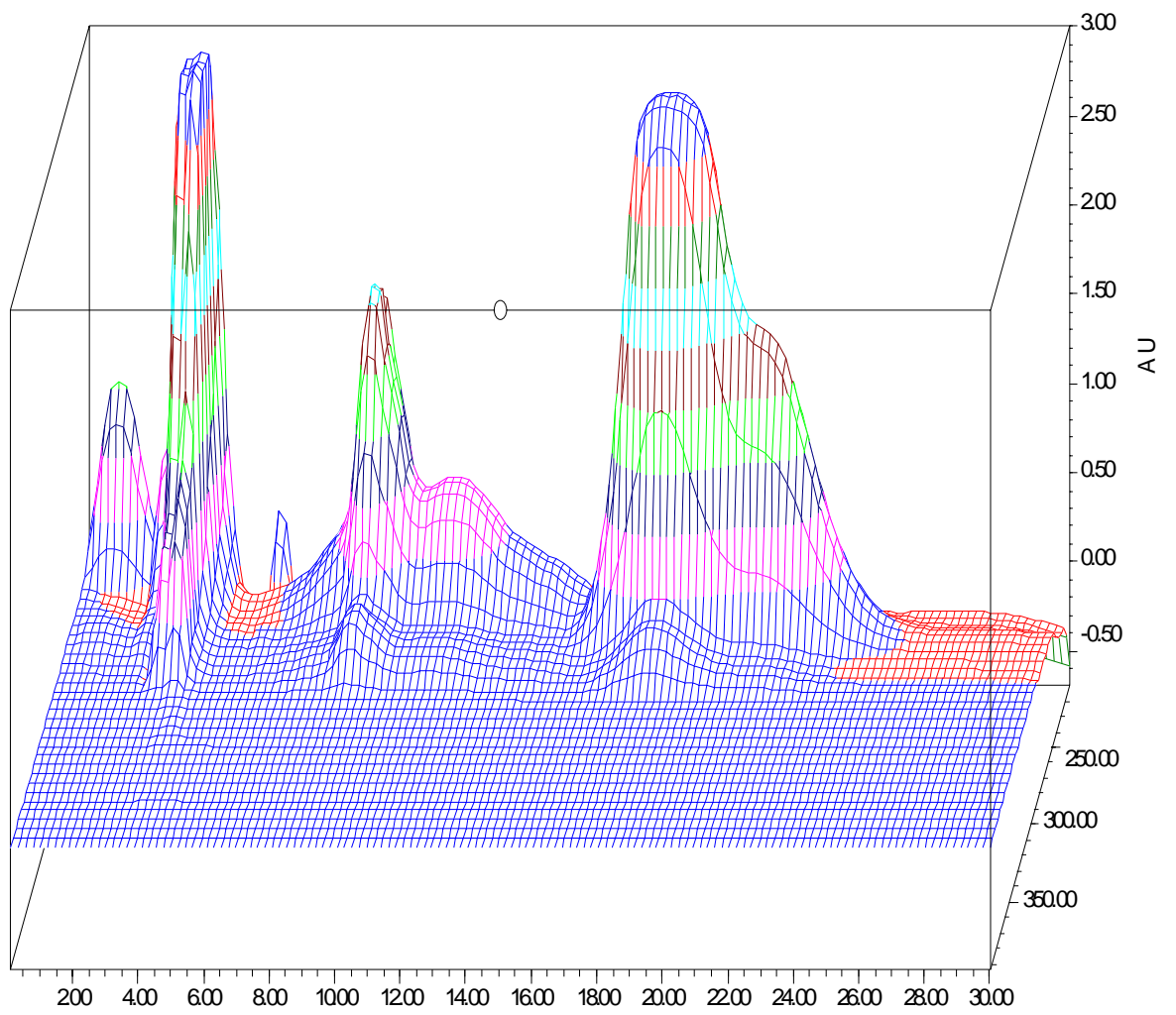


Figure (V.8):. Analyse de l'eau par HPLC après le test d'immersion.