



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POLPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERI de TIZI OUZOU

X·0A:EX C://A ·X CA·GO

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de Master II Académique
En Génie Mécanique
Option : Construction Mécanique

THEME

Evolution du comportement rhéologique
des polymères résine/talc

Présenter par :

M^r SMAHI OTHMANE

Diriger par :

M^r BOURAS.R

Année universitaire 2013/2014

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu tout puissant qui m'a donné la Santé, le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail

Je remercie mon encadreur Mr BBOURAS.R pour le temps consacré à m'écouter, m'orienter et me corriger tout au long de mon projet.

Je tiens aussi à remercier monsieur SALHI.A. Pour son aide et ces précieuses conseils et orientations.

Je remercie également l'ensemble des membres de mon jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Je tiens à remercier particulièrement le technicien de laboratoire qui m'a été d'une aide précieuse dans mon projet de fin d'étude.

Je souhaite exprimé mes profondes gratitudees à tous les enseignants qui m'ont formé dès la 1^{ere} année jusqu'à la 5^{eme} à L'UMMTO.

Dédicaces

A la mémoire de ma mère et mes grands-parents

Je dédie ce modeste travail à mon père

A ma sœur

A mon oncle khaled

A toute la famille

A mes amis

OTHMANE

Sommaire

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

Chapitre I Généralité sur la rhéologie et la rhéométrie

| | |
|--|-----------|
| I.1. Définition de la rhéologie..... | 2 |
| I.2. Définition d'un mouvement de cisaillement..... | 2 |
| I.3. Limite du régime laminaire, nombre de REYNOLDS..... | 3 |
| I.4. Fluide Newtonien et fluide non Newtonien..... | 4 |
| I.4.1. Le fluide rhéofluidifiant | 4 |
| I.4.2. Fluide rhéoépaississant..... | 5 |
| I.5. Modèles rhéologiques..... | 5 |
| I.5.1. Modèles sans contrainte seuil..... | 6 |
| I.5.2. Modèles avec contrainte seuil | 7 |
| I.6. Elasticité instantanée et retardée : origine microscopiques | 8 |
| I.7. Cisaillement oscillatoire..... | 12 |
| I.7.1. Modèle de Maxwell | 13 |
| I.7.2. Modèle de Kelvin-Voigt..... | 16 |
| I.8. Fluage et recouvrance..... | 17 |
| I.9. Le rhéomètre..... | 20 |
| I.9.1. Introduction..... | 20 |
| I.9.2. Rhéomètre plan | 20 |
| I.9.3. Rhéomètre de Couette | 21 |
| I.9.4. Rhéomètre cône-plan..... | 22 |
| I.9.5. Rhéomètre plan-plan | 23 |

Chapitre II: Polymères et résine polyester

| | |
|---------------------------------|-----------|
| II.1. INTRODUCTION | 25 |
| II.1.1 Monomère | 25 |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| II.2. POLYMÉRISATION..... | 26 |
| II.2.1 REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA POLYMÉRISATION | 26 |
| II.2.2 POLYMÉRISATION RADICALAIRE | 27 |
| II.2.3 DEGRÉ DE POLYMÉRISATION ET MASSE MOLÉCULAIRE | 28 |
| II.3. STRUCTURE DES POLYMÈRES | 29 |
| II.3.1. POLYMÈRES LINÉAIRES..... | 29 |
| II.3.2. POLYMÈRES RAMIFIÉS..... | 30 |
| II.3.3. POLYMÈRES RÉTICULÉS..... | 31 |
| II.3.4. POLYMÈRES AMORPHES ET POLYMÈRES CRISTALLISÉS | 31 |
| II.4. STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS | 32 |
| II.4.1 POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES, THERMODURCISSABLES | 33 |
| II.4.2 CAS PARTICULIER DE LA FAMILLE DES RÉSINES ACRYLIQUES..... | 33 |
| II.5. Les Résines | 39 |
| II.5.1. Introduction : | 39 |
| II.5.2. Définition de la résine..... | 40 |
| II.5.3. résine polyester insaturé(UP) | 41 |
| II.5.4 structure chimique du polyester insaturé..... | 41 |
| II.5.5 Résine polyester étudiée..... | 42 |
| II.5.6. Avantage et inconvénient des résines polyesters..... | 43 |
| II.6. CONCLUSION | 43 |

Chapitre III les matériaux composite

| | |
|---|-----------|
| III.1. Introduction..... | 45 |
| III.2. Les renforts..... | 47 |
| III.1.2. Fibre de verre..... | 48 |
| III.1.3. Fibre de carbone | 48 |
| III.1.4. Fibre d'aramide..... | 49 |
| III.1.5. Fibres céramique..... | 49 |
| III.1.5.1. Fibre de bore | 50 |
| III.1.5.2 Fibre de silice (ou de quartz) | 50 |
| III.1.6. Fibres de polyéthylène de haut module | 50 |

| | |
|---|-----------|
| III.1.7. Caractéristiques moyennes des fibres et renforts..... | 50 |
| III.1.8. Architecture des renforts | 51 |
| III.1.9. Ensimage | 53 |
| III.10. Les charge | 53 |
| III.10.1. Les charges organiques | 54 |
| III.10.2. Les charges minérales..... | 54 |
| III.10.3. Oxydes et hydrates métalliques [12] | 57 |
| III.10.4. Le verre [12] | 58 |
| III.10.5. Le carbone [12]..... | 59 |
| III.11. Les matrices [12] | 59 |
| III.11.1. Les résines thermodurcissables [12]..... | 60 |
| III.11.2. Les matrices thermoplastiques [12]..... | 62 |
| III.12. Les différents procédés de mise en forme..... | 64 |
| III.12.1. La coulée de polymères..... | 64 |
| III.12.2. Le moulage par compression | 64 |
| III.12.3. Le moulage par injection..... | 65 |
| III.12.4. Le moulage par injection-réaction (RIM)..... | 66 |

Chapitre I expérimental Résultats et interprétation

| | |
|--|-----------|
| I. Introduction | 67 |
| I.2. Mode expérimentale..... | 67 |
| I.2.1. Outils et appareillages | 67 |
| I.2.2. Expérimentation..... | 67 |
| I.2.3. Préparation des échantillons..... | 67 |
| I.3. Matériel et conditions opératoires..... | 68 |
| I.4. Etude rhéologique en cisaillement permanent..... | 70 |
| I.5.1 résine seul..... | 70 |
| I.6. Présentation des rhéogrammes des mélanges | 71 |
| I.6.1. Mélange Résine98% avec 2% de Talc..... | 71 |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| I.6.2. Résine 96% avec 4% de Talc | 72 |
| I.6.4. Résine 92% avec 8% de Talc | 74 |
| I.6.5. Résine 90% avec 10% de Talc | 75 |
| I.6.6. Résine 80% avec 20% de Talc | 76 |
| I.6.7. Résine 70% avec 30% de Talc | 77 |
| I.6.8. Résine 60% avec 40% de Talc | 78 |
| I.6.8. Résine 50% avec 50% de Talc | 79 |
| I.7. Courbes d'écoulements des mélanges à différents taux de talc | 80 |
| Conclusion général..... | 84 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| FIGURE I.1 : MOUVEMENT DE CISAILLEMENT ENTRE DEUX SURFACES | 3 |
| FIGURE I.2 : RHEOGRAMME D'UN CORPS FLUIDIFIANT | 5 |
| FIGURE I.3 : RHEOGRAMME D'UN MATERIAU RHEOPEAISSISSANT | 5 |
| FIGURE I.4 : LOIS DE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE USUELLES | 8 |
| FIGURE I.5: DEFORMATION D'UN ELEMENT DE SURFACE | 9 |
| FIGURE I.6 : MODELE DE MAXWELL..... | 13 |
| FIGURE I.7 : COMPORTEMENT DU FLUIDE DE MAXWELL EN CISAILLEMENT HARMONIQUE | 14 |
| FIGURE I.8 : LES DIFFERENTES REGIONS DU SPECTRE VISCOELASTIQUE DES FLUIDES NON- NEWTONIENS..... | 15 |
| FIGURE I.9 : MODELE DE SOLIDE VISCOELASTIQUE DE KELVIN- VOIGT | 17 |
| FIGURE I.10 : G 'ET G" AUX BASSES ET HAUTES FREQUENCES, REPRESENTES PAR LES MODELES DE MAXWELL ET KELVIN-VOIGT, D'APRES HOWARD A. BARNES [3]..... | 17 |
| FIGURE I.11: COMPORTEMENT EN FLUAGE ET RECOUVRANCE DES MATERIAUX | 19 |
| FIGURE I.12 : RHEOMETRE DE COUETTE. | 21 |
| FIGURE I.13 : GEOMETRIE CONE-PLAN. | 22 |
| FIGURE I.14 : SCHEMA RHEOMETRE PLAN-PLAN | 23 |
| FIGURE I.15: (A) GEOMETRIE PLANS PARALLELES; (B) VITESSE DE CISAILLEMENT INHOMOGENE | 24 |
| | |
| FIGURE II.1: REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN MONOMERE (ETHYLENE EN BLANC, ACIDE ACRYLIQUE EN ORANGE, MALEIQUE EN JAUNE).[10]..... | 27 |
| FIGURE II.2 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA POLYMERISATION RADICALEIRE D'UN COPOLYMERE D'ACIDE ACRYLIQUE (BILLES ORANGES) ET METHACRYLIQUE (BILLES JAUNES).[10]..... | 28 |
| FIGURE II.3 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLECULAIRES D'UN POLYMERE POLY-DISPERSE.. | 29 |
| FIGURE II.4 : POLYMERES LINEAIRES | 30 |
| FIGURE II.5 : HOMOPOLYMERE RAMIFIE (A) ET COPOLYMERE RAMIFIE (B)..... | 31 |
| FIGURE II.6 : POLYMERE RETICULE AVEC PONTS DI-SULFURE RELIANT DEUX CHAINES. | 31 |
| FIGURE II.7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN POLYMERE SEMI-CRISTALLISE | 32 |
| FIGURE II.8 : ACIDE ACRYLIQUE (A), ACIDE METHACRYLIQUE (B) ET METHACRYLATE DE METHYLE (C) | 34 |
| FIGURE II.9 : POLYMERISATION RADICALEIRE DU METHACRYLATE DE METHYLE | 34 |
| FIGURE II.10: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MONOMERE DE BOWEN..... | 36 |
| FIGURE II.11 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE DIFFERENTS MONOMERES | 37 |
| FIGURE II.12 : SCHEMA DE LA POLYMERISATION DE LA MATRICE POLYMERE D'UN COMPOSITE | 38 |
| FIGURE II.13 : MOLECULE PRE-POLYMERE..... | 41 |
| FIGURE II.14 : REACTION DE FORMATION DE LA RESINE PRE POLYMERE UP | 42 |
| FIGURE II.14 RESINE SLIMAR 249 BB | 43 |
| | |
| FIGURE III.1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE RESINE COMPOSITE | 45 |
| FIGURE III.2- TYPES DE MATRICE..... | 46 |
| FIGURE III.3-TYPES DE RENFORT | 47 |
| | |
| Chapitre I expérimental Résultats et interprétation | |
| | |
| FIGURE I.1RHEOSTRESS RS1 (HAAKE, ALLEMAGNE)..... | 68 |
| FIGURE I.2 : MODULE PLAN-PLAN UTILISE LORS DE L'EXPERIMENTATION..... | 69 |
| FIGURE I.2 PROBLEMES EXPERIMENTAUX..... | 70 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| FIGURE I.3 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE..... | 70 |
| FIGURE I.4 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 71 |
| FIGURE I.5: EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 98% AVEC 2% DU TALC | 71 |
| FIGURE I.6 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 72 |
| FIGURE I.7 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 96% AVEC 4% DU TALC | 72 |
| FIGURE I.8 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 73 |
| FIGURE I.9 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 94% AVEC 6% DU TALC | 73 |
| FIGURE I.10 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 74 |
| FIGURE I.11 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 92% AVEC 8% DU TALC | 74 |
| FIGURE I.12 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 75 |
| FIGURE I.13 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 90% AVEC 10% DU TALC | 75 |
| FIGURE I.14 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 76 |
| FIGURE I.15 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 80% AVEC 20% DU TALC | 76 |
| FIGURE I.16 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 77 |
| FIGURE I.17 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 70% AVEC 30% DU TALC | 77 |
| FIGURE I.18 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 78 |
| FIGURE I.19 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 60% AVEC 40% DU TALC | 78 |
| FIGURE I.20 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 79 |
| FIGURE I.21 : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE A LA RESINE 50% AVEC 50% DU TALC | 79 |
| FIGURE I.22 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 80 |
| FIGURE I.23: EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT DES MELANGES EN FONCTION CONCENTRATION DE TALC | 80 |
| FIGURE I.24: EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT ASSOCIEE AUX MELANGES | 81 |
| FIGURE I.25: EVOLUTION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT EN FONCTION DU TAUX DE CISAILLEMENT DU MELANGE DE 100 A 60 % | 81 |
| FIGURE I.26 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES MELANGES EN FONCTION DE DU TAUX DE CISAILLEMENT | 82 |
| FIGURE I.27 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DE 100 A 90% | 82 |
| FIGURE I.28 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DE 80 A 60% | 83 |
| FIGURE I.29 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DE 50% | 83 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| TABLEAU III.1 CARACTERISTIQUE MOYENNES DES FIBRES ET RENFORTS | 50 |
| TABLEAU III.2 LES MATRICES TP ET TD | 60 |
| TABLEAU III.3 CARACTERISTIQUES DES RESINES THERMODURCISSABLES..... | 60 |

Chapitre I expérimental Résultats et interprétation

| | |
|---|----|
| TABLEAU I.1 : LA CONCENTRATION DES ECHANTILLONS ETUDIE..... | 67 |
| TABLEAU I.2: PRINCIPAUX PARAMETRES DE RHEOSTRESS 1 HAAKE..... | 69 |

γ : Déformation de cisaillement.

$\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement.

τ : Contrainte de cisaillement.

τ_c : Seuil d'écoulement.

η : Viscosité.

η^* : Viscosité complexe.

η_0 : Viscosité à cisaillement nul.

η_∞ : Viscosité à cisaillement infini.

η_{sp} : Viscosité spécifique.

η_r : Viscosité relative.

G : Module de rigidité.

G^* : Module de cisaillement complexe.

G' : Module de conservation.

G'' : Module de perte.

δ : Angle de perte.

J : Complaisance élastique.

ω : Vitesse angulaire.

t_r : Temps de relaxation.

t : Temps.

Ψ : "Angle" cône/plateau.

M : Couple, masse molaire.

DP : Degré de polymérisation.

\bar{M} : Masse molaire moléculaire moyenne.

m : Masse molaire de monomère.

c^* : Concentration critique.

$c[\eta]$: Paramètre de recouvrement.

r_I : Rapport molaire d'insaturations.

T_g : Température de gélification.

A%: Allongement unitaire.

λ : Temps caractéristique de relaxation.

S: Entropie.

W: Travail.

U: Energie interne

Introduction générale

L'étude rhéologique des polymères présente un grand intérêt en raison de leurs applications étendues dans l'industrie qui ne cessent de croître. L'avancée et la multiplication des technologies de mise en forme et de fabrication, nécessitent une connaissance plus approfondie et plus exacte du comportement rhéologique des matériaux.

Ainsi, le présent travail a pour objectif de déterminer, à la fois, les propriétés rhéologiques de la résine polyester seule et des formulations résine/talk en faisant varier les concentrations de la charge.

En effet, dans un premier ensemble de formulations, nous avons fait varier les teneurs de 2 en 2 et ce, jusqu'à 10%. Ensuite, dans le deuxième ensemble de formulations, nous avons fait varier les teneurs de 10 en 10 et ce, jusqu'à 50% qui semble représenter un cas de composite hautement chargé.

En plus des aspects scientifiques, l'ensemble des résultats obtenus sont susceptibles d'intéresser les domaines industriels utilisant ces matériaux pour des raisons économiques et techniques.

Du point de vue rhéologique, les lois de comportement associées à ce type de matériaux se révèlent complexes en raison de leur caractère complexe et non-Newtonien.

Cependant, l'étude du comportement et propriétés rhéologique des polymères, via la rhéologie expérimentale, a permis d'obtenir tout un ensemble de résultats susceptible d'être utilisé pour les applications industrielles.

Chapitre I

Généralité sur la rhéologie et la rhéométrie

I.1. Définition de la rhéologie

La rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement des matériaux. Elle étudie la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées, et ne s'intéresse au matériau que du point de vue macroscopique. Cependant, le scientifique cherche à relier le comportement rhéologique d'un objet à son état de structure microscopique. D'une manière générale la rhéologie stipule que:

- en tout point de l'espace occupé par le corps, il existe un point matériel;
- chaque point de corps se déplace de façon continu;
- deux point du corps infiniment voisins avant la déformation le sont encore après la déformation;
- les propriétés physiques du corps varient continument d'un point à un autre.

Dans le cas particulier des polymères, la rhéologie n'étudie pas donc que des déplacements qui sont grands par rapport à la taille des macromolécules. Les mouvements intramoléculaires et les enchevêtrements des chaines sont des mouvements que la rhéologie, par nature, ne peut pas décrire. En revanche, ces mouvements locaux sont à la base de l'explication du comportement rhéologique des polymères [1]

I.2. Définition d'un mouvement de cisaillement

« Un mouvement laminaire de cisaillement est un mouvement au cours duquel le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces ; la déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif des différentes couches les unes sur les autres, sans qu'il y ait de transfert de matière d'une couche à l'autre ; c'est un mouvement strictement ordonné et stratifié qui se produit sans brassage du matériau et sans variation de son volume ». [2]

Un exemple particulièrement simple de cisaillement concerne le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une au repos, l'autre animée d'un déplacement parallèle à elle-même.

Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre 0 pour la couche au contact de la surface fixe et pour la couche au contact avec la surface mobile. On admet en effet que les couches de matériau au contact avec les deux surfaces planes sont solidaires de ces surfaces ; c'est ce qu'on appelle l'hypothèse de non-glissement à la paroi. Deux grandeurs vont permettre de caractériser quantitativement le cisaillement.

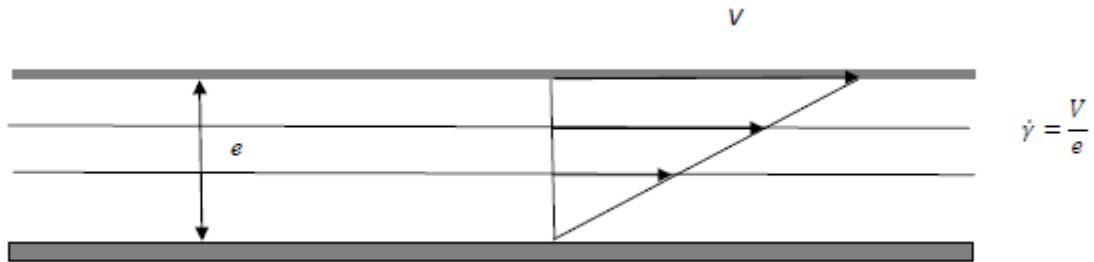


Figure I.1 : Mouvement de cisaillement entre deux surfaces

L'une est la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, encore appelée gradient de vitesse, qu'on notera $\dot{\gamma}$: elle caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites et est égale au quotient de la vitesse V et de l'épaisseur e de l'échantillon. La vitesse étant une longueur divisée par un temps, ce quotient s'exprime donc en inverse de seconde (S^{-1}). La valeur de la vitesse de cisaillement dépend par conséquent, non seulement de la vitesse de déplacement de la couche mobile mais aussi, et de façon critique, de l'épaisseur e cisailée. Si cette dernière est faible, on peut atteindre des vitesses de cisaillement très élevées, même avec des vitesses de déplacement relativement faibles, et inversement.

L'autre est la contrainte de cisaillement. Sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît en effet des forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellement à la surface de ces couches. On a l'habitude de rapporter ces forces à l'unité de surface et de définir ainsi ce qu'on appelle la contrainte de cisaillement qu'on notera τ , et qui s'exprime en pascal (Pa).

Il est bien évident que les mouvements de cisaillement réels ne possèdent pas toujours une symétrie plane de translation. C'est ainsi que la plupart des viscosimètres et rhéomètres sont rotatifs et présentent des symétries cylindriques coaxiales, ou cône plateau, ou plateau-plateau.[3]

I.3. Limite du régime laminaire, nombre de REYNOLDS

Considérant un mouvement laminaire de cisaillement et augmentons progressivement la vitesse relative d'écoulement des couches les unes par rapport aux autres, on observe qu'à partir d'un certain seuil, le régime laminaire disparaît : les différentes couches se rejoignent, se mélangent, pour finir par se disperser. On a atteint ce qu'on appelle le régime turbulent.

La limite entre régime laminaire et turbulent est caractérisé, dans chaque situation expérimentale particulière, par la valeur R_0 que prend un nombre R appelé nombre de

Reynolds, est défini par :

$$R = \frac{\bar{V} \cdot l}{\nu}$$

Où :

\bar{V} est la vitesse moyenne d'écoulement.

l est une longueur caractéristique de rhéomètre

ν est la viscosité cinématique du matériau.

I.4. Fluide Newtonien et fluide non Newtonien

Pour un fluide Newtonien, la courbe de viscosité est une droite. Ceci sous-tend que la viscosité n'est pas affectée par la variation du gradient de vitesse. Tous les liquides dont le comportement répond à cette caractéristique sont dénommés "Newtoniens".

De nombreux autres liquides ne présentent pas ce comportement simple lors de l'écoulement, leurs viscosités, dites "apparentes", dépendent du gradient de vitesse. Ils sont dits "non Newtoniens" et peuvent de diviser en trois catégories : les fluides rhéofluidifiants, rhéoépaississants et plastiques.

I.4.1. Le fluide rhéofluidifiant

Il est caractérisé par une diminution de la viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente. Les émulsions, les suspensions, les dispersions et les polymères fondus appartiennent généralement à ce groupe. Ces matériaux présentent au repos une structure organisée qui provoque une résistance à l'écoulement. Une autre interprétation moléculaire consiste à envisager une modification de structure de liquide (destruction par rupture de liaison ou défloculation de particules) en fonction de la vitesse de cisaillement. (fig I.2)

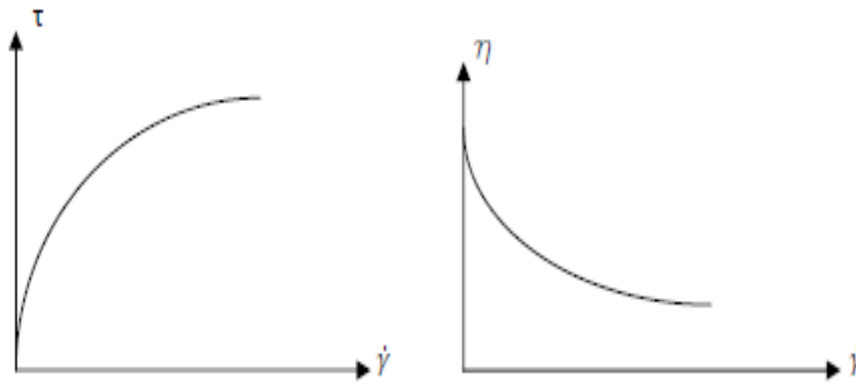


Figure I.2 : Rhéogramme d'un corps fluidifiant.

I.4.2. Fluide rhéoépaississant

La viscosité d'un matériau rhéoépaississant s'élève lorsque le gradient de vitesse augmente. C'est le cas des suspensions aqueuses de concentration élevée (fraction volumique supérieure à 0.5). Au repos, chaque particule est entourée d'une mince couche de liquide. Lors du cisaillement, des zones "sèches" dues à l'insuffisance de phase continue apparaissent à la surface des particules et créent des forces de frottements dont l'intensité augmente avec le cisaillement. Il en résulte une augmentation de la viscosité. (fig I.3).

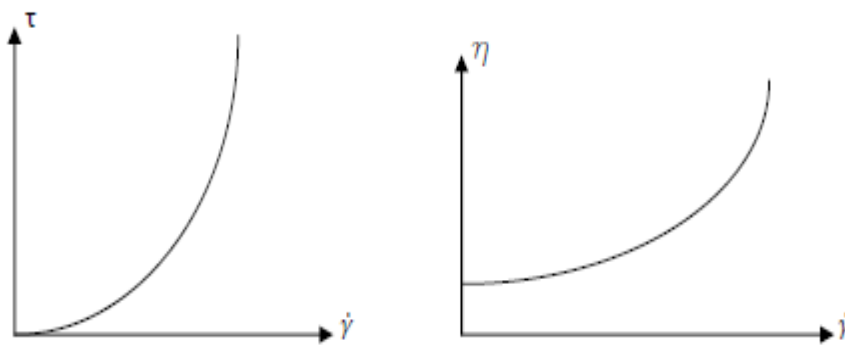


Figure I.3 : rhéogramme d'un matériau rhéoépaississant

I.5. Modèles rhéologiques

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions $\tau(\dot{\gamma})$ ou

$\dot{\gamma}(\tau)$ permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme:

$$\dot{\eta}(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$$

ou

$$\eta(\tau) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}(\tau)}$$

Il est important de supposer que tout comportement rhéologique n'est stationnaire qu'à l'échelle macroscopique puisqu'il résulte d'un équilibre dynamique entre au moins deux processus antagonistes. L'un est responsable de la formation des structures, l'autre de leur rupture. Il en est de même pour le cas d'agrégation-désagrégation ou de floculation-défloculation dans le cas des dispersions des particules, et même d'orientation-désorientation dans le cas des suspensions de fibres ou des systèmes macromoléculaires.

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

I.5.1. Modèles sans contrainte seuil

Oswald-de-Waele (1925): c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{I.1}$$

Où k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification. Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Lorsque $n < 1$ (rhéofluidification) η décroît quand $\dot{\gamma}$ croît. Dans le cas contraire quand, $n > 1$ (rhéoépaississement), η croît avec $\dot{\gamma}$. Pour $n = 1$, on retrouve le fluide Newtonien.

Modèle de Cross (1965) : Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda, tient compte des limites du comportement rhéologique. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée

par η_0 (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelée viscosité à cisaillement infini désignée par η_∞ (Pa.s). Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad \text{I.2}$$

où λ et n sont des constantes; λ est un temps caractéristique de relaxation. η_0 et η_∞ sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

I.5.2. Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τ_0). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

- **Modèle de Herschel-Bulkley (1926):** il est décrit par la loi:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad \text{I.3}$$

où k est la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant.

- **Modèle de Bingham (1922):** La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le « modèle de Bingham »

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad \text{I.4}$$

Ou η_{pl} est la viscosité plastique.

La figure 1.4, représente les rhéogrammes (courbes τ en fonction de $\dot{\gamma}$) pour les différents comportements usuels décrits ci-dessus.[4]

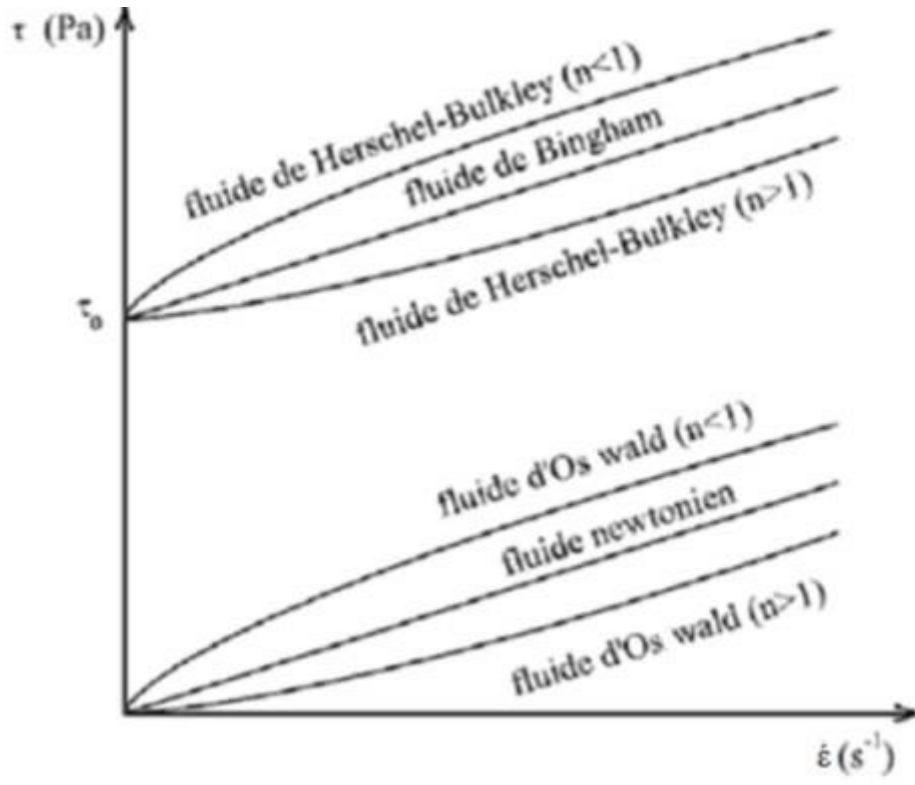


Figure I.4 : Lois de comportement rhéologique usuelles

I.6. Elasticité instantanée et retardée : origine microscopiques

Le caractère viscoélastique est un comportement non-Newtonien très important et très fréquent dans les solutions de polymères. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect élastique (contrainte proportionnelle à la déformation) et un aspect visqueux (contrainte proportionnelle à la vitesse de déformation).

Dans le premier cas, le temps caractéristique de la sollicitation est inférieur à un temps caractéristique du matériau ; les composants élémentaires n'ont pas le temps de se déformer de manière importante et on observe une réponse élastique. Lorsque le temps de sollicitation est plus grand que le temps caractéristique du matériau, la réponse est de type visqueux.

L'élasticité se manifeste comme la tendance que possède un matériau soumis à une déformation à réagir et à s'opposer à cette déformation. On distingue deux types d'élasticité ; instantanée et retardée ; qui représente une différence trouvant son explication dans leurs origines microscopique très différents.

Considérant un élément de volume d'un matériau élastique, on le soumette a une expérience de fluage on applique une contrainte de cisaillement τ maintenue constante :

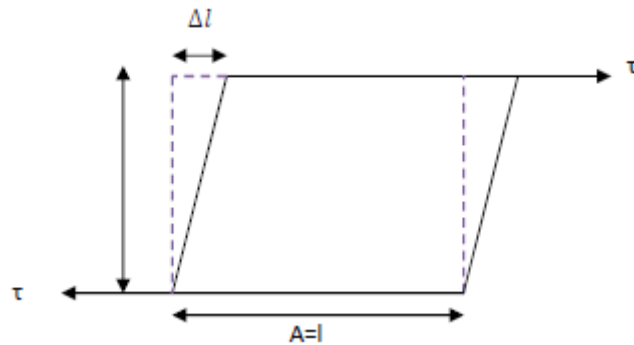


Figure I.5: déformation d'un élément de surface

Lorsque l'équilibre est atteint nous avons :

$$\gamma = \alpha = \Delta l$$

I.5

Mais nous savons que :

$$W = \int_0^\gamma \tau \delta\gamma = \tau\gamma$$

I.6

Pour bien comprendre la différence d'origine entre les deux type d'élasticité nous ferons appel à la thermodynamique. D'après la première loi nous avons :

$$\Delta U = W + Q$$

Si bien que :

$$W = \tau\gamma = \Delta U - Q \quad \text{I.7}$$

En vertu de la deuxième loi de thermodynamique, il vient :

$$Q = T\Delta S$$

On peut donc écrire :

$$\tau\gamma = \Delta U - T\Delta S \quad \text{I.8}$$

Deux cas particuliers se présentent :

1. L'entropie du matériau n'est pas modifiée par la déformation : c'est le cas des matériaux qui possèdent une structure parfaitement organisée. L'application d'une contrainte ne modifie pas l'ordre cristallin et par conséquent l'entropie du système :

Il vient d'après la relation 1.8 :

$$\tau\gamma = \Delta U \text{ Soit encore: } \tau = \frac{\Delta U}{\Delta l}$$

L'élasticité de ce type de matériau, provoquée par l'augmentation de l'énergie interne, est l'élasticité instantanée. Elle caractérise toutes les structures ordonnées, dans le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, l'élasticité instantanée est prise en compte par le ressort de complaisance élastique J_0 .

2. L'énergie interne du matériau demeure constante au cours de la déformation. L'énergie interne de tel matériau est approximativement constante, cette hypothèse est vérifiée si l'on néglige les variations de longueurs des liaisons covalentes entre les unités de chaîne ; l'énergie interne ne dépend que des interactions entre unités voisines.

L'application d'une contrainte ne modifie pas l'énergie interne : elle a pour seul effet de provoquer la variation d'entropie du système. En effet en l'absence de contrainte, les chaînes macromoléculaires sont dans un état de désordre maximum.

Si l'on applique une contrainte extérieure, on observe :

- Un effet d'orientation provoqué par la contrainte, qui tend à aligner toutes les chaînes dans sa direction.
- Un effet thermique de désorientation qui tend à restaurer le désordre primitif et qui s'oppose à la diminution d'entropie.

La nouvelle configuration obtenue résulte d'un équilibre entre ces deux effets. Elle n'est pas obtenue instantanément : pour que l'équilibre s'instaure, il faut en effet un certain temps, d'autant plus élevé que l'énergie d'agitation thermique et par conséquent la température sont plus faibles.

L'élasticité est dite retardée ou différée.

L'état d'équilibre final est caractérisé par un ordre de retard plus grand et donc une entropie plus faible ; il vient :

$$W = -Q = -T\Delta S \quad \text{I.9}$$

Soit encore :

$$\tau = -T \frac{\Delta S}{\Delta l} \quad \text{I.10}$$

D'après la relation 1. 9:

$$Q < 0$$

Ce qui signifie que toute déformation d'élasticité retardée s'accompagne nécessairement, même dans le cas d'une déformation infiniment lente, d'un dégagement de chaleur.[2]

I.7. Cisaillement oscillatoire

Dans un écoulement de cisaillement oscillatoire, on applique une déformation (ou une contrainte) sinusoïdale de pulsation ω . On mesure une contrainte (ou une déformation) elle-même sinusoïdale de pulsation ω dans la mesure où l'amplitude de la sollicitation est faible. Si la déformation est de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{I.11}$$

La réponse en contrainte s'écrit, dans le domaine linéaire.

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{I.12}$$

δ étant l'angle de perte.

Le module de cisaillement complexe G^* est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' - iG'' \quad \text{I.13}$$

On a tan $\delta = \frac{G''}{G'}$

G' représente la partie réelle de G^* . C'est le module de conservation et il caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associé à la réponse élastique. G'' , est la partie imaginaire de G^* , c'est le module de perte. Il est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse.

La viscosité complexe η^* est définie par :

$$\tau(t) = \eta^* \dot{\gamma} \quad \text{et} \quad \eta^* = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 i \omega t e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{\gamma_0 i \omega} = \frac{1}{i\omega} G^* \quad \text{I.14}$$

η^* s'écrit alors d'après les équations (1. 13) et (1. 14) :

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} = i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i \eta'' \rightarrow \begin{cases} \eta' = \frac{G'}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G''}{\omega} \end{cases} \quad \text{I.15}$$

I.7.1. Modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell représente un fluide viscoélastique et il est schématisé par un ressort idéal de raideur G_M et un amortisseur idéal de constante η_M montés en série pour simuler le comportement élastique et la viscosité (fig. I.6). L'amortisseur obéit à la loi de Newton et le ressort à celle de Hooke (eq: I. 13). C'est-à-dire que la contrainte est reliée à la déformation par l'équation :

$$\tau = G_M \gamma \quad \text{I.16}$$



Figure III.6 : Modèle de Maxwell

Les déformations et les vitesses s'ajoutent et les contraintes se conservent.

$$\begin{pmatrix} \tau(t) = \tau_r(t) = \tau_a(t) \\ \gamma(t) = \gamma_r(t) + \gamma_a(t) \end{pmatrix} \rightarrow \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_r}{dt} + \frac{d\gamma_a}{dt}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{E_M} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau(t)}{\eta_M} \quad \text{I.17}$$

Les modules G' et G'' , sont donnés par :

$$\begin{pmatrix} \frac{G'}{G_M} = \frac{\omega^2 t_r^2}{1 + \omega^2 t_r^2} \\ \frac{G''}{G_M} = \frac{\omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2} \end{pmatrix} \quad \text{I.18}$$

Où t_r , le temps de relaxation est défini par : $t_r = \frac{\eta^*}{G_M}$

La figure : I.7 représente G' et G'' en fonction de ω .

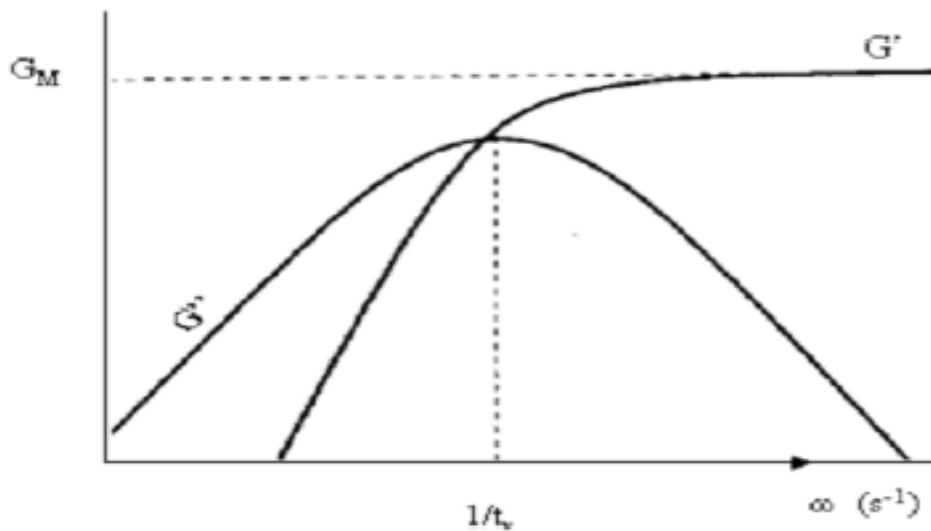


Figure IV.7 : Comportement du fluide de Maxwell en cisaillement harmonique

A basses fréquences, le module de perte G'' est largement plus élevé que le module de conservation G' . Dans ce cas, le comportement visqueux est prédominant. Quand la fréquence augmente, G' tend vers un plateau et G'' décroît rapidement. Le comportement élastique est prédominant.

Lorsque $G' = G''$ on $\omega_r t_r = 1$ (donc $t_r = \frac{1}{\omega_r}$)

Le modèle de Maxwell fait intervenir deux composants parfaits. Dans le cas réel, le comportement des matériaux est différent. On peut différencier cinq régions spécifiques (fig.1.8) :

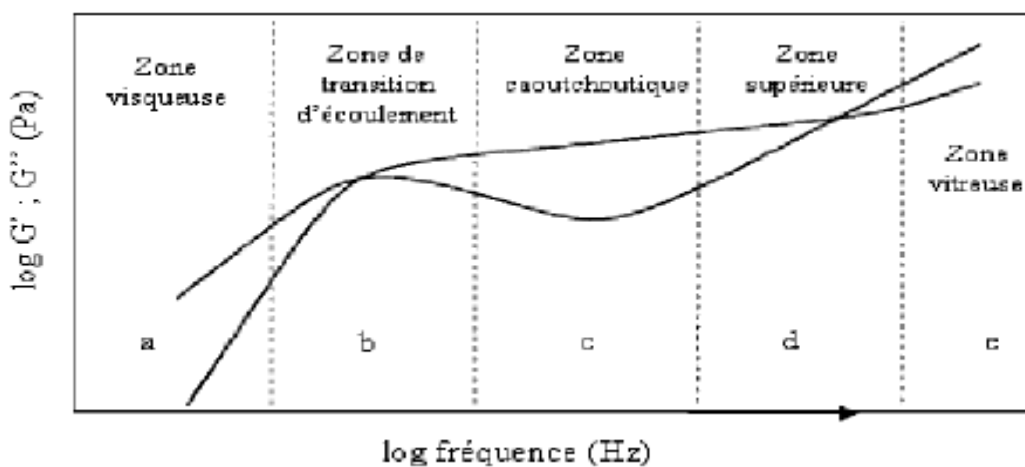


Figure V.8 : Les différentes régions du spectre viscoélastique des fluides non-Newtoniens

Zone visqueuse ou terminale: l'écoulement est visqueux $G' < G''$. Tous les matériaux possèdent cette zone. Son apparition dépend du rhéomètre qui peut la détecter ou non, puisque les fréquences dans cette région sont très faibles.

Zone de transition d'écoulement: elle est nommée ainsi car dans cette zone, les deux modules sont du même ordre de grandeur. Le point d'intersection des deux modules ($G' = G''$) apparaît souvent et dans le cas du modèle de Maxwell, il s'agit bien de la fréquence critique : $\omega_r = \frac{1}{t_r}$

Le plateau ou la zone caoutchoutique: dans cette région, le comportement élastique domine. Cette zone est marquée par un plateau de G' , avec une légère augmentation avec la fréquence. Le module de perte G''

est toujours inférieur à G' et le rapport entre les deux modules G'/G'' peut atteindre 15. G'' peut avoir un minimum et on peut tracer une courbe approximative telle que:

$$G'' \approx \frac{\pi \times G}{2} \frac{d \ln G}{d \ln \omega} \quad \text{I.19}$$

Le terme $\left\langle \frac{d \ln G}{d \ln \omega} \right\rangle$ représente la pente locale de la courbe $G'(\omega)$ en coordonnées logarithmiques.

Zone supérieure: c'est la zone du deuxième point de croisement entre les deux modules ($G' = G''$). La deuxième fréquence critique définit un deuxième temps de relaxation. A ce stade et aux fréquences élevées, G'' est supérieur à G' .

Zone vitreuse: cette zone est caractérisée par une augmentation rapide du module de perte G'' qui devient dominant par rapport au module de conservation G' .

I.7.2. Modèle de Kelvin-Voigt

Le modèle le plus simple pour caractériser un solide viscoélastique consiste à additionner les contraintes d'origine élastique et les contraintes d'origine visqueuse:

$$\tau = \tau_{\text{elast}} + \tau_{\text{visq}} = G\varepsilon + \dot{\gamma}\eta \quad \text{I.20}$$

Où G est un module de cisaillement, ε est la déformation et η la viscosité. Le modèle de Kelvin-Voigt est constitué d'un ressort de raideur G_K et d'un amortisseur de constante η_K montés en parallèle. Les déformations sont celles des éléments eux-mêmes (fig. I.9).

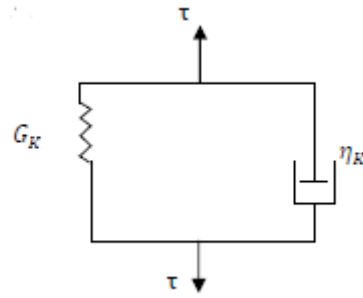


Figure I.9 : Modèle de solide viscoélastique de Kelvin- Voigt

Le comportement des systèmes réels peut être schématisé à l'aide de deux modèles : le modèle de Maxwell aux basses fréquences et le modèle de Kelvin-Voigt aux fréquences plus élevées (fig. I.10). Dans les deux cas, on obtient le croisement entre le module élastique et le module visqueux. Le temps de relaxation s'écrit $t_r = \frac{\eta}{G}$ pour les deux modèles. Dans la zone intermédiaire, le comportement élastique prédomine et G' présente un plateau, alors que G'' présente un minimum.

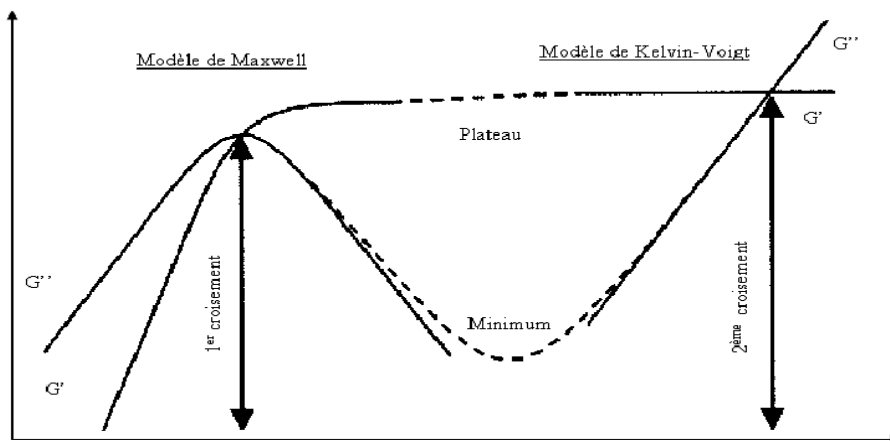


Figure I.10 : G' et G'' aux basses et hautes fréquences, représentés par les modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt, d'après Howard A. Barnes [3]

I.8. Fluage et recouvrance

L'essai de fluage consiste à appliquer un échelon de contrainte d'amplitude τ_0 au matériau. La déformation qui en résulte, fonction du temps (t), est reliée à la contrainte par la complaisance de fluage, notée $J(t)$ par la relation suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$

I.21

La déformation du matériau qui s'opère après la suppression de la contrainte correspond à la recouvrance. La complaisance a la dimension inverse de celle de la contrainte (Pa⁻¹). Pour le solide de Kelvin-Voigt, la fonction fluage s'exprime de la manière suivante:

$$J = \frac{1}{G_K} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\mu_K}\right) \right] = J \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right) \right] \quad \text{I.22}$$

$J = \frac{1}{G_K}$, est la complaisance élastique et t_r est le temps de retard. Pour le liquide de Maxwell, la fonction de fluage est :

$$J(t) = \frac{1}{G_M} + \frac{t}{\eta_M} = J_0 + \frac{t}{\eta_M} \quad \text{I.23}$$

A des temps longs, le comportement est celui d'un fluide purement visqueux (Newtonien) qui s'écoule. Lorsqu'une contrainte constante est appliquée à ce fluide, la déformation croît linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment (fig. I.11.b). Si la contrainte est ramenée à 0, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait à l'instant t_1 . La déformation est donc irréversible.

Dans le cas d'un solide parfaitement élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Si celle-ci est supprimée, la déformation redevient instantanément nulle. On dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable (fig. I.11.a).

Un matériau macromoléculaire présente des propriétés mécaniques situées entre ces deux cas idéaux. La (figure I.11.c) présente un cas type de comportement viscoélastique. La modélisation de la viscoélasticité est basée sur l'association des deux modèles précédents

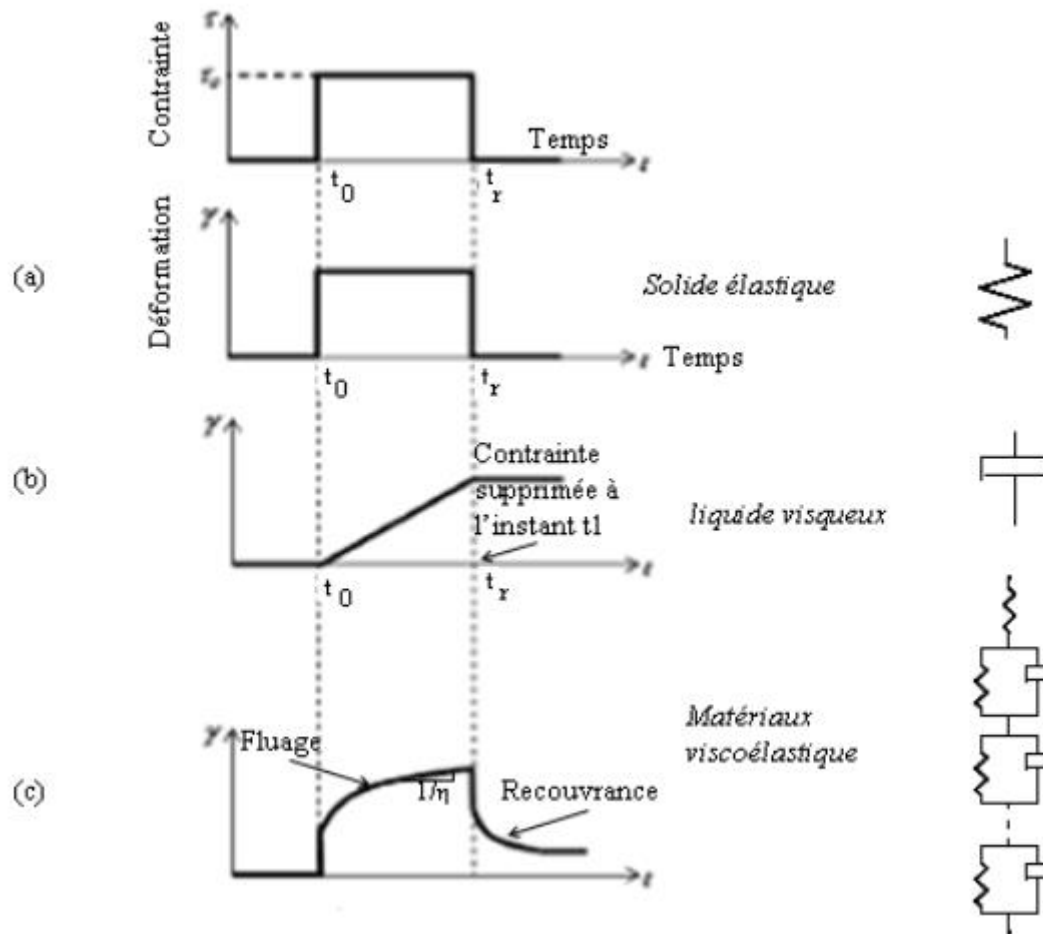


Figure VI.11: Comportement en fluage et recouvrance des matériaux

L'évolution de la déformation d'un matériau viscoélastique lors d'un essai de fluage Peut-être subdivisée en trois phases :

- déformation instantanée: cette grandeur est difficile à obtenir expérimentalement, puisque la mesure peut être influencée par des glissements ou par fracturation de l'échantillon.
- Déformation retardée
- Ecoulement

De même, la courbe de recouvrance ($\tau= 0$) peut être subdivisée en deux phases: La recouvrance instantanée : elle est théoriquement égale à la complaisance instantanée. La recouvrance retardée : elle est théoriquement égale à la complaisance retardée, si l'on reste dans le domaine de l'élasticité linéaire.

Dans la littérature, on utilise souvent le modèle de Kelvin-Voigt généralisé.[2] [3] Il est constitué de l'association en série d'un liquide de Maxwell et d'un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt. La fonction de fluage de cette association en série est égale à la somme des fonctions de fluage des divers éléments, elle s'écrit sous la forme:

$$J = J + \frac{t}{\eta_M} + \sum_{i=1}^n J_i \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{t_{ri}}\right) \right] \quad \text{I.24}$$

Avec $t_{ri} = \eta_i J_i$ est le temps de retard de l*i*ème solide de Kelvin-Voigt et n est le nombre des solides de Kelvin-Voigt.

I.9. Le rhéomètre

I.9.1. Introduction

Une grande variété d'instruments sont utilisés pour mesurer les propriétés rhéologiques des polymères liquide et fondus, quand ces derniers sont soumis à des contraintes de déformation.

Les rhéomètres rotatifs sont classés en deux familles :

- rhéomètres à déformation imposée
- rhéomètres à contrainte imposée

Ils peuvent être équipés de plusieurs géométries d'écoulement: cône-plan, plan-plan, cylindres coaxiaux. Dans la présente étude, nous avons travaillé avec des rhéomètres rotatifs, à contrainte imposée, équipés d'une géométrie plan-plan.

I.9.2. Rhéomètre plan

La situation idéale est celle où contrainte et vitesse de déformation sont constantes dans tout le volume du matériau. C'est ce que l'on rencontre dans un matériau homogène soumis à un écoulement de cisaillement simple. Les contraintes tangentielles, sont constantes et égales aux contraintes sur les plans. La vitesse de déformation est la même en tout point et vaut $\dot{\gamma} = \frac{V}{\eta}$. La viscosité de cisaillement est définie comme le rapport de la contrainte tangentielle et du taux de cisaillement $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$. Si le matériau est inhomogène, le profil de vitesse n'est plus celui de l'écoulement de cisaillement simple car la viscosité varie de point en

point. On en est réduit à mesurer une viscosité effective que l'on peut exploiter si l'on dispose d'un modèle théorique du milieu. Les autres écoulements viscométriques sont issus de l'écoulement de cisaillement simple et sont des généralisations pratiques de celui-ci.

I.9.3. Rhéomètre de Couette

Dans le rhéomètre de Couette, le liquide est placé dans l'entrefer de deux cylindres coaxiaux de rayons R_1 et R_2 avec $R_1 < R_2$ et de hauteur h tournant avec des vitesses angulaires respectives 1 et 2 (figure 1.12). En pratique, un des cylindres est fixe et l'autre tourne. C'est souvent le cylindre intérieur qui tourne. On peut soit imposer cette vitesse angulaire et mesurer le moment M du couple à appliquer pour qu'elle soit maintenue, soit appliquer un couple donné et mesurer la vitesse angulaire prise par le cylindre mobile.

Détermination de la contrainte : Considérons le système de coordonnées cylindriques (r, θ, z) représentées sur la figure.

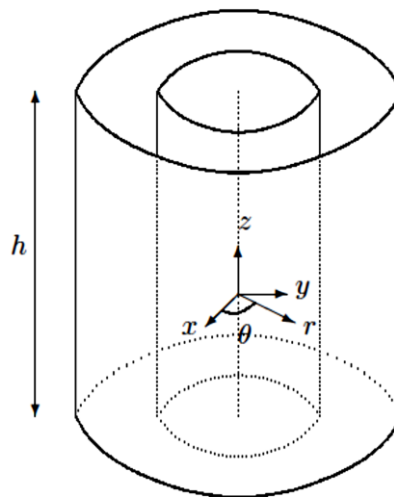


Figure I.12 : rhéomètre de couette.

La contrainte sera donnée par :

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi r^2} \quad \text{I.25}$$

L'expression de $\dot{\gamma}$ sera :

$$\dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr} \quad \text{I.26}$$

I.9.4. Rhéomètre cône-plan

Dans le rhéomètre cône-plan, le fluide est placé entre un plan et un cône de rayon R comme présenté sur la figure. Le cône fait un angle Ψ avec le plan et peut tourner à une vitesse angulaire Ω . Ici encore, on peut travailler soit à vitesse imposée soit à moment imposé. A partir de la mesure du moment M et de la vitesse angulaire Ω , on en déduit la viscosité. En effet, si l'angle du cône est assez petit ($\Psi < 5$), la contrainte et la vitesse de déformation sont constantes dans tout l'espace occupé par l'échantillon (toujours homogène) et sont respectivement égales à :

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{I.27}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\Psi} \quad \text{I.28}$$

La viscosité est donnée par :

$$\eta = \frac{3M\Psi}{2\pi R^3\Omega} \quad \text{I.29}$$

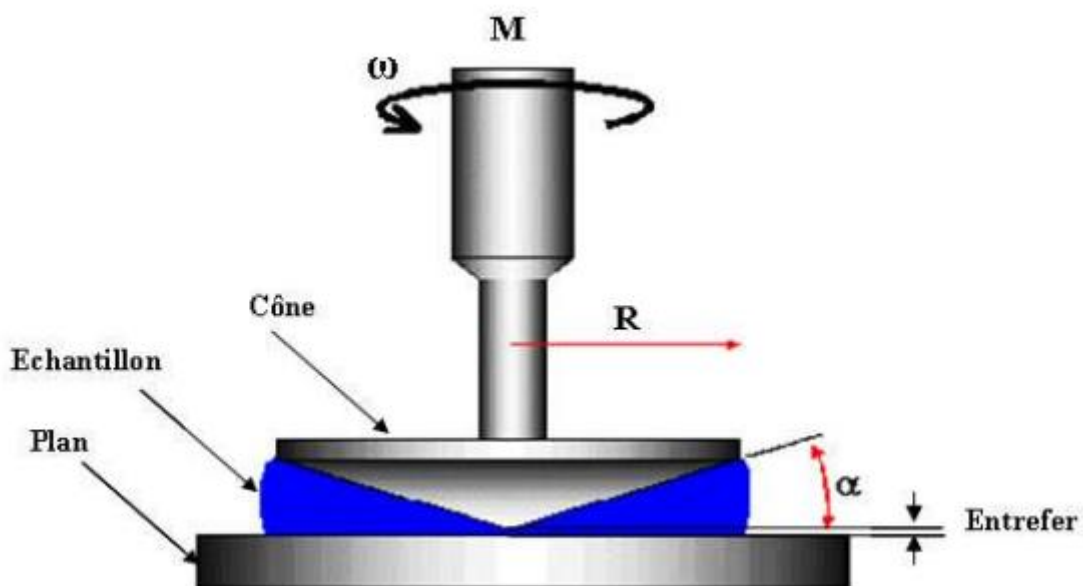


Figure I.13 : Géométrie cône-plan. [5]

I.9.5. Rhéomètre plan-plan

Les mesures rhéologiques dépendent de la connaissance du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ du fluide. Dans le cas des géométries plan – plan (fig. 1.13.a), la vitesse est nulle à proximité de l'axe central et maximale à la périphérie. Le cisaillement n'est donc pas homogène dans tout l'entrefer. Dans le cas des fluides à seuil, aux faibles vitesses de rotation, une partie de l'échantillon peut ne pas être cisailée au début. Une zone de faible cisaillement peut se développer au voisinage de l'axe de rotation et du plan fixe. Par conséquent, le rhéogramme obtenu devra être étudié avec soin afin de définir la gamme de vitesse pour laquelle la totalité du fluide est cisailée [5]

Soit $\omega(z)$ la vitesse angulaire de la couche de hauteur z . il est clair que la vitesse de cisaillement en un point (r, z) est donnée par l'expression :

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial \omega}{\partial z} \tag{I.30}$$

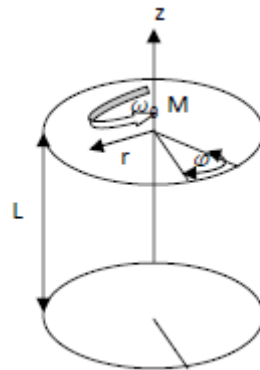


Figure I.14 : Schéma rhéomètre plan-plan [2]

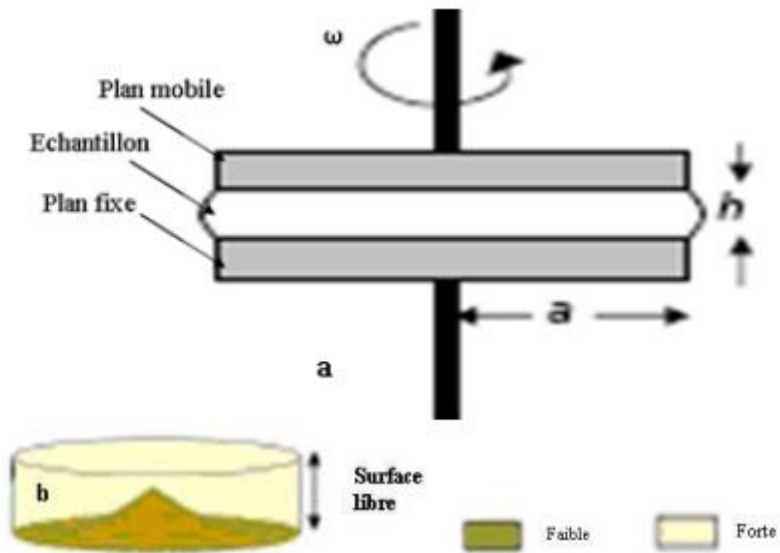


Figure I.15: (a) Géométrie plans parallèles; (b) vitesse de cisaillement inhomogène [5]

Si l'on écrit l'équation de la dynamique, relativement à l'élément de volume compris en r et $r+dz$, z et $z+dz$, on obtient, on néglige les forces d'inertie : $\tau(r, z + dz) = \tau(r, z)$

Soit encore : $\frac{\partial \tau}{\partial z} = 0$

La contrainte ne dépend pas de z ; il en est de même pour $\dot{\gamma}$, si bien qu'on peut écrire :

$$\dot{\gamma}(r,t) = r \frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{r}{L} \omega_0 \quad \text{I.31}$$

Chapitre II

Polymères et résine polyester

II.1. INTRODUCTION

Un polymère peut être défini comme, une macromolécule organique ou inorganique, naturelle ou synthétique, constituée de l'enchaînement répété d'un ou de plusieurs types de motifs élémentaires, appelé monomère, dont la masse et la longueur sont bien déterminées.

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère – solvant, et des interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration critique. Les résines et les polymères en générale sont bien décrits dans la littérature, notamment en termes de comportement rhéologique. Nous allons voir quelque notion sur les polymères.

II.1.1 Monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides. [6] [7]

II.2. POLYMÉRISATION

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation $n+1$.

Une réaction de polyaddition sans libération de sous-produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle. [10]

II.2.1 REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA POLYMÉRISATION

La chimie macromoléculaire peut se représenter de façon stylisée et schématique sous la forme d'un jeu de construction en deux ou trois dimensions où les macromolécules en présence sont représentées sous la forme de billes reliées les unes aux autres. Chacune des billes peut être liée à deux ou quatre autres, suivant sa constitution. Celles-ci possèdent des propriétés physico-chimiques intrinsèques pouvant également être schématisées. La bille peut être simple ou plus complexe en fonction de ses propriétés propres. Des groupements chimiques fonctionnels peuvent être représentés par de petits bras attachés sur la bille monomère et leur fonction spécifique peut être, elle aussi, représentée.

Par exemple, un groupement fonctionnel acide sera représenté par un bras portant un signe négatif (-) à son extrémité.

La liaison covalente fonctionnelle du monomère est elle aussi schématisée dans la bille du monomère. Sur la figure 1 où est représenté l'acide acrylique, la bille représente le squelette carboné, le bras représente le

groupe fonctionnel acide carboxylique (-COOH) capable d'être ionisé en présence d'eau. La double liaison réactive est représentée par le symbole = dans la bille.

D'autres monomères plus complexes peuvent être représentés de la même façon. La chimie macromoléculaire des polymères en odontologie cosmétique fait appel à la polymérisation en chaîne et plus particulièrement à la polymérisation radicalaire où la croissance du polymère a lieu par addition des molécules de monomère en fin de chaîne.

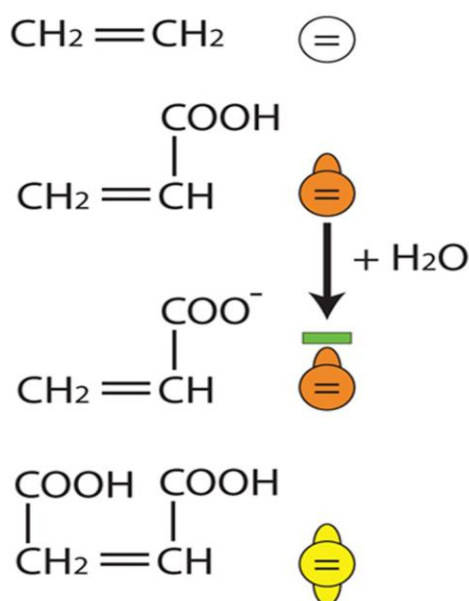


Figure II.1: Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune).[10]

II.2.2 POLYMERISATION RADICALE

Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière.

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec le monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère.

L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère. La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire. La polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique est représentée sur la figure II.2.

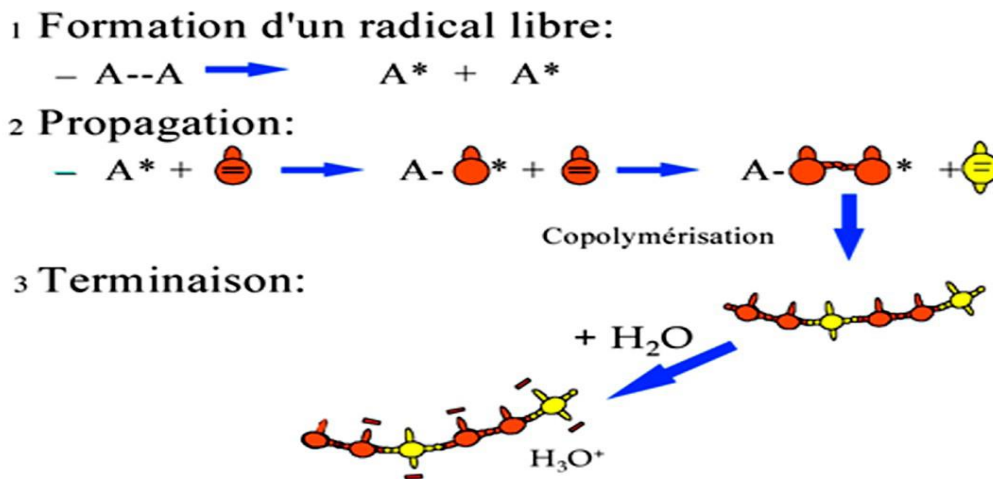


Figure II.2 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).[10]

Chaque monomère excité se lie, grâce à l'ouverture de sa double liaison, à un monomère adjacent qui peut être de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, aboutissant à la formation d'un copolymère.

II.2.3 DEGRÉ DE POLYMÉRISATION ET MASSE MOLÉCULAIRE

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

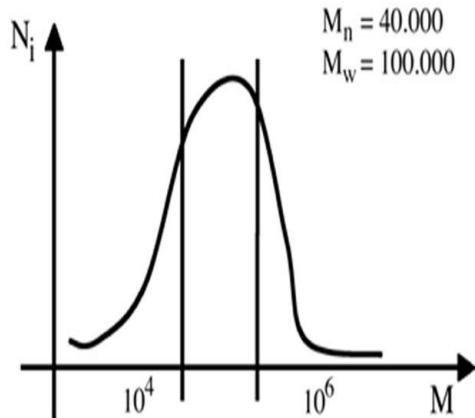
Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.[10]



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Figure III.3 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé

(N_i est le nombre de chaînes et M la masse moléculaire)

Lorsque M_n est égale à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation. Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents.

II.3. STRUCTURE DES POLYMÈRES

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

II.3.1. POLYMÈRES LINÉAIRES

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure II.4 donne différents exemples de polymères linéaires.[10]

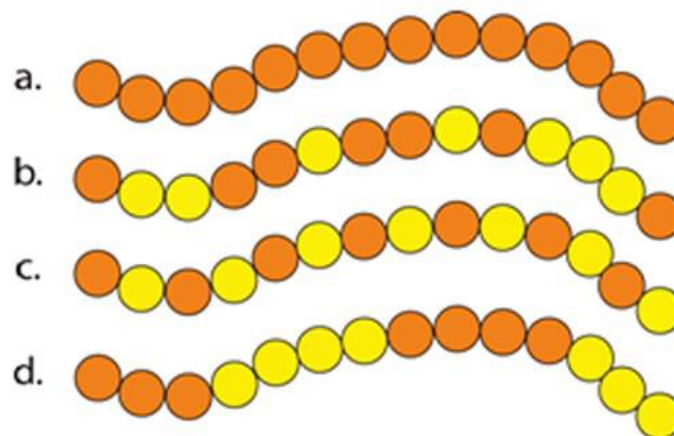


Figure II.4 : polymères linéaires

(a. : homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. : copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

II.3.2. POLYMÈRES RAMIFIÉS

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.[10]

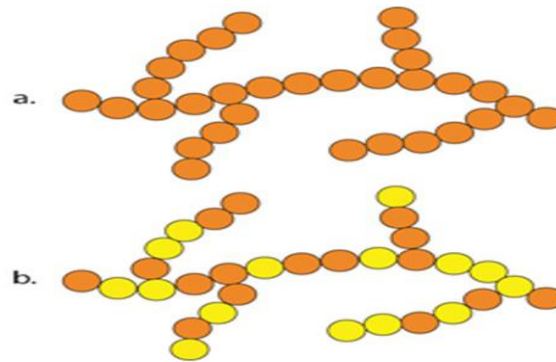


Figure II.5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

II.3.3. POLYMÈRES RÉTICULÉS

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.[10]

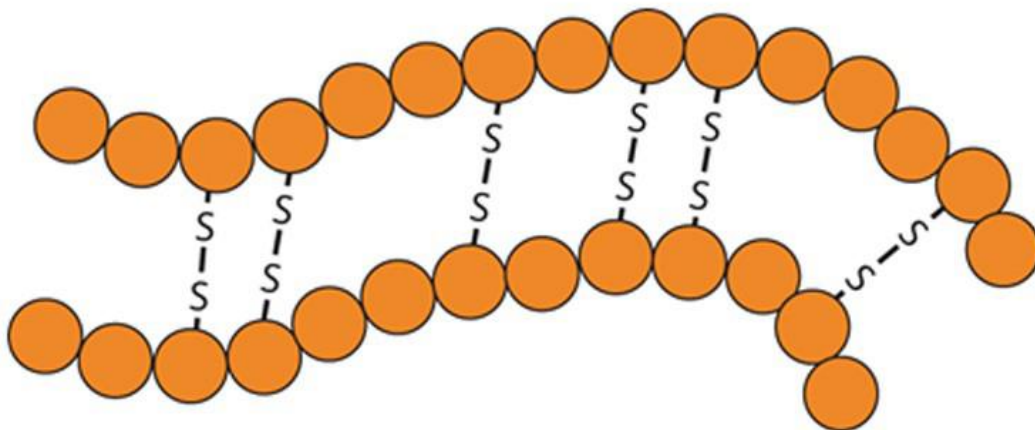


Figure II.6 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

III.3.4. POLYMÈRES AMORPHES ET POLYMÈRES CRISTALLISÉS

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.[10]

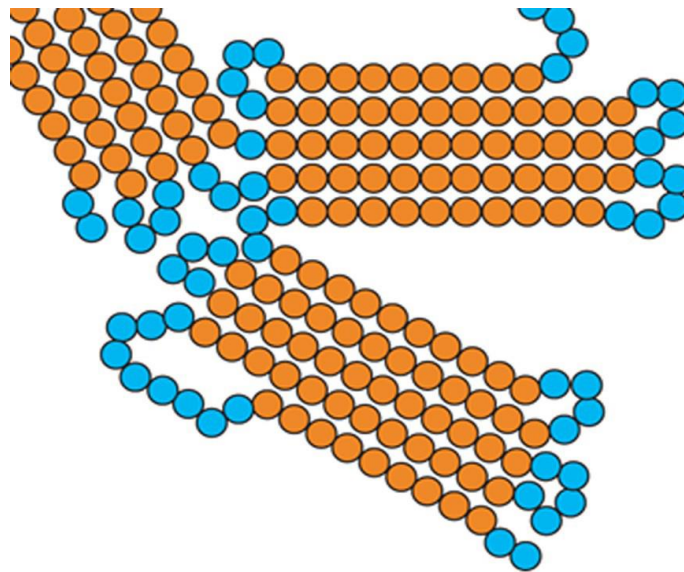


Figure II.7 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

II.4. STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés mais également un comportement visco-élastique.

Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qui est soit naturelle, soit synthétique.

Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non, réticulé ou non déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques. Le paradoxe des macromolécules est que des chaînes très différentes par leur composition chimique peuvent avoir des propriétés physiques analogues. Certains polyesters ou silicones présentent des propriétés viscoélastiques analogues à certains hydrocarbures insaturés. À l'inverse, des polymères à chaînes chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques totalement différentes. Un même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe en fonction de la température et de l'arrangement macromoléculaire.[10]

II.4.1 POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES, THERMODURCISSABLES

Dans le cadre des résines constituées de macromolécules pour réaliser des matières plastiques, deux types de comportement très différents sont décrits en fonction de la nature et de la structure des polymères les constituant :

- Une résine thermoplastique est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique ».
- Une résine thermodurcissable est constituée de chaînes linéaires réticulées entre-elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.[10]

II.4.2 CAS PARTICULIER DE LA FAMILLE DES RÉSINES ACRYLIQUES

L'utilisation de monomères monofonctionnels comme l'acide acrylique (Figure II.8) permet une croissance de chaîne dans deux directions de l'espace. Le polymère final est de type linéaire, soluble et fusible. Ses fonctions hydrophiles carboxyliques vont s'ioniser en milieu aqueux. En odontologie, ces polymères sont synthétisés et mis en solution aqueuse par le fabricant avant utilisation par le praticien dans le cas des ciments verres ionomères (CVI).

Si, à la place d'un acide acrylique ou maléique, est utilisé du méthacrylate de méthyle qui présente une structure chimique équivalente mais sans groupement acide carboxylique, les chaînes macromoléculaires linéaires obtenues sont hydrophobes. Le polyméthacrylate de méthyle n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement pour les bases de prothèses adjacentes. Historiquement les résines acryliques furent les premières résines à être employées pour l'obturation de cavités avant l'utilisation des composites dentaires. C'est pourquoi nous étudierons ces résines pour pouvoir les comparer avec les résines qui les ont remplacées en odontologie restauratrice.

Il existe trois molécules de base pour obtenir des résines acryliques par polymérisation du monomère acrylique, en ouvrant les doubles liaisons $C=C$. [10]

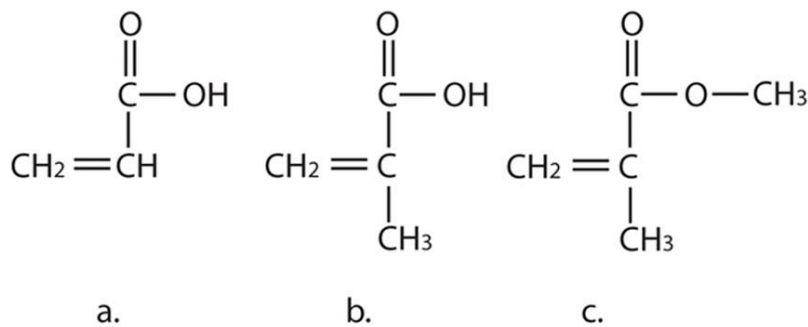


Figure II.8 : acide acrylique (a), acide méthacrylique (b) et méthacrylate de méthyle (c)

Si l'on utilise du méthacrylate de méthyle, grâce à la chaleur et à un catalyseur qui ouvre les doubles liaisons C=C, on obtient après polymérisation du polyméthacrylate de méthyle. Ce sont des réactions de type radicalaire.

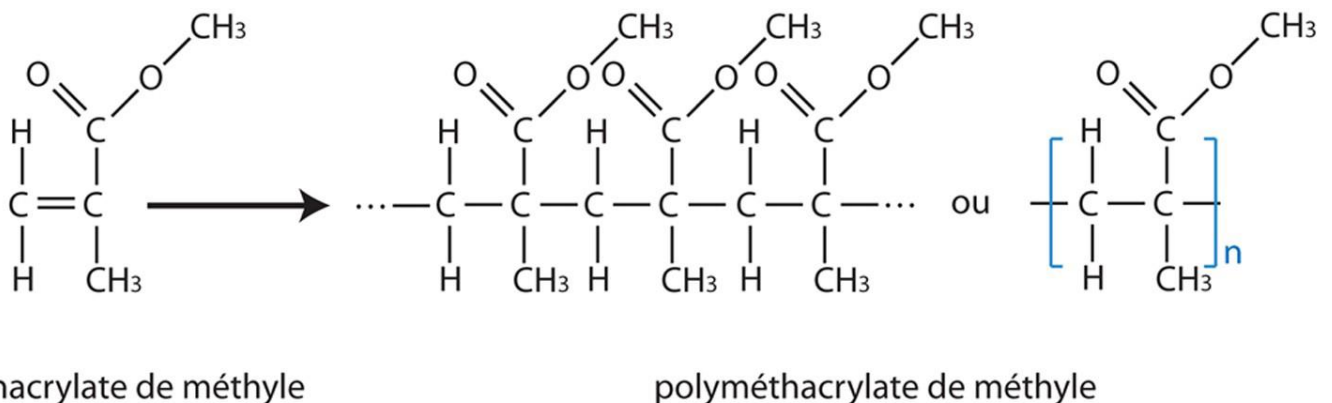


Figure II.9 : polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

C'est une résine qui appartient à la classe des résines thermoplastiques dont le ramollissement ou température de transition vitreuse T_g est à 105°C. Sous cette température, le PMMA est rigide et se comporte comme un verre organique. Au-dessus de 125°C, le polymère devient souple et capable de se déformer.

Ce polymère présente certaines propriétés intéressantes :

- très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant,

- propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre, transparence, limpidité, brillance) : Indice optique de 1,49,
- excellente résistance aux agents atmosphériques,
- excellente tenue à la corrosion,
- légèreté : densité de 1,19 g/cm³ (beaucoup plus léger que le verre).
- La contraction volumique lors de la polymérisation peut atteindre 21 %.
- Dureté Knoop de 18 à 20
- Résistance à la traction de 60 Mpa avec un module de Young de 2,4 Gpa

Pour modifier les propriétés de ces résines, des monomères bi-fonctionnels de type éthylène diméthacrylate sont ajoutés aux monomères de méthacrylate de méthyle, mono-fonctionnel. Ces monomères bi-fonctionnels présentent deux doubles liaisons C=C, ainsi quatre liaisons covalentes par monomères de ce type deviennent possibles. Ce monomère va permettre des pontages entre chaînes et donc une réticulation des chaînes macromoléculaires.

En odontologie, pour réaliser les bases des prothèses amovibles, les produits sont présentés d'une part sous forme d'une poudre contenant le polymère, les pigments roses, le catalyseur, et d'autre part d'un liquide contenant le monomère et une quinone qui inhibe la réaction. Le polymère est dissous dans son monomère pour le mettre dans un moule de la base de la base d'une prothèse amovible avant chauffage.

Ces résines peuvent également être utilisées pour réaliser des couronnes et des bridges provisoires. Dans ce cas, les pigments rappellent la couleur de la dent. Un accélérateur est ajouté au liquide pour accélérer la cinétique de la polymérisation à température ambiante dès le mélange et la rendre ainsi compatible avec une utilisation clinique. Ces résines ont été abandonnées pour les obturations plastiques à cause principalement de leur important coefficient de dilatation thermique, de leur important retrait de polymérisation et de leur rigidité trop faible. Elles sont remplacées par les composites avec une matrice polymère fortement modifiée et présence de charges minérales ou organo-minérales. Ces matériaux sont également développés dans le chapitre « les résines composites ».

Dans le cas des composites, le praticien va initialiser la réaction de polymérisation *in situ* en stimulant des photo-amorceurs avec une lampe à lumière blanche. Le monomère le plus utilisé en odontologie cosmétique est le monomère de Bowen qui est, comme tous les monomères actuellement utilisés pour les composites, un monomère R-diméthacrylé.

Cette molécule présente une structure à plusieurs niveaux, rendant sa représentation schématique plus complexe. Les extrémités de la molécule sont constituées d'un ester de l'acide méthacrylique. Ce groupement fonctionnel, en jaune sur la figure II.10, possède la double liaison réactive pour la polymérisation.[10]

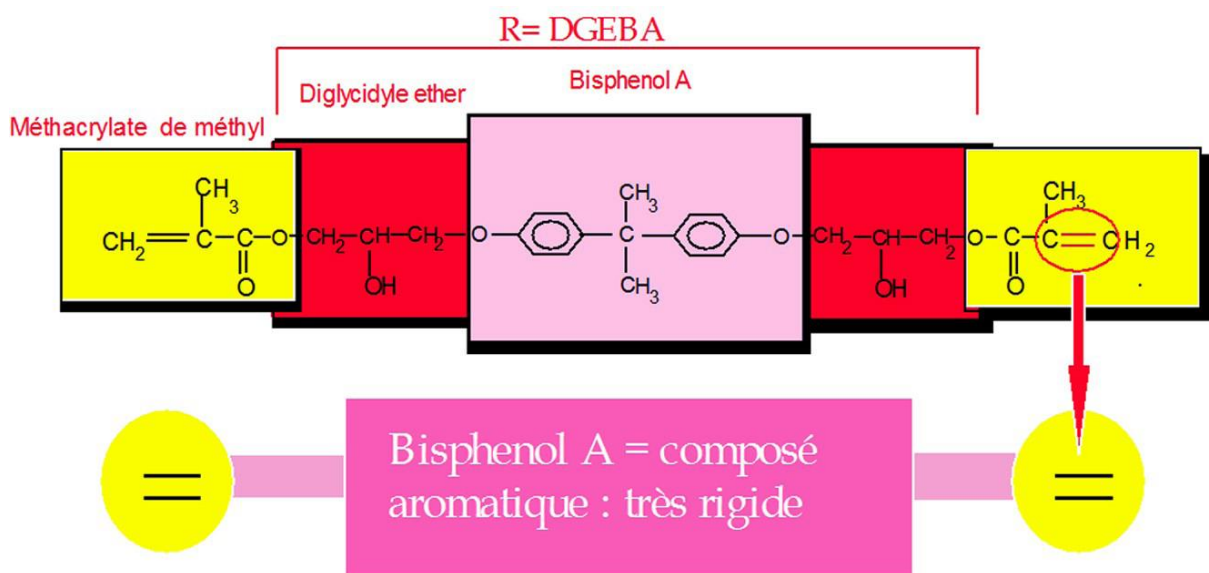


Figure II.10: Représentation schématique du monomère de Bowen

Tous les monomères des composites possèdent deux groupements fonctionnels méthacrylates de ce type. Le centre de ce monomère est constitué du DGEBA (diglycidyle éther du bisphénol A) représenté schématiquement par un rectangle (figure II.10). Les deux noyaux aromatiques confèrent une grande rigidité à cette molécule.

Tous les monomères utilisés pour les composites en Odontologie peuvent être représentés sous cette forme.

Quelques monomères sont représentés sur la figure II.11 Leur représentation schématique peut rendre compte d'une partie de leurs propriétés : Le Bis GMA est un monomère difonctionnel, ayant une structure est rigide.

Le n-éthylène diméthacrylate (N-EDMA) est difonctionnel et présente un noyau central linéaire aliphatique lui conférant une certaine souplesse. L'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) est

monofonctionnel. Il présente un pôle hydrophobe méthacrylique, (bille jaune), et un pôle hydrophile -OH (bille verte). Il est très utilisé pour les formulations de « résines » en contact avec des molécules d'eau.

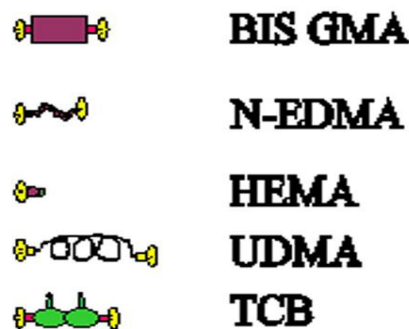


Figure II.11 : Représentation schématique de différents monomères

L'Uréthane diméthacrylate (UDMA) présente un noyau uréthane de type « élastomère » lui conférant une certaine élasticité représentée ici sous la forme d'un ressort.

Le monomère TCB utilisé dans le Dyract est di et bifonctionnel possédant deux groupements méthacrylates et deux groupements acides carboxyliques ionisables.

Après polymérisation, les monomères liés les uns aux autres seront représentés par des colliers de billes plus ou moins complexes, en fonction du mode de fonctionnement du monomère utilisé.

Les composites dentaires sont formés de deux constituants principaux, une matrice polymère et une charge. Pour former le polymère, des adjuvants dont des photoactivateurs sont incorporés. Le matériau fourni par le fabricant est avant son utilisation par le praticien, un mélange de charges d'adjuvants et de monomères. Ces monomères sont formés d'un squelette carboné avec à leurs deux extrémités une double liaison vinylique réactive (Figure 4, 5) présente dans les deux extrémités méthacrylates. Il n'y a pas d'eau dans la formulation des composites.

Tous ces monomères diméthacrylés sont suffisamment gros pour limiter leur diffusion dans les tubuli dentinaires, contrairement au méthacrylate. Cet encombrement stérique important va diminuer la rétraction de prise due à la formation des liaisons covalentes lors de la polymérisation. Chaque monomère possède des propriétés induites par la chaîne carbonée centrale qui le constitue (figure II.5). Les différents

types de monomères diméthacrylés peuvent réagir entre eux lors de la polymérisation radicalaire. Chaque fabricant de composite possède sa propre formulation ce qui lui confère des propriétés propres.

La polymérisation radicalaire des composites, schématisée par la figure II.12, est activée, le plus souvent, par des photoamorceurs qui vont créer des radicaux libres dès qu'une longueur d'onde lumineuse adéquat, d'une intensité suffisante pénètre le matériau.

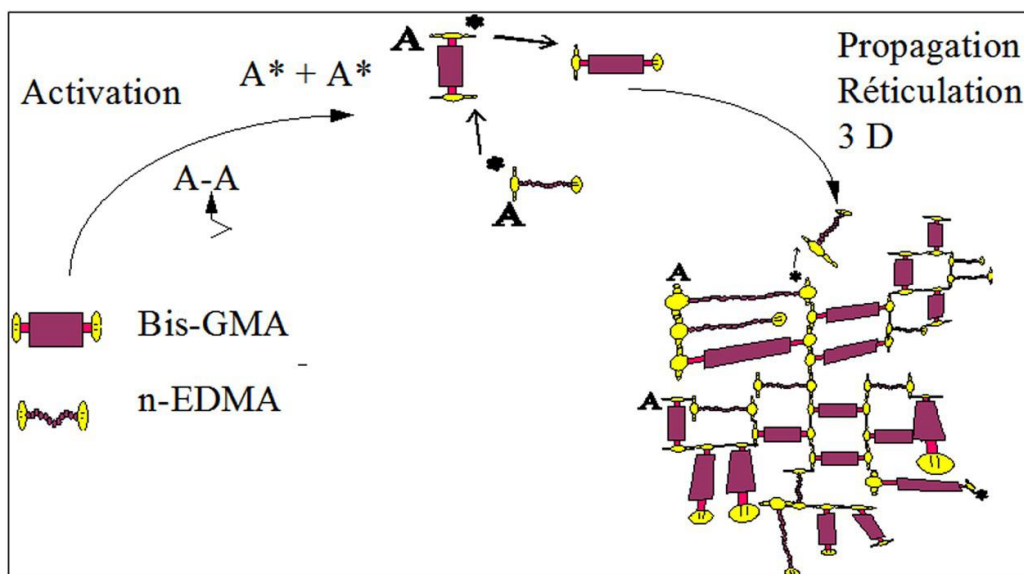


Figure II.12 : Schéma de la polymérisation de la matrice polymère d'un composite

Cette réaction amorcée par la lumière se propage très rapidement à tous les monomères et polymères en croissance. C'est la propagation. La polymérisation, par des phénomènes de terminaisons multiples et complexes, va se terminer. Le praticien aura réalisé une polymérisation radicalaire dans la bouche de son patient, avec pour résultat final, un matériau composite dur. Cette polymérisation peut être incomplète si le rayonnement lumineux ne pénètre pas tout le composite, et si sa longueur d'onde, son temps d'application ou son intensité ne sont pas suffisants. La structure de l'édifice polymère ne sera pas identique de la surface vers la profondeur du matériau, avec des risques toxiques pour la pulpe si de petites molécules diffusent. Toutes les doubles liaisons vinyliques ne peuvent réagir (figure 12, =). Un certain taux d'insaturation persiste avec des groupements méthacrylates pendants. Ce taux d'insaturation

n'est pas homogène dans le matériau. Ce taux d'insaturation est responsable de modification du matériau au cours du temps.

Nous pouvons remarquer la structure dense du composite après polymérisation dans les trois directions de l'espace (figure 12) ne permettant que peu de possibilités de mouvements aux molécules. Nous obtenons un matériau insoluble et infusible possédant, de par sa structure covalente réticulée, de très bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques après réaction complète. Les propriétés finales de la matrice polymère sont liées au taux de réticulation lui-même lié à l'opérateur, aux conditions de travail, et à la constitution des monomères. Des segments de la macromolécule pourront en effet être rigides avec du BisGMA, souples avec du triéthylène diméthacrylate, élastique avec de l'UDMA.

, comme l'HEMA, seront utilisés sur la surface humide de la dentine dans les « primaires » des adhésifs Certains monomères seront plus utilisés dans le polymère de liaison lors du collage en raison de leur plus grande souplesse. D'autres, par leur caractère hydrophile. Les propriétés finales des polymères réticulés auront des conséquences sur la durabilité de la reconstitution et de la dent.

La création de nombreuses liaisons covalentes réduit les espaces intermoléculaires. Cette structure dense sans solvant abouti à une diminution notable du volume global du matériau, ou « contraction de prise », nuisible à la pérennité de la reconstitution sans collage efficace.

Actuellement, ce sont toujours les composites, bien utilisés, qui possèdent les meilleures propriétés, mais leur absence de collage naturel aux structures dentaires et leur incompatibilité avec l'eau complique leur protocole d'utilisation.[10]

II.5.Les Résines

Notre travail consiste à étudier le comportement rhéologique d'une résine polyester en ajoutant du talc. Dans ce qui suit nous allons avoir un petit aperçu sur les résines polyester insaturées

II.5.1.Introduction :

Il existe de nombreuses résines qui sont utilisées pour la fabrication des matériaux composite. Elles sont souvent appelées matrice ou liant. Les résines synthétiques assurent les liaisons entre les renforts. Elles donnent l'alliance entre les différents composants du renfort en lui conférant la résistance en compression, la résistance aux produits chimiques.

Pour des raisons d'optimisation et du prix surtout, on peut améliorer certaines propriétés mécaniques par la conception des résines chargées. Suivant l'emploi on cite :

- Des résines formo-phénolique (PF),
- Amino-plaste (UF, MF, MP),
- Furanique (FUR),
- Silicones (SI),
- Polyester-insaturées (UP)
- Vignylsters (VES),
- Epoxydes (EP),
- Plyinides (PI),
- Polystyrylpridines (PSP),
- Polybenzimidazoles (PBI),
- Poléther-éthèreécétone (PEEK),
- Polyphénylsulfone.

La production industrielle des résines polyester insaturées se développe à partir des années 1950 lorsqu'il fut découvert que ces résines, une fois renforcées par des fibres de verre, conduisent à des composites légers présentant de bonnes propriétés mécaniques. De nos jours, ces résines sont utilisées à travers différents procédés pour la fabrication d'articles divers renforcés par des fibres de verre (matériaux pour le BTP, citernes, réservoirs, coques de bateaux, carrosseries de véhicules... mis en œuvre par moulage au contact, enroulement filamentaire, ...), mais aussi non renforcés (liants dans le béton, gelcoats...). La résine polyester est un polymère thermodurcissable.

II.5.2. Définition de la résine

Les résines servant de liant de renforcement métallique, minéral ou organique sont dites macromolécules synthétique thermodurcissables.

Ces sont des enchainements de molécules organique élémentaires appelées monomères. Pour constituer un réseau tridimensionnel rigide appelé polymère.

La résine est livrée liquide sous forme de pré-polymère non réticulé en suspension dans un solvant qui empêche le pontage entre les macromolécules pré polymérisées.



Figure II.13 : molécule pré-polymère

Sous l'action de la chaleur ou d'un durcisseur, des liaisons fortes de covalence se développent entre toutes les chaînes de pré-polymères qui deviennent définitivement un polymère réticulé à trois dimensions.

La structure est désordonnée et amorphe, mais résistante et insoluble.[9]

II.5.3. résine polyester insaturé(UP)

Les résines polyester insaturées sont constituées d'un pré polymère polyester insaturé dissous dans un solvant réactif, le styrène. Le polyester insaturé est l'agent réticulant. Le nombre d'insaturations vinyliques par molécule de polyester varie en fonction de la composition et de la masse molaire de ce dernier, l'ordre de grandeur étant d'une dizaine d'insaturations. Le styrène procure à la résine une réactivité élevée (cinétique de polymérisation rapide en cas de décomposition rapide de l'amorceur), ainsi qu'une fluidité suffisante pour permettre son écoulement à température ambiante. Ce sont des résines thermodurcissables les plus utilisées et les moins chères environ 95% des composites thermo-durcis utilisent ce type de résine.[9]

II.5.4 structure chimique du polyester insaturé

Le pré polymère polyester insaturé est synthétisé par polycondensation en masse à température élevée d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs diacides ou anhydrides d'acide. L'anhydride maléique étant couramment utilisé, l'exemple de la réaction d'un glycol sur ce dernier est fourni en (Figure 2.3). Cette réaction de poly estérification peut être décomposée en deux étapes : la formation d'un mono ester par addition du glycol sur l'anhydride et la polycondensation du mono ester. La vapeur d'eau produite est évacuée du milieu réactionnel, afin de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la polycondensation. Cependant, la structure chimique du pré polymère polyester insaturé, présentée de façon simplifiée en (Figure II.13), est en réalité relativement complexe en raison de nombreuses réactions secondaires. Des réactions d'isomérisation, d'Ordel, de transestérification et de déshydratation du glycol ont été rapportées. La réaction d'isomérisation a lieu au cours de la réaction de formation du mono ester.

Cette réaction secondaire est très importante car le groupe fumarate formé (isomère trans) est beaucoup plus réactif que le groupe maléate (isomère cis) au cours de la réticulation de la résine .

La réaction d'Ordelt est une réaction de saturation des doubles liaisons C=C par un groupe glycol, qui a lieu principalement au cours de la réaction d'isomérisation du monoester. Les groupes glycol ayant saturé une double liaison C=C peuvent réagir au cours de la polycondensation avec les fonctions acide, ce qui peut conduire à des structures ramifiées très complexes. D'après Yang, le prépolymère final compte la plupart du temps uniquement de courtes ramifications, la majorité étant constituée de simples groupes glycol et le reste de triades glycolacide-glycol. Les branchements sont donc généralement terminés par une fonction alcool, la chaîne principale pouvant être terminée par une fonction alcool ou acide carboxylique.[9]

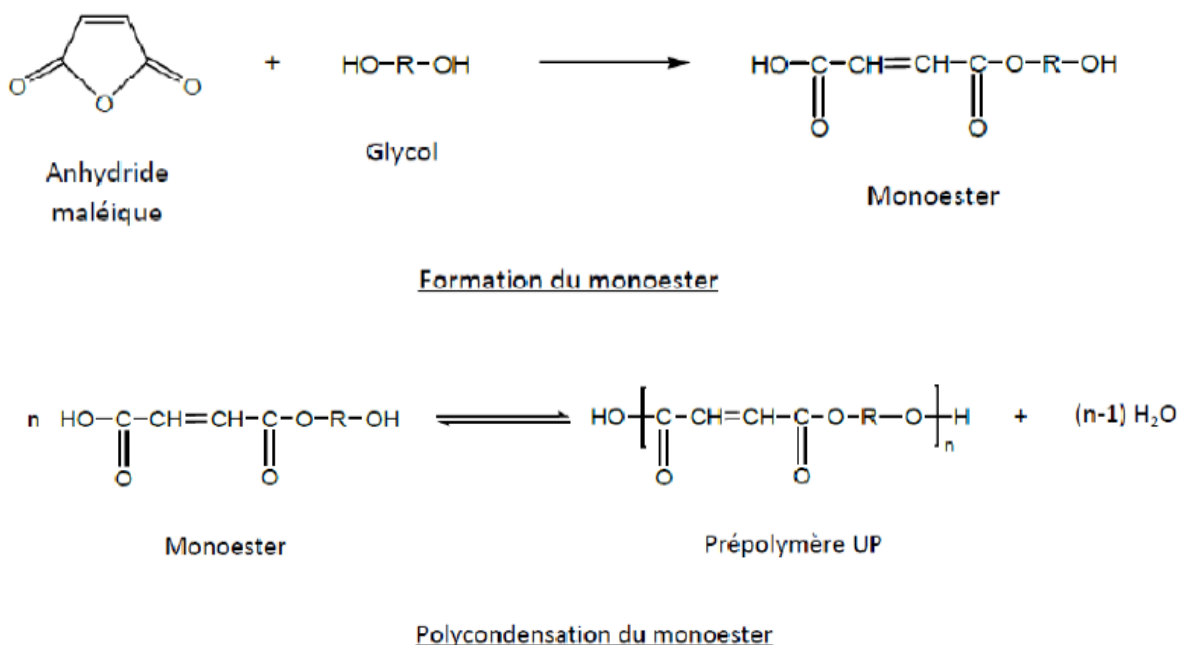


Figure II.14 : réaction de formation de la résine pré polymère UP

II.5.5 Résine polyester étudiée

Dans notre travail, nous nous intéressons à une résine bien spécifique qui est la résine polyester silmar249 BB de couleur bleu utilisée surtout pour la réparation rapide de dégâts ou fuites sur les pièces en stratifié dans les bateaux. La partie réparée doit être recouverte de mastic de finition afin d'obtenir une surface non collante. Convient tout à fait pour les réparations d'urgence Il est fourni en kit contenant 1kg de résine a durcissement rapide. On peut utiliser deux types de durcisseurs soit le BPO: peroxyde benzoyle



Figure II.14 résine Slimar 249 BB

- La vie en pot de la résine est d'env. 7 minutes à +20°C.
- Température de mise en œuvre : + 10°C au minimum.
- La durée de stockage en pot fermé est d'environ 6 mois à +20°C.

II.5.6. Avantage et inconvénient des résines polyesters

Quelques avantages et inconvénients sont énumérés dans le tableau suivant:

inconvénients

- Durée de vie limitée des mélanges (7 minutes dans notre cas).
- Dégagement des vapeurs de styrène et composés chimiques toxiques.
- Difficulté lors du dosage des pâtes.

Avantages

- Faible coût de revient.
- Aisance lors de l'utilisation.
- Forte résistance mécanique et Chimique.

II.6. CONCLUSION

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermoplastiques insolubles et infusibles.

C'est la connaissance des mécanismes de « prise » et de la chimie des polymères des matériaux polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat.

Chapitre III

Les matériaux composites

III.1. Introduction

Un matériau composite est un matériau composé de plusieurs matériaux de nature ou d'origine différente et dont les caractéristiques sont supérieures à celles des matériaux entrant dans sa composition. La condition fondamentale pour que cette définition soit valide, est que la cohésion de l'ensemble de l'ensemble soit assurée par des liaisons mécaniques physiques ou chimiques. La plupart du temps ces matériaux sont constitués d'une matrice et d'un renfort (ex. de composites naturels : le bois et l'os). En odontologie, on appelle RESINE COMPOSITE un matériau constitué d'une matrice organique résineuse et d'un renfort constitué de charges. La cohésion entre ces deux matériaux est assurée par un agent de couplage un silane (Figure III.1).

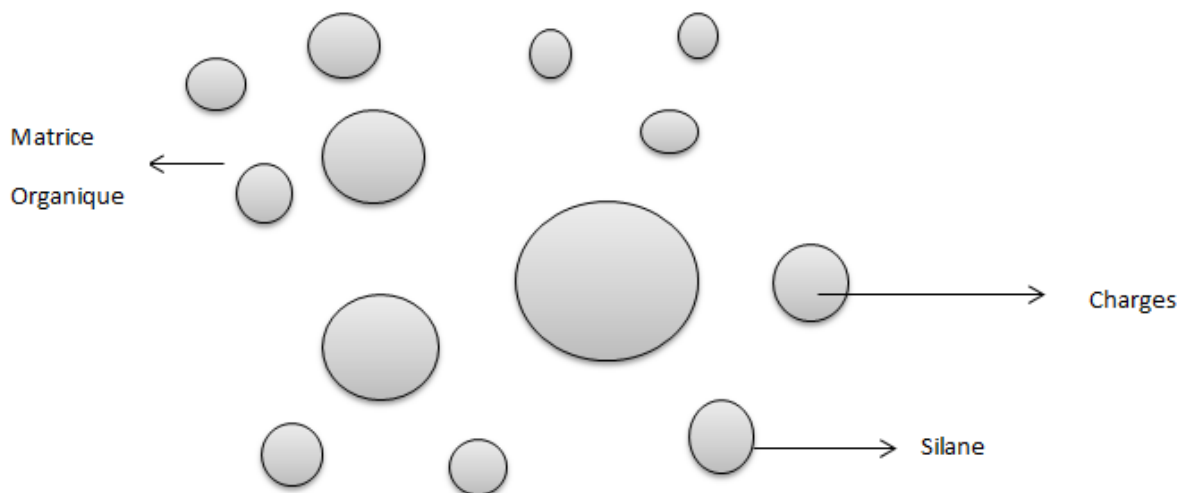


Figure III.1 : représentation schématique d'une résine composite

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées renforts et matrice. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases. Les renforts se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts.

Chapitre III les matériaux composite

La matrice assure quant à elle :

- La cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques ;
- L'arrangement d fibres ;
- Leur orientation ;
- Protection du renfort.

Ces fonctions permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure. Nous étudions plus particulièrement les matériaux composites à renfort fibre longue continue utilisées dans l'industrie nautique, automobile, aéronautique et spatiale. Les pièces structurales sont réalisées par empilement de nappes en optimisant les directions des renforts en fonction des charges qu'elles doivent subir. La nature de la résine ou du renfort choisie en fonction de l'application finale visée. Nous présentons les différents types de matrices et renforts classiquement employés dans l'industrie. Les propriétés mécaniques de l'interface entre fibre et matrices sont très importantes dans la réalisation d'une structure composite. En effet, il ne doit y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases de la structure pour obtenir de bonnes caractéristiques mécanique élastiques [11]

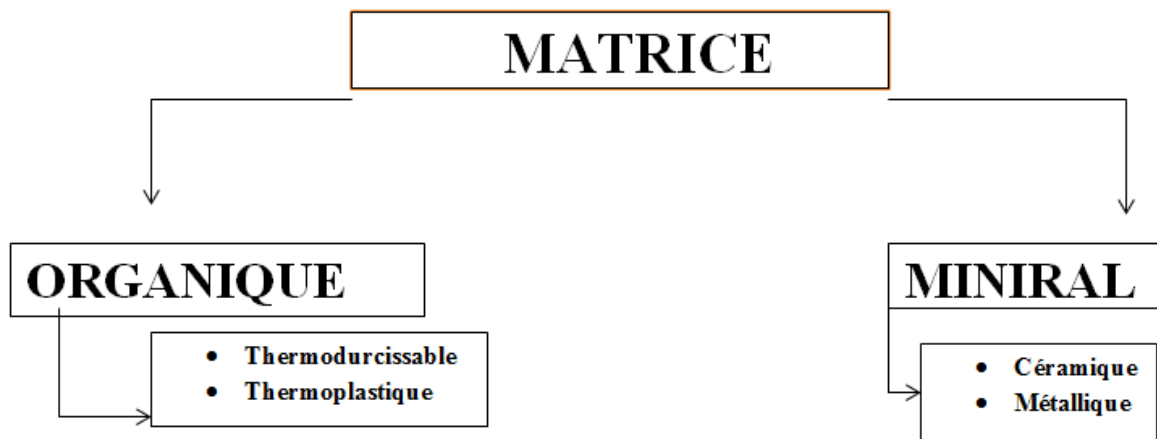


Figure III.2- Types de matrice

III.2. Les renforts

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibre se présentent sous les formes suivantes :

- Linéique (fils, mèches),
- Tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

Classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure III.3

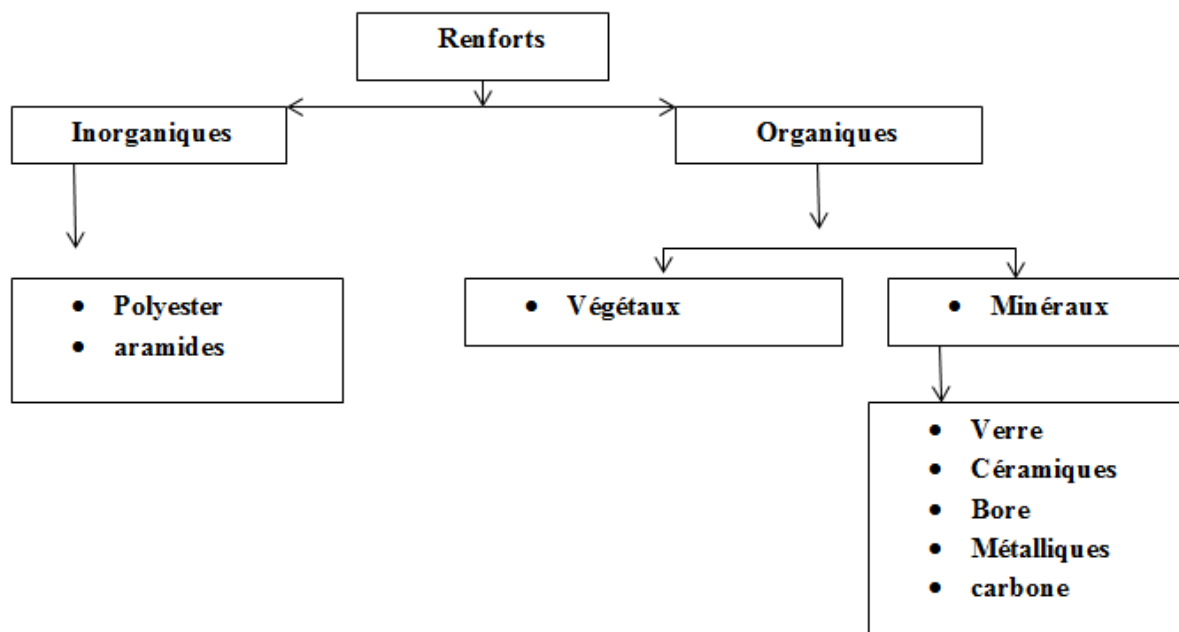


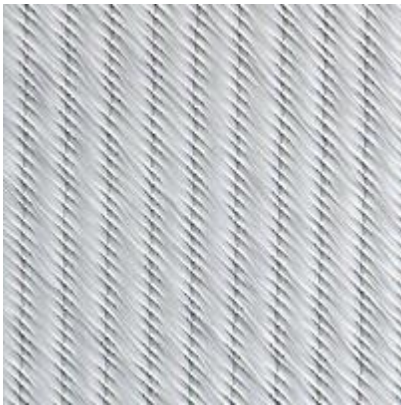
Figure III.3-Types de renfort

Chapitre III les matériaux composite

III.1.2. Fibre de verre

Elles constituent le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elle est obtenue à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore). On distingue trois types de fibres :[12]

- E : pour les composites de grande diffusion et les applications courantes ;
- R : pour les composites hautes performances ;
- D : pour la fabrication de circuits imprimés (propriétés diélectriques)



III.1.3. Fibre de carbone

C'est la fibre la plus utilisées dans les applications hautes performances. Elle est obtenue par carbonisation de la fibre de PAN (Polyacrylonitrile). Selon la température de combustion, on distingue deux types de fibres :

- fibres haute résistance (HR) : pour une combustion de 1000 à 1500 °C ;
- fibres haut module (HM) : pour une température de combustion de 1800 à 2000 °C.[12]



Chapitre III les matériaux composite

III.1.4. Fibre d'aramide

Les fibres aramides ont des propriétés mécanique élevées en traction comme les carbones mais leurs résistance à la compression est faible. La faible tenue mécanique en compression est généralement attribuée à une mauvaise adhérence des fibres à la matrice dans le matériau composite. Pour y remédier, des enzymages des fibres peuvent être utilisé. L'utilisation de composites à fibres hybrides permet également de remédier aux faiblesses des composites à fibres aramides. Des renforts hybrides de type verre-kevlar ou carbone-kevlar sont largement utilisés dans le domaine des loisirs (ski, raquette de tennis). Quelques exemple de fibres aramides : kevlar (Dupont de Nemours, USA), TWARON (Akzo, Allemagne-Hollande), TECHNORA (Teijin, Japon).[12]



III.1.5. Fibres céramique

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres sont rencontrées dans des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avion. Quelques exemples de fibres céramiques :

- fibres de carbure de silicium
- fibres de bore
- fibre de bore carbure de silicium [12]

Chapitre III les matériaux composite

III.1.5.1. Fibre de bore

Fibres de haut module et insensibles à l'oxydation à hautes températures, elles sont obtenues par dépôt en phase gazeuse sur un substrat en tungstène.[12]

III.1.5.2 Fibre de silice (ou de quartz)

Elles sont produites comme le verre, par fusion, et sont essentiellement utilisées pour leur haute tenue chimique et thermique dans les tuyères pour moteur de fusée.[12]

III.1.6. Fibres de polyéthylène de haut module

Elles présentent une très bonne résistance à la traction mais une mauvaise mouillabilité. Pour des structures peu sollicitées, on peut encore utiliser des fibres synthétiques courantes de polyamide ou polyester.[12]

III.1.7. Caractéristiques moyennes des fibres et renforts

| Renforts | Diamètre du filament (µm) | Masse volumique (kg.m ⁻³) | Module d'élasticité longitudinal (Mpa) | Module de cisaillement (Mpa) | Coefficient de Poisson | Contrainte de rupture (traction) MPa | Allongement à rupture % | Coefficient de dilatation thermique °C ⁻¹ |
|--------------------|---------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------|------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--|
| | d | ρ | E | G | ν | s _r | A | α |
| Verre E | 16 | 2 600 | 74 000 | 30 000 | 0.25 | 2 500 | 3.5 | 0.5*10 ⁻⁵ |
| Verre R | 10 | 2 500 | 86 000 | | 0.2 | 3 200 | 4 | 0.3*10 ⁻⁵ |
| Carbone HM | 6.5 | 1 800 | 390 000 | 20 000 | 0.35 | 2 500 | 0.6 | 0.08*10 ⁻⁵ |
| Carbone HR | 7 | 1 750 | 230 000 | 50 000 | 0.3 | 3 200 | 1.3 | 0.02*10 ⁻⁵ |
| Kevlar 49 | 12 | 1 450 | 130 000 | 12 000 | 0.4 | 2 900 | 2.3 | -0.2*10 ⁻⁵ |
| Bore | 100 | 2 600 | 400 000 | | | 3 400 | 0.8 | 0.4*10 ⁻⁵ |
| Silicate d'alumine | 10 | 2 600 | 200 000 | | | 3 000 | 1.5 | |
| Polyéthylène | | 960 | 100 000 | | | 3 000 | | |

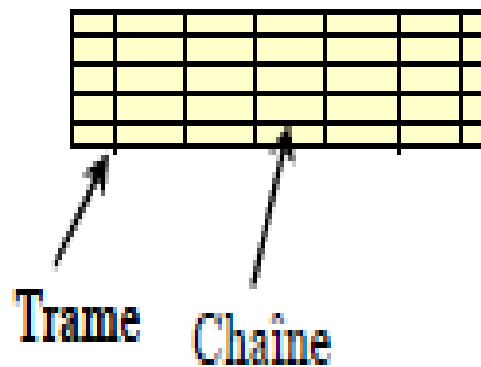
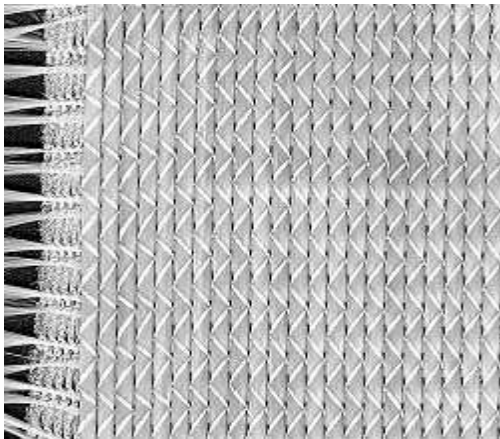
Tableau III.1 caractéristique moyennes des fibres et renforts [12]

III.1.8. Architecture des renforts

Les structures composites sont anisotropes. La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement. Il est donc impératif de jouer sur la texture et la géométrie des renforts pour créer une architecture adaptée.

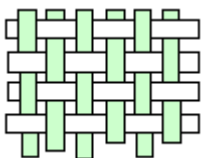
Il existe différentes géométries et textures de renforts :

- **Les unidirectionnels (UD) :** Dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère. Taux de déséquilibre très grand.[12]



Les tissus se composent de fils de chaîne et de trame perpendiculaires entre eux. Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise.

- **Toile ou taffetas :**

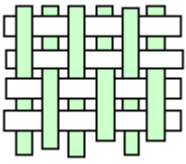


Chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame, et réciproquement.

Le tissu présente une bonne planéité et une relative rigidité, mais est peu déformable pour la mise en œuvre. Les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important et réduisent les propriétés mécaniques.

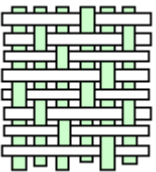
Chapitre III les matériaux composite

- **Serge :**



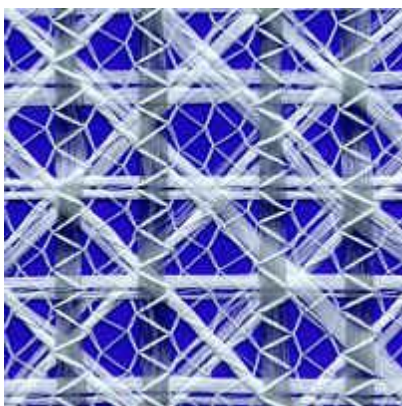
Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n) fils de trame et chaque fil de trame flotte au-dessus de (m) fils de chaîne. Armure de plus grande souplesse que le taffetas ayant une bonne densité de fils. Ci-contre, un sergé 2/2.

- **Satin :**



Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n-1) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté. Ces tissus sont assez souples et adaptés à la mise en forme de pièces à surfaces complexes. Ce type de tissus présente une forte masse spécifique

Comme un tissu est difficilement déformable sur une surface gauche, on réalise également pour des utilisations spécifiques de l'armure bi ou tridimensionnelle.

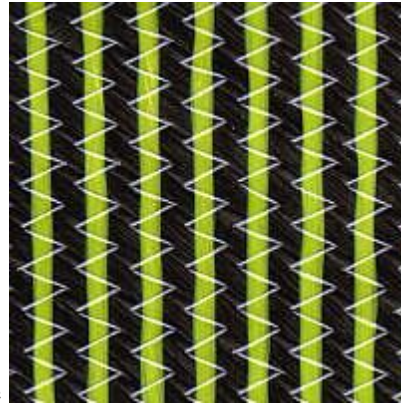


Tissu multiaxial



Tissu 3D ou tresse

Il est également possible de réaliser des structures de renforts hybrides en tissant des fibres de natures différentes ou, en superposant des tissus ou nappes de renforts de fibres différentes.



Tissu hybride carbone – aramide

III.1.9. Ensimage

Les renforts destinés à la fabrication des composites reçoivent un ensimage. L'ensimage est une dispersion aqueuse spécifique comportant un agent collant, un agent pontant et des antistatiques, permettant d'assurer différents rôles :

- compatibilité de la liaison fibre - matrice ;
- cohésion interfilamentaire (raideur du fil) pour qu'il soit manipulable ;
- protection contre l'abrasion générée par la mise en oeuvre (frottement contre pièces métalliques) ;
- élimination des charges électrostatiques dues aux frottements ;
- augmentation du mouillage de la fibre au cours de l'imprégnation

L'ensimage est spécifique pour une résine et un procédé donné.[12]

III.10. Les charge

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé. A l'inverse des matières thermoplastiques, les matières thermodurcissables ont toujours contenu des charges de nature et de formes variées, à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60 % en masse. Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

Chapitre III les matériaux composite

- Compatibilité avec la résine de base
- Mouillabilité
- Uniformité de qualité et de granulométrie
- Faible action abrasive
- Bas prix de revient [12]

III.10.1. Les charges organiques

- Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.
- Farines de bois
- Farines d'écorces de fruit et de noyaux
- Fibres végétales
- Pâtes de cellulose
- Amidons [12]

III.10.2. Les charges minérales

- Craies et carbonates [12]

La craie ou blanc de Champagne peut contenir jusqu'à 99 % de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. La taille moyenne de ses particules varie de 1 à 3 μm .

Le calcaire et le marbre contiennent 80 à 90 % de calcite et des quantités variables d'oxyde de magnésium et de silice. La taille des particules est comprise entre 0,5 et 30 μm .

Le carbonate de calcium-magnésium ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) est préparé à partir des minerais de dolomite. On l'utilise comme charge et aussi comme retardateur de flamme, ajouté à du trioxyde d'antimoine.

Le carbonate de calcium précipité est un mélange pratiquement pur à 99,00 % de calcite et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0,05 à 16 μm).

Il est surtout utilisé avec le PVC et dans les matières thermodurcissables (SMC, BMC) ainsi que les polyuréthanes (RIM) en raison de son caractère hydrophobe.

Chapitre III les matériaux composite

- Les silices

La silice (SiO_2), à l'état pur ou combinée avec des oxydes métalliques, est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules. Son incorporation dans la résine améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés, par exemple ceux en poly-méthacrylate de méthyle. On constate également l'augmentation de la température de transition vitreuse, du module d'Young et de la résistance en compression, ainsi que la réduction du gonflement dans les solvants.

- La wollastonite

Cette charge se présente sous différentes formes : aiguilles, granulés, fibres. Elle est surtout utilisée dans les polyamides, les ABS et les polysulfones, également en remplacement des fibres de verre dans les SMC et les BMC. Elle améliore en particulier la résistance au rayonnement ultraviolet et à l'hydrolyse. Elle est aussi employée dans les résines époxydes pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle ainsi que l'isolation thermique et électrique, et permet un contrôle du retrait au moulage.

- Les argiles et alumino-silicates

Ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la **silice** (42 à 70 %) et de l'**alumine** (14 à 45 %).

* Le kaolin contribue à une meilleure résistance chimique et électrique, et diminue l'absorption d'eau. On peut l'ajouter à des taux atteignant 60 % dans les compositions à base d'esters polyvinyliques, mais habituellement les poudres à mouler en contiennent de 20 à 45 %.

Le **kaolin calciné** est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants. Mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides.

* La vermiculite est utilisée comme charge de faible densité (2,4) dans les plastiques renforcés de fibres de verre.

* Le mica augmente la stabilité dimensionnelle des pièces moulées ; il améliore les propriétés électriques et thermiques, la résistance aux acides et aux bases, et diminue la reprise d'eau.

Comparé aux fibres de verre, il confère une moins bonne résistance aux chocs ; mélangé avec celles-ci, il permet une réduction des coûts.

Chapitre III les matériaux composite

- Les talcs [13]



Minéral naturel de formule brute $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, le talc est un silicate de magnésium hydraté dont la structure explique le succès. Il peut contenir des traces d'autres métaux tels que le nickel, le fer l'aluminium le zinc ou le titane.

-Dans notre expérience nous avons utilisé du talc cosmétique ZnO, TiO₂, plus parfum.

Le talc est connu depuis l'antiquité : son nom vient du persan « Talq » emprunté à l'arabe. C'est Georgius Arcola qui décrit le minéral en 1546, mais c'est Bernard Palissy qui introduisit cette appellation en 1560.

Le système cristallin du talc est constitué d'un empilement de feuillets composés de couches d'octaèdres OH-Mg-O prises en sandwich entre deux couches de tétraèdres Si-O. Ces feuillets en couches externes ne montrent pas de groupes OH ou de cations, ce qui explique le caractère hydrophobe et inerte du talc et la facilité de son clivage. On distingue deux structures cristallines 1A et 2M, la première triclinique et la seconde monoclinique avec toutes deux la construction en feuillets alternés.

La taille d'une lamelle de talc qui représente plusieurs millions de feuillets élémentaires peut varier de 1 μm à plus de 100 μm . Elles distinguent le talc lamellaire (grandes tailles) du talc microcristallin (petites tailles). Les feuillets élémentaires sont empilés les uns sur les autres comme dans un millefeuille et reliés entre eux par des forces de van der Waals relativement faibles, ce qui fait que les lamelles peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui donne au talc sa douceur caractéristique.

Le talc est insoluble dans l'eau, dans les acides et bases faibles. Au-dessus de 900 °C, il perd les groupes hydroxyle et au-dessus de 1 050 °C, il recristallise sous forme d'enstatite. Le point de fusion est au-dessus de 1 500 °C. Rappelons qu'il correspond au niveau 1 de l'échelle de dureté de Mohs.

Les minerais peuvent être classés en deux types de gisements :

Le talc chlorite, très riche en talc, et accompagné de chlorite, un silicate de magnésium (cf. *Magnésium*) et d'aluminium hydraté, le talc carbonate, composé de talc accompagné de magnésite (cf. *Magnésie*) ou de dolomie (carbonate mixte de magnésium et de calcium).

Chapitre III les matériaux composite

Les utilisations du talc sont variées :

Les céramiques : il entre dans la composition des carrelages, sanitaires et céramiques techniques. En particulier, les talcs microcristallins sont traités à haute température pour en faire des isolants électriques en stéatite, les peintures : le talc améliore le pouvoir couvrant et la résistance aux craquelures. Il entre aussi dans la composition des peintures anticorrosion, les papiers : le talc est utilisé comme charge dans les papiers couchés et non couchés, améliorant l'imprimabilité et réduisant les frottements de surface. Il « nettoie » la chaîne de fabrication en absorbant les résines résiduelles de la pâte à papier, les soins corporels : c'est sans doute l'application la plus populaire. Qui n'a pas eu, bébé, les fesses talquées ? Comme poudre corporelle, il est présent dans de nombreux cosmétiques, il assure le satin des fards, la transparence des fonds de teint. C'est aussi un excipient en pharmacie comme agent glissant et lubrifiant.

les plastiques : le talc est employé comme charge dans les polypropylènes (cf. *Polypropylène*) assurant une rigidité accrue et une bonne stabilité dimensionnelle des pièces automobiles. C'est aussi un agent anti-bloquant dans le polyéthylène basse densité (cf. *Polyéthylène*).

le caoutchouc : le talc réduit la viscosité des mélanges de caoutchouc (cf. *Caoutchouc*), améliore les qualités d'extrusion et renforce la protection aux UV. Il est aussi utilisé pour renforcer l'isolation dans les gaines de câbles électriques (cf. *Polychlorure de vinyle*).

dans l'alimentation, c'est un agent anti-collant efficace dans un grand nombre de produits alimentaires : le chewing-gum, les bonbons, les salaisons. C'est aussi un agent de sédimentation et de précipitation pour le traitement des eaux usées.

II.10.3. Oxydes et hydrates métalliques [12]

- Poudres et microsphères

L'alumine, les oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont utilisés sous forme de **poudres fines** comme charges du polypropylène, des compositions polyvinyliques, des résines époxydes, des polyesters insaturés.

Tous permettent de diminuer le prix de revient et d'augmenter la densité de la matière plastique.

L'oxyde de béryllium est utilisé sous forme de **microsphères**, qui sont des microsphères de densité voisine de 0,003 et d'un diamètre de l'ordre de 40 μm .

- Alumine et trihydrate d'aluminium

On obtient l'**alumine** (Al_2O_3), anhydre ou hydratée, à partir de la bauxite. Cette charge apporte aux résines une meilleure résistivité électrique ainsi qu'une bonne conductivité thermique ; elle diminue le coefficient de dilatation thermique linéique, augmente la rigidité ainsi que la résistance à l'abrasion et au feu.

Chapitre III les matériaux composite

- **L'hydrate d'aluminium** $\text{Al}(\text{OH})_3$ est une charge ignifugeante qui, du point de vue du prix, est concurrentielle ; elle réduit l'inflammabilité ainsi que l'émission des fumées de combustion car elle se décompose de façon endothermique (effet de refroidissement) en alumine et en eau, aux températures supérieures à 220 °C.

- **Trioxyde d'antimoine** On chauffe de l'antimoine dans l'air pour obtenir Sb_2O_4 qui donne Sb_2O_3 par fusion et décomposition. Sa densité est de 4,2 et sa dureté Mohs comprise entre 6 et 7. Il apporte aux résines ignifugation et coloration blanche et on l'utilise en particulier dans les PVC plastifiés.

- **Oxyde de beryllium** Utilisé sous forme de microsphères dans les résines époxydes, il augmente les conductivités électrique et thermique. Ces carbosphères sont aussi utilisées dans les mousses structurales (PUR) à densité contrôlée, ainsi que pour la fabrication de pièces polyesters ultralégères.

- **Les céramiques** Il existe des microsphères en céramique dont la densité varie entre 0,4 et 2,4 et les dimensions de 1 à 3 000 μm . Une microsphère de 70 μm comportant un revêtement permettant une meilleure dispersion a été mise au point. Conseillée dans les résines polyesters en combinaison avec CaCO_3 , elle apporte une réduction de masse de 15 à 25 % avec une amélioration des résistances à la compression et au choc.

III.10.4. Le verre [12]

- Poudres de verre

Une nouvelle variété de poudre de verre de granulométrie 13 μm est apparue sur le marché et son incorporation confère aux thermodurcissables de meilleures résistances à l'abrasion et à la compression ; elle permet par ailleurs d'obtenir un retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées.

- Billes de verres creux

Les billes de verre creuses, de densité comprise entre 0,1 et 0,5, sont obtenues par chauffage de billes de verre contenant un agent gonflant. Elles améliorent les résistances à l'eau et au vieillissement du PMMA, et diminuent la friabilité des pièces phénoliques. Les densités de ces microsphères creuses du type borosilicate de sodium et de calcium sont comprises entre 0,45 et 0,38 ; parallèlement, leur résistance à la compression varie de 1,7 à 31 MPa. Les applications sont nombreuses (bâtiment, automobile et aéronautique).

Chapitre III les matériaux composite

- Microsphères de verre

L'utilisation de microsphères de verre permet de réduire de 25 à 35 % la masse des pièces obtenues soit à partir de BMC ou de SMC destinées en particulier à l'industrie automobile, soit également à partir de résines phénoliques pour l'industrie aéronautique. On utilise par ailleurs ce type de charge, dans le cas du PPO modifié, pour la réalisation des capotages de machines de bureau. Elle permet la réduction du temps de cycle de moulage de 20 à 30 %. Il en est de même dans le cas du moulage des mousses structurales en polyuréthanes.

III.10.5. Le carbone [12]

- Le noir de carbone

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV, antioxydant. Le noir de carbone améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation et celle du PVC. La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules. Par contre, la conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules

III.11. Les matrices [12]

La matrice a pour rôle de lier les fibres renforts, répartir les contraintes encaissées, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit. On utilise actuellement surtout des résines thermodurcissables (TD) que l'on associe à des fibres longues, mais l'emploi de polymères thermoplastiques (TP) renforcés de fibres courtes se développe fortement. Il est important de bien situer les différences fondamentales de ces deux types de matrices.

- La structure des TP se présente sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible.

- La structure des TD a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pont (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un échauffement. La transformation donc irréversible. Principales différences entre matrices TP et TD

Chapitre III les matériaux composite

| Matrices | Thermoplastiques TP | Thermodurcissables TD |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Etat de base | solide prêt à l'emploi | liquide visqueux à polymériser |
| Stockage | illimité | réduit |
| Moullabilité renforts | difficile | aisée |
| Moulage | chauffage + refroidissement | chauffage continu |
| Cycle | court | long |
| Tenue au choc | assez bonne | limitée |
| Tenue thermique | réduite | bonne |
| Chutes et déchets | recyclables | perdus ou recyclés en charges |
| Conditions de travail | propreté | émanation pour "méthode humide" |

Tableau III.2 les matrices TP et TD

III.11.1. Les résines thermodurcissables [12]

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants. Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (phénoliques, aminoplastes, furaniques) et les résines époxy sont des résines thermodurcissables. Les matériaux les plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau III.3

| résine | ρ (densité) | E (GPa) Module élast | ν Poison | Tmax (°C) | α_d (10 ⁻⁵ K ⁻¹) |
|------------|---------------------|-------------------------|--------------|--------------|---|
| époxyde | 1,2 | 4,5 | 0,4 | 90-200 | 0,3-1,6 |
| Phénolique | 1,3 | 3 | 0,4 | 120-200 | 1,0-2,3 |
| Uréthane | 1,1 | 0,7-7 | - | 100 | - |
| Polyester | 1,2 | 4 | 0,4 | 60-200 | - |
| UF | 1,2-1,5 | 6-10 | - | 140 | |
| PF | 1,1-1,3 | 3-4 | 0,36 | 80-300 | - |
| pMDI | 1,24 | - | - | 230 | - |

Tableau II.3 caractéristiques des résines thermodurcissables

Il existe différents types de résines :

Chapitre III les matériaux composite

- Orthophtalique : la plus courante ;
- Isophtalique : qui donne une meilleure tenue à l'humidité ;
- Chlorée : apportant une auto extingüibilité ;
- Bisphénol : possédant de bonnes caractéristiques chimiques et thermiques.

| Avantages | Inconvénients |
|--|---|
| Bonne accroche sur fibres de verre Translucidité Bonne résistance chimique Mise en œuvre facile Tenue en température (> 150 °C) Prix réduit | Inflammabilité (sauf résines chlorées) Tenue vapeur et eau bouillante Retrait important (6 à 15 %) Durée de conservation en pot limitée Emission de styrène |

- **Vinylesters** : On peut la considérer comme une variante des polyesters produite à pa d'acides acryliques. Elles possèdent une bonne résistance à la fatigue et un excellent comportement à la corrosion, mais demeure combustible.
- **Phénoliques** : Elles sont issues de la polycondensation du phénol et du formol se caractérise par une bonne tenue au feu, sans fumée. Elles restent fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à colorer et à mettre en oeuvre.
- **Epoxydes** : Elles résultent de la polyaddition de l'épichlorhydrine sur un polyalcool et constitue la résine type des composites hautes performances HP. On distingue deux classes de résines en fonction :
 - Du durcissement à chaud ou à froid ;
 - De la tenue en température (120-130 °C, ou 180-200 °C).

| Avantages | Inconvénients |
|---|---|
| Tenue mécanique, thermique, chimique et fatigue Faible retrait (1 à 2 %) Excellente adhérence sur fibres Auto-extingüibilité Mise en œuvre facile, sans solvant | Prix élevé Sensibilité à l'humidité et aux UV Vieillessement sous température Sensibilité aux chocs Temps de polymérisation |

- **Polyuréthannes et polyurées** : Dans l'application composites, on utilise surtout des formules élastomériques dont la faible viscosité permet un bon remplissage du moule. Les constituants sont livrés à l'état de prépolymères liquides :
 - Polyols + polyisocyanates = polyuréthannes ;
 - Polyéthers + polyamines = polyurées.

Chapitre III les matériaux composite

| Avantages | Inconvénients |
|---|--|
| Facilité de moulage in situ Tenue chimique Vieillessement Astaticité | Résistance mécanique réduite Combustibilité Coloration en masse difficile : foncée |

- **Polyimides** : Ces résines sont surtout utilisées dans les composites HP, lorsque l'on cherche une bonne stabilité sous hautes températures ($> 250\text{ °C}$). Elles restent toutefois très onéreuses et difficiles à mettre en œuvre.

- **Bismaldéides** : Matrices très peu utilisées en Europe. Elles offrent une bonne tenue à la fois au choc et en température, mais restent difficiles à mettre en oeuvre.

III.11.2. Les matrices thermoplastiques [12]

Les polymères utilisés sont essentiellement des thermoplastiques techniques qui présentent à l'état vierge de bonnes caractéristiques mécaniques. Un renforcement de fibres courtes leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et, une bonne stabilité dimensionnelle.

Ce sont donc essentiellement les suivants, qui possèdent tous une tenue en température supérieure à 100 °C et sont (hors POM) auto-extinguibles :

- Polyamide (PA), tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures ;
- Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT), bonne rigidité, bonne ténacité ;
- Polycarbonate (PC), tenue au choc ;
- Polysulfure de phénylène (PPS), résistance à l'hydrolyse ;
- Polyoxyméthylène (POM), bonne tenue à la fatigue ;
- Polysulfurés (PSU et PPS), bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage, tenue au chaud ;
- Polypropylène (PP), peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques thermostables (tenue en température $> 200\text{ °C}$ et bonnes propriétés mécaniques), en particulier les suivants :

- Polyamide-imide (PAI) ;
- Polyéther-imide (PEI) ;
- Polyéther-sulfone (PES) ;
- Polyéther-éther-cétone (PEEK).

Chapitre III les matériaux composite

| Polymère | Tg (°C) | Tf (°C) | Thermoformage (°C) | Densité | Module élastique (GPa) | α_d à 20°C (10 ⁻⁵ K ⁻¹) |
|----------|------------|------------|-----------------------|---------|------------------------------|---|
| PP | 5 | 165 | 150-195 | 0,92 | 1,2 | 9 |
| HDPE | -100 | 134 | 130-205 | 0,95 | 1,1 | 3,4-4,0 |
| PVC | 75-105 | 160-220 | 100-180 | 1,39 | 2,9 | 1,6-7,7 |
| PS | 90-100 | | 130-155 | 1,05 | 3,2 | 1,8-2,4 |
| PET | 70 | 255-265 | 120-170 | 1,30 | 2,6 | |
| ABS | 90-120 | | 130-200 | 1,05 | 2,5 | |
| PMMA | 100 | | 150-190 | 1,18 | 3,3 | 1,6-2,8 |

Tableau III.4 caractéristiques des résines thermoplastiques

PP : Polypropylène à l'état semicristallin

HDPE : Polyéthylène à haute densité

PVC : Polychlorure de vinyle amorphe

PS : Polystyrène à l'état amorphe

PET : Polyéthylène téréphtalique semi cristallin

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe

PMMA : Poly méthacrylate de méthyle à l'état amorphe

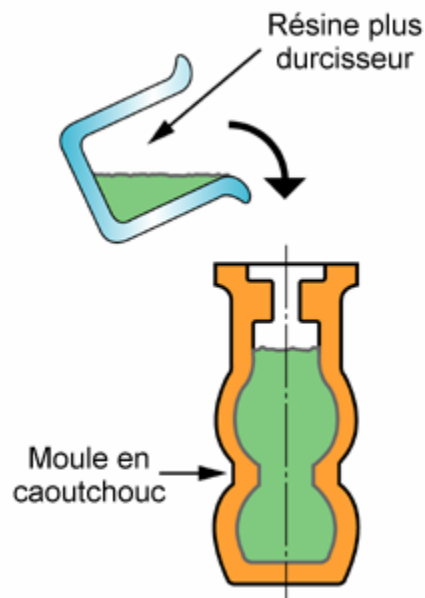
Les principales familles des thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes. Certains polymères cellulosiques ayant fait l'objet de modification chimique se retrouvent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose. La chaîne élémentaire de l'essentiel des thermoplastiques vinyliques est constituée d'un axe carbone-carbone (polymère vinylique) dont les radicaux changent en fonction des différentes familles, cette structure conduit à différentes propriétés notamment en ce qui concerne le polypropylène. Ce dernier est, de par sa composition et sa structure chimiquement inerte résiste à l'humidité (hydrophobe), il possède aussi une bonne résistance à la fissuration ou aux chocs. Sa plage de thermoformage, située entre 110-130°C, est assez élevée pour un

Chapitre III les matériaux composite

polyoléfine mais elle convient toutefois aux fibres cellulósiques qui se dégradent réellement à partir d'une température supérieure à 200°C.

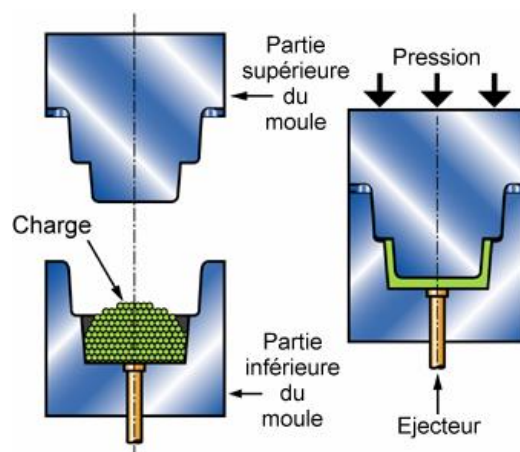
III.12. Les différents procédés de mise en forme

III.12.1. La coulée de polymères



Plusieurs résines sont suffisamment fluides avant polymérisation pour être coulées, c'est-à-dire versées dans un moule de forme sans appliquer de pression. La plupart des therm durcissables peuvent être coulés. Un retrait considérable se produit, pouvant atteindre 21% et il faut en tenir compte lorsque l'on conçoit des moules pour la coulée. L'utilisation de sirops de polymère avec du monomère fabriqués en interrompant la polymérisation permet de contrôler la température et le retrait.

III.12.2. Le moulage par compression



Polymère, généralement un therm durcissable, sous forme de granulés ou de tablette préformée contenant la résine et le durcisseur. On ferme le moule ce qui donne une pression suffisante pour forcer le polymère

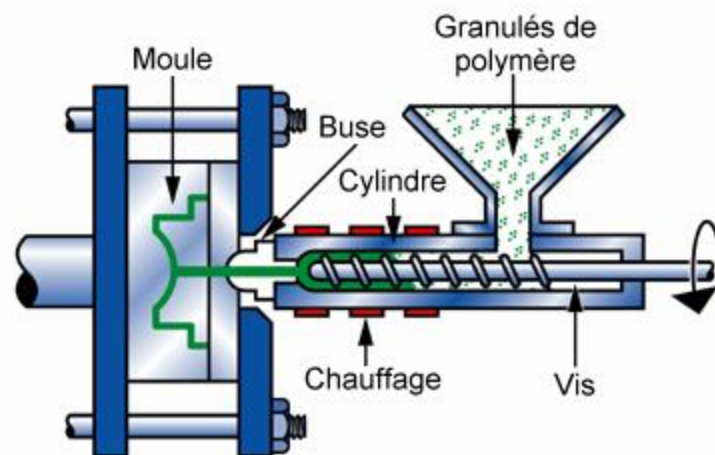
Chapitre III les matériaux composite

dans la cavité du moule. On laisse le polymère réticuler, on ouvre ensuite le moule et on en retire la pièce. Le moulage par compression est limité à des formes simples sans contre-dépouilles.

Notes techniques :

Les pièces nécessitent généralement une certaine finition pour enlever les bavures. Les moules sont faits en aluminium, fonte ou acier coulé. Ils sont chauffés à la vapeur ou électriquement jusqu'à la température de réticulation ou de moulage (typiquement 140 -160°C). Les temps de cycle typiques sont de 2-4 minutes.

III.12.3. Le moulage par injection



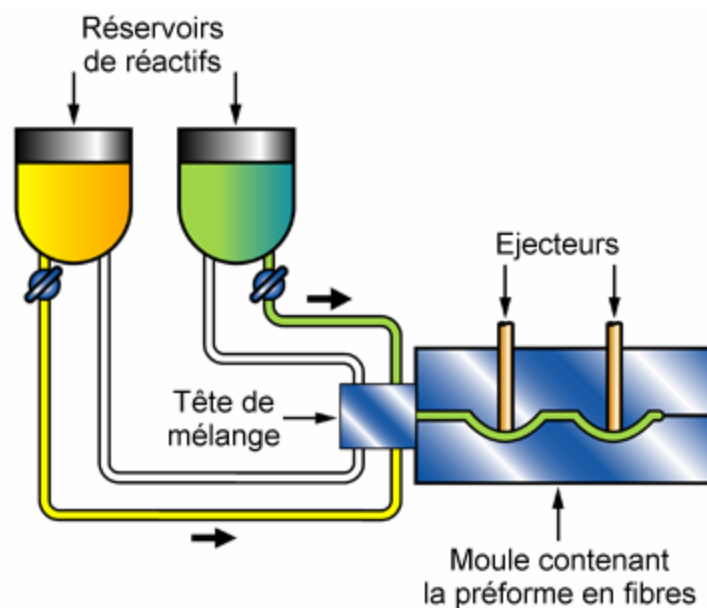
L'équipement le plus courant pour le moulage des thermoplastiques est la presse avec vis réciproquante, représentée schématiquement dans l'illustration. Les granulés de polymère sont amenés dans une presse en spirale où ils se mélangent et se ramollissent pour atteindre une consistance pâteuse qui peut être forcée de pénétrer par un ou plusieurs canaux (carottes) dans le moule. Le polymère se solidifie en maintenant une pression (pression de maintien) et les pièces sont alors éjectées. Les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères peuvent chacun être moulés par injection. La co-injection permet le moulage de pièces avec des matériaux, des couleurs ou des caractéristiques différentes. Le moulage par injection d'allégés permet la production économique de grandes pièces moulées en utilisant un gaz inerte ou un agent de gonflage chimique pour faire des pièces qui ont une peau compacte et une structure interne cellulaire.

Chapitre III les matériaux composite

Recommandations pour la conception :

Le moulage par injection est le meilleur moyen de produire en masse des petits articles en polymère, précis et avec des formes complexes. Le fini de surface est bon; on peut facilement changer la texture et le décor en modifiant le moule et des détails fins sont bien reproduits. On peut surmouler sur des étiquettes décoratives qui apparaissent à la surface des pièces (voir décoration dans le moule). La seule opération de finition est le décarottage.

III.12.4. Le moulage par injection-réaction (RIM)



Utilisé pour la polymérisation in-situ de pièces. Il utilise des produits chimiques de basses viscosités préchauffés. Ces substances chimiques sont conduites sous pression dans une tête de mélange d'où elles sont injectées dans le moule où la polymérisation se fait. Le procédé est généralement utilisé pour de grandes pièces qui peuvent avoir des formes complexes. On l'utilise le plus couramment pour du polyuréthane thermodurcissable (PUR). Les pièces allégées structurelles produites par cette technique ont une peau compacte créée par le refroidissement sur la paroi du moule et un coeur allégé ou moussé.

Notes techniques :

Le moulage par injection-réaction (RIM) est surtout utilisé pour le polyuréthane thermodurcissable, particulièrement pour faire des pièces allégées structurelles, mais il peut également être utilisé avec d'autres thermodurcissables comme les résines époxydiques, polyesters, silicones.

Chapitre I

Expérimental Résultats et interprétation

I. Introduction

On s'intéresse ici à la caractérisation rhéologique de la résine polyester qui fait l'objet de notre travail. Pour réaliser ce travail, on a programmé un appareil de rhéologie à vitesse imposée de type Rheostress RS1 (Haake), équipé d'un module plan-plan. Le diamètre des plans sont de 20 mm. Il est piloté par le logiciel RheoWin 3.14.

I.2. Mode expérimentale

I.2.1. Outils et appareillages

Becher; spatule, une balance, rhéomètre rhéostress RS1 (HAAKE)

I.2.2. Expérimentation

On prélève successivement de la résine, et du talc qui sera versées dans des bécher, qui seront mesuré à l'aide de la balance. Le tout sera mélangé à l'aide d'une spatule pendant un certain temps pour l'homogénéisation de la solution. A l'aide de cette spatule on verse le mélange sur le plan inférieur du module de rhéomètre.

Pour toutes les expériences nous avons pris un entrefer de 1mm. L'expérience a duré 2 minutes avec un temps d'attente d'une minute. Pour vérifier la reproductibilité des résultats, nous avons réalisé deux expériences successives pour chaque mélange.

I.2.3. Préparation des échantillons

Pour la réalisation des échantillons, nous avons élaboré des formulations Résine/Talc en jouant sur la concentration en talc, pris comme additif. Ainsi, les différentes formulations sont données au tableau I.1, ci-dessous.

| échantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Résine(g) | 50 | 49 | 48 | 47 | 46 | 45 | 40 | 35 | 30 | 25 |
| Talc(g) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| (%) résine | 100 | 98 | 96 | 94 | 92 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| (%) talc | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |

Tableau I.1 : la concentration des échantillons étudié

I.3. Matériel et conditions opératoires

Les mesures rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Rheostress RS1 (Haake, Allemagne), équipé d'un module plan-plan. Le diamètre des plans sont de 20 mm. Il est piloté par le logiciel RheoWin 3.14 (Haake, Allemagne).

Toutes les expériences ont été effectuées à 25°C. Nous avons choisi un entrefer de 1mm.

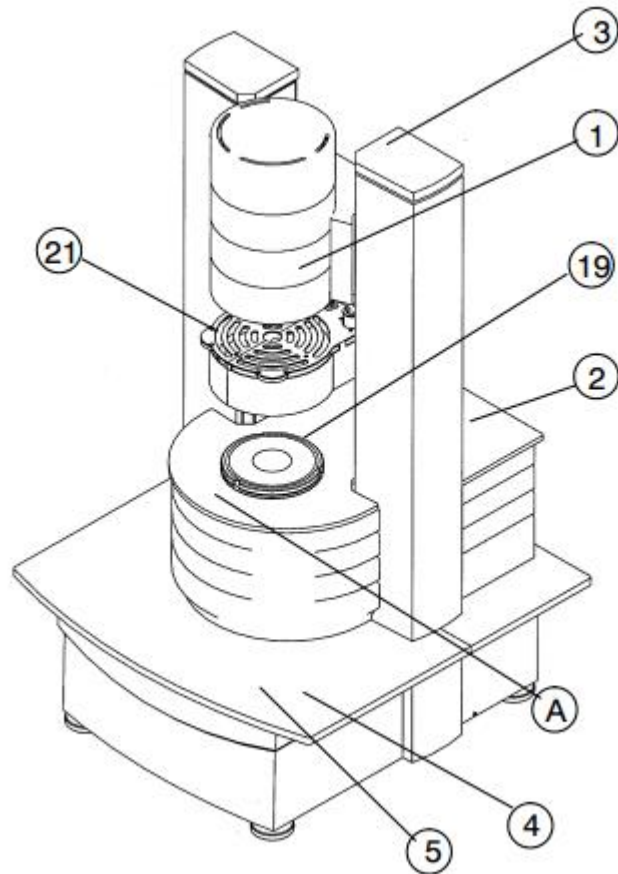


Figure I.1 Rheostress RS1 (Haake, Allemagne)

- A. Attention cette unité peut devenir chaude
- 1. Unité de mesure
- 2. Unité de stabilisation de température
- 3. Arrêt d'urgence
- 4. diode verte électroluminescente : prêt pour fonctionnement
- 5. diode jaune électroluminescente : chauffage
- 19. Plat de mesure
- 21. Radiateur conique TC1

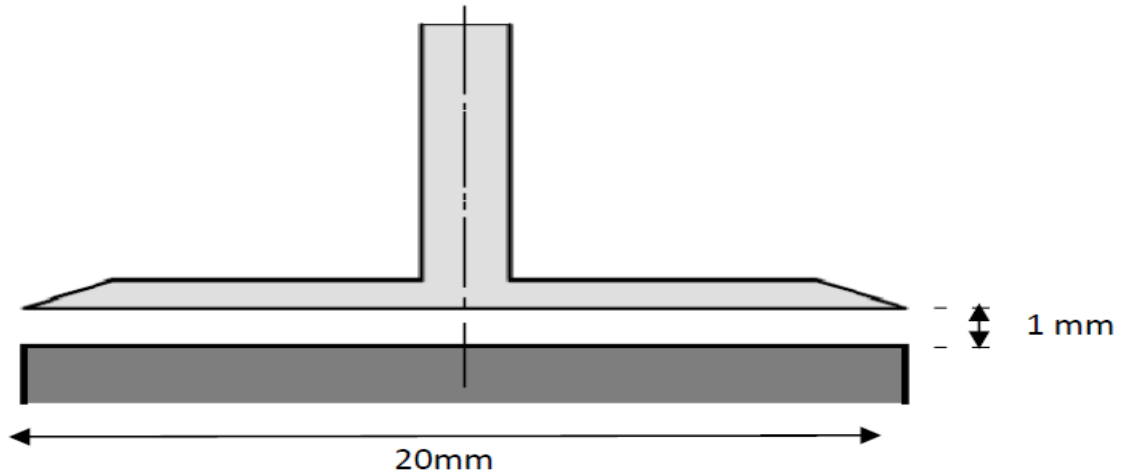


Figure II.2 : Module Plan-plan utilisé lors de l'expérimentation

| | |
|----------------------------------|-------|
| Rhéommètre rheostress 1 HAAKE | PP20 |
| Rayon Ri | 10mm |
| %delta Ri | 0.002 |
| Inertie (kg m ²)E--6 | 0.3 |
| Température | 23° |

Tableau I.2: Principaux paramètres de Rheostress 1 Haake

• **Problèmes expérimentaux**

Compte tenu du dispositif expérimental mis à notre disposition, il lieu de signaler un certain nombre de paramètres pouvant altérer les résultats, à savoir :

1. Phénomène d'évaporation de la solution liquide
2. La quantité de matière
3. Le débordement de matière
4. La température non contrôlée (température ambiante)
5. Sédimentation, migration et ségrégation

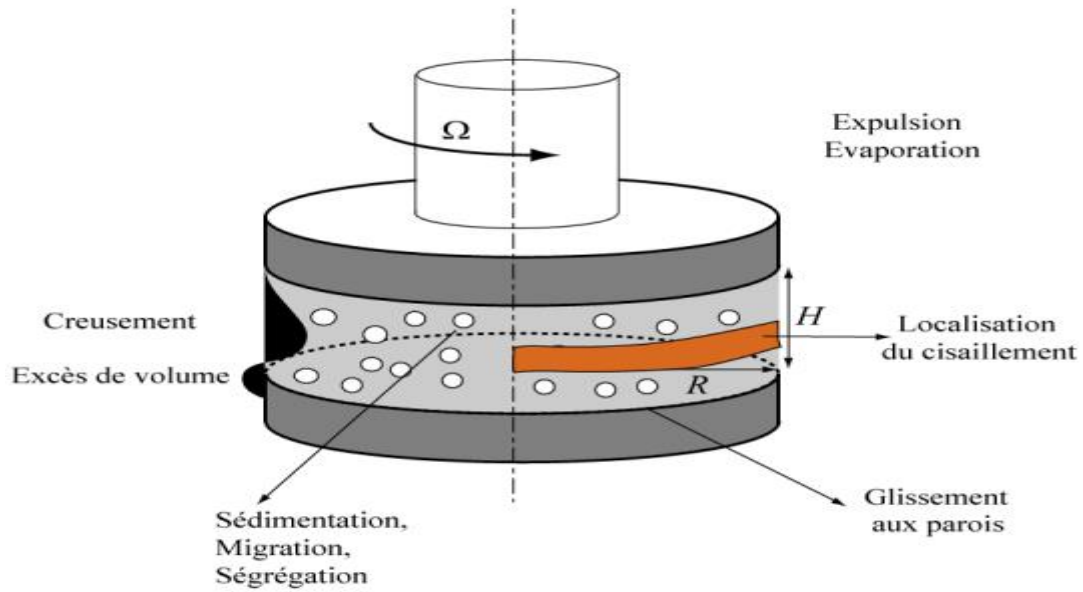


Figure I.2 Problèmes expérimentaux

I.4. Étude rhéologique en cisaillement permanent

La caractérisation rhéologique a été réalisée en faisant varier la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ de 0 à 30s^{-1}

I.5. Présentation des courbes d'écoulements :

Nous présenterons ci-après les courbes d'écoulement associées aux différentes formulations Résine/Talc.

I.5.1 résine seul

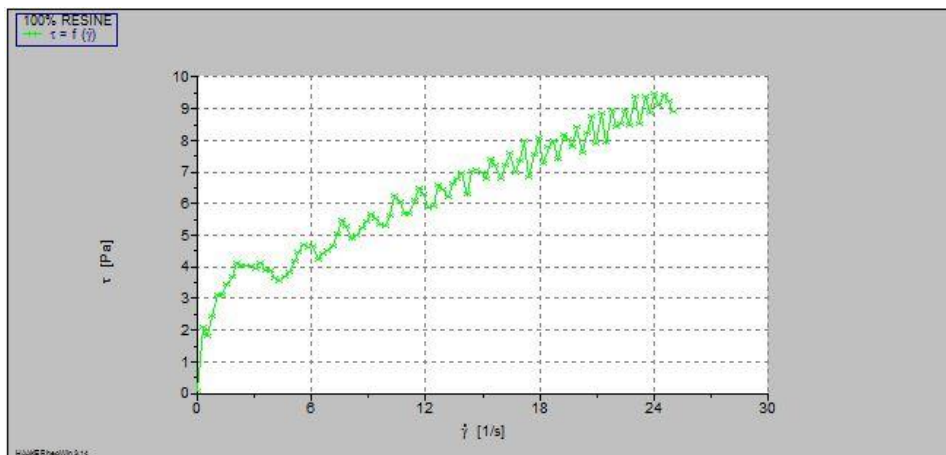


Figure I.3 : évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de taux de cisaillement associée à la résine

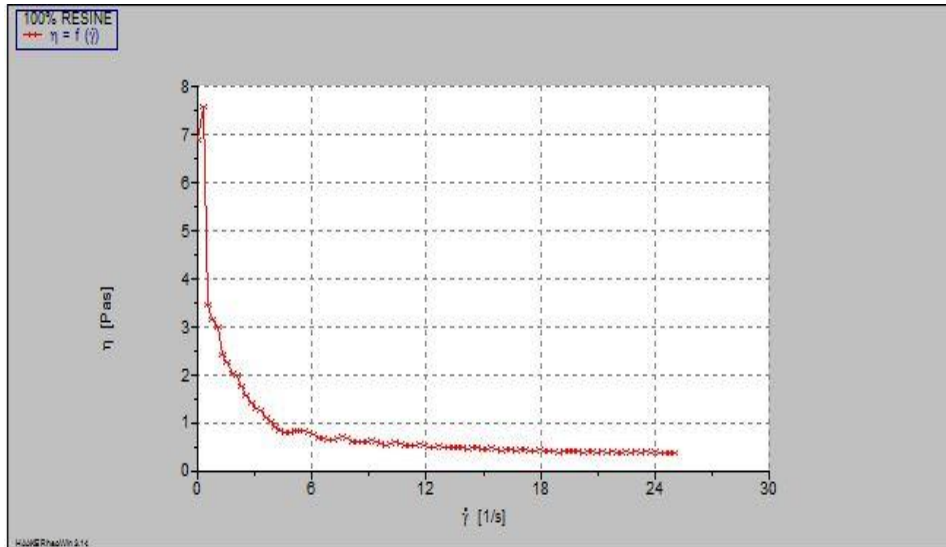


Figure I.4 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

La résine seule présente un écoulement permanent d'un corps fluidifiant. La contrainte atteint une valeur maximum de 9.5 Pa. Pour la viscosité on observe une décroissance de cette dernière (de 7.5 à 0.5 Pas). On peut expliquer ces observations soit par : l'alignement progressive des chaines constituant la résine dû au mouvement de rotation de rhéomètre soit par destruction des liaisons secondaires associées aux chaines de la résine.

Selon les rhéogrammes obtenus, le comportement rhéologique est de type rhéofluidifiant pouvant être modélisé à l'aide du modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance)

I.6. Présentation des rhéogrammes des mélanges

I.6.1. Mélange Résine98% avec 2% de Talc

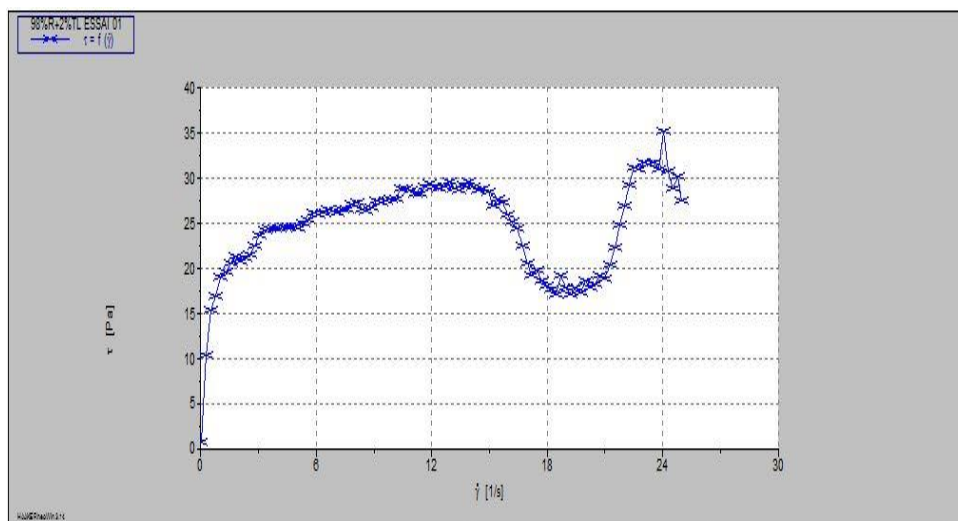


Figure I.5: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 98% avec 2% du talc

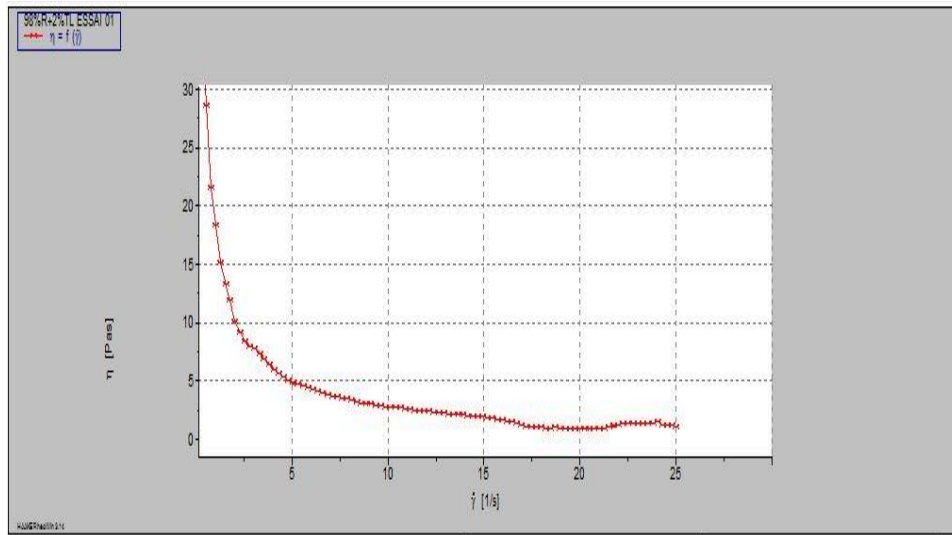


Figure I.6 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

La résine à 98% avec 2% de talc représente un écoulement permanent d'un corps fluidifiant la contrainte atteint une valeur maximum de 35 Pa. On observe aussi une augmentation plutôt importante de la contrainte. Pour la viscosité on observe une décroissance de cette dernière (de 30 à 2.5 Pas). On peut expliquer ces observations ; pour les valeurs importantes de la contrainte elle est dû essentiellement l'effet d'absorption de la résine par le talc, et de l'alignement progressive des chaines constituants la résine dû au mouvement de rotation de rhéomètre soit par destruction des liaisons des chaines de la résine.

La résine à 98% avec 2% de talc peut être modélisée par le modèle de Oswald-de- Waele (loi de puissance).

I.6.2. Résine 96% avec 4% de Talc

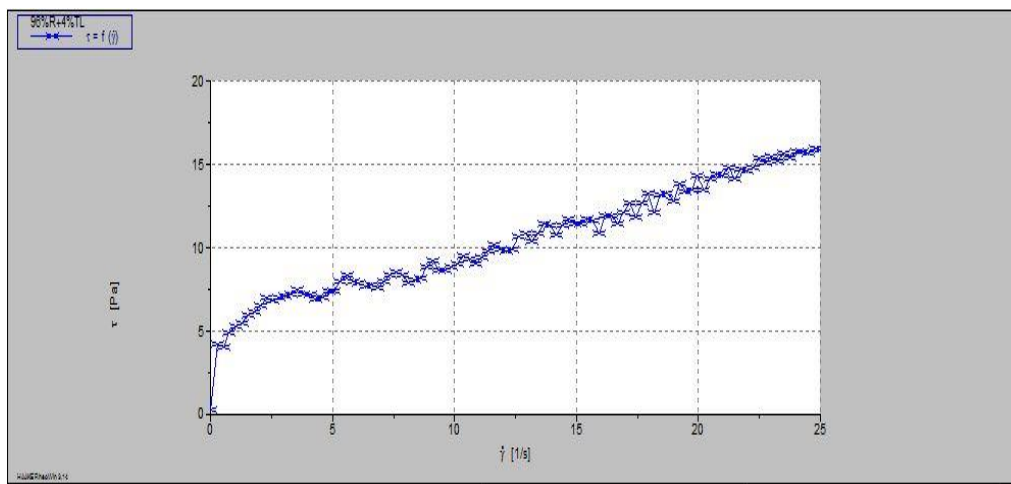


Figure I.7 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 96% avec 4% du talc

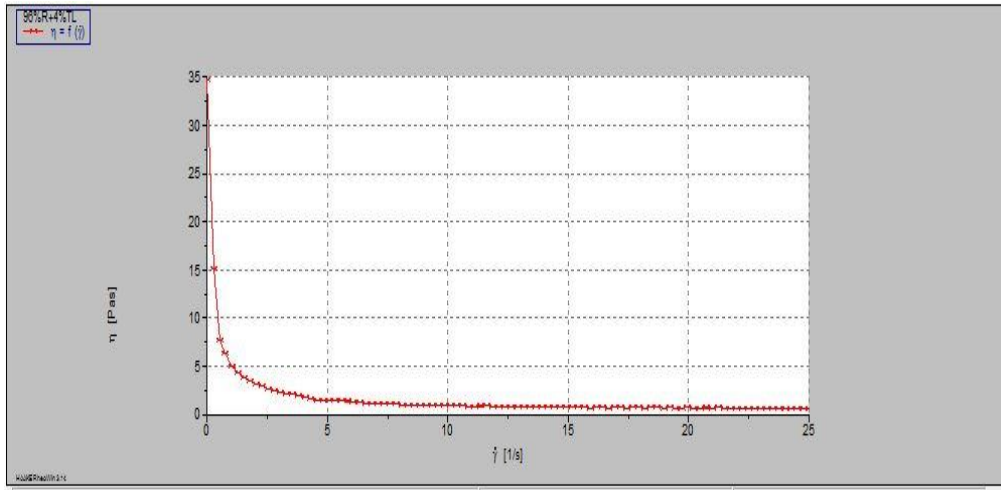


Figure I.8 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 96% avec 4% de talc on observe le même comportement que pour la résine à 98%. (16 Pa pour la contrainte, et entre 35 et 1 Pas pour la viscosité). On peut expliquer ces observations par l'absorption de la résine par le talc et l'alignement progressive des chaînes constituant la résine dû au mouvement de rotation de rhéomètre soit par destruction des liaisons des chaînes de la résine et la formation d'un réseau entre la résine et le talc et la création de liaisons entre les chaînes macromoléculaires. Et de l'alignement progressif de chaînes constituant la résine dû au mouvement de rotation de rhéomètre soit par destruction des liaisons des chaînes de la résine.

La résine 96% peut être modélisée par le modèle de Oswald-de-waele

I.6.3. Résine 94% avec 6% de Talc:

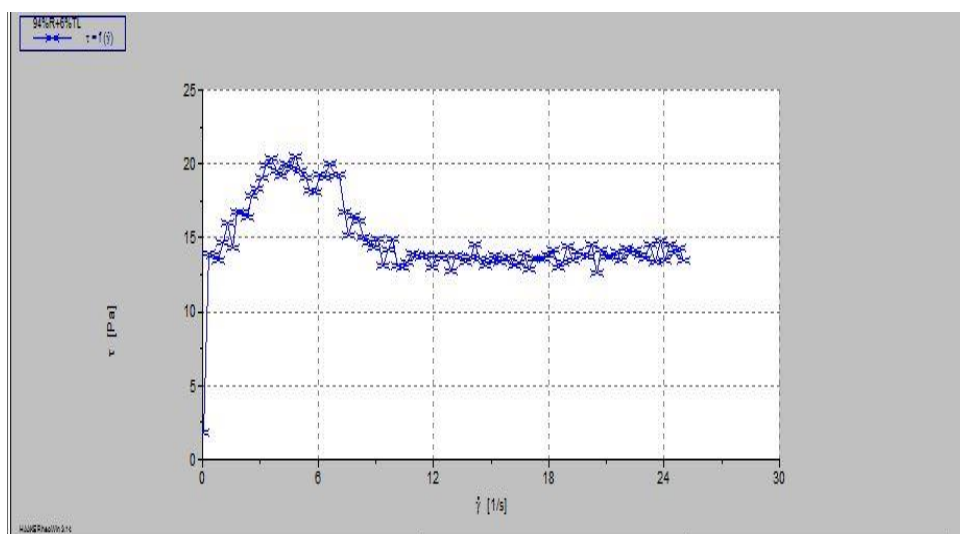


Figure I.9 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 94% avec 6% du talc

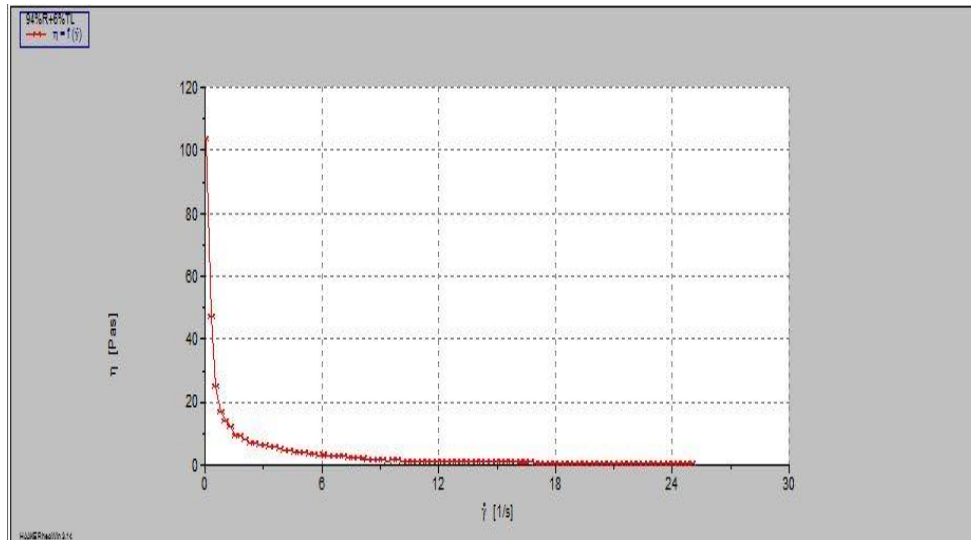


Figure I.10 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 94% avec 6%de talc on observe le même comportement que pour la résine à 96% mai les valeurs maximales augmente (20 Pa pour la contrainte, et entre 100 et 0 Pas pour la viscosité). On commence à voir le changement de la texture de la résine, on peut expliquer ces observations par l'effet absorbant du talc et la formation d'un réseau entre la résine et le talc et la création de liaisons entre les chaînes macromoléculaires, et de l'alignement progressive des chaines constituants la résine dû au mouvement de rotation de rhéomètre soit par destruction des liaisons des chaines de la résine avec le talc et entre ces molécule.

La résine 94% peut être modélisée par le modèle de Oswald-de-waele

I.6.4. Résine 92% avec 8% de Talc

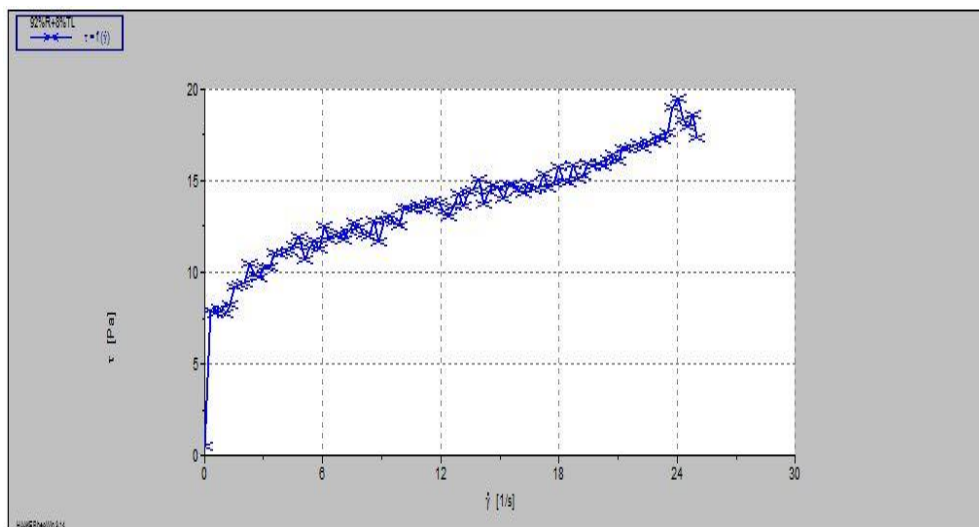


Figure I.11 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 92% avec 8% du talc

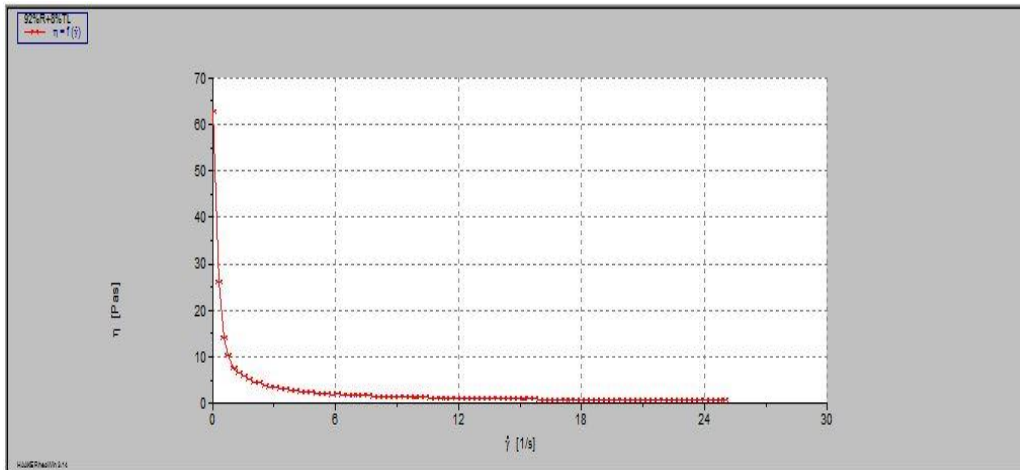


Figure I.12 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 92% avec 8%de talc on observe le même comportement que pour la résine à 94%. (20 Pa pour la contrainte et valeurs maximales de la viscosité (62.5 à 0 Pas), on peut expliquer ces observations par la formation d'une texture épaisse de la résine, qui perd un peu de sa fluidité par l'effet absorbant du talc, et dû essentiellement à la formation des liaisons importantes entre les molécules de la résine et le talc.

La résine 92% peut être modélisée par le modèle de Oswald-de-waele

I.6.5. Résine 90% avec 10% de Talc

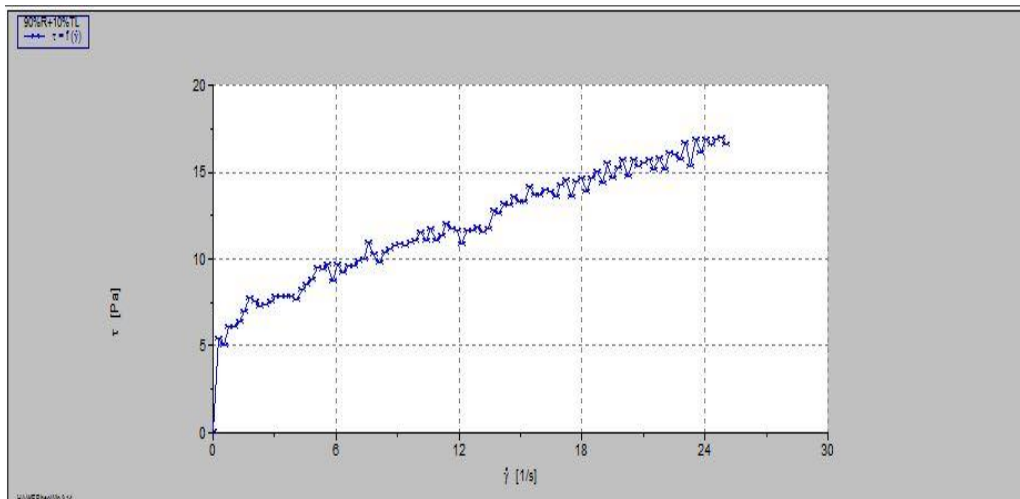


Figure I.13 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 90% avec 10% du talc

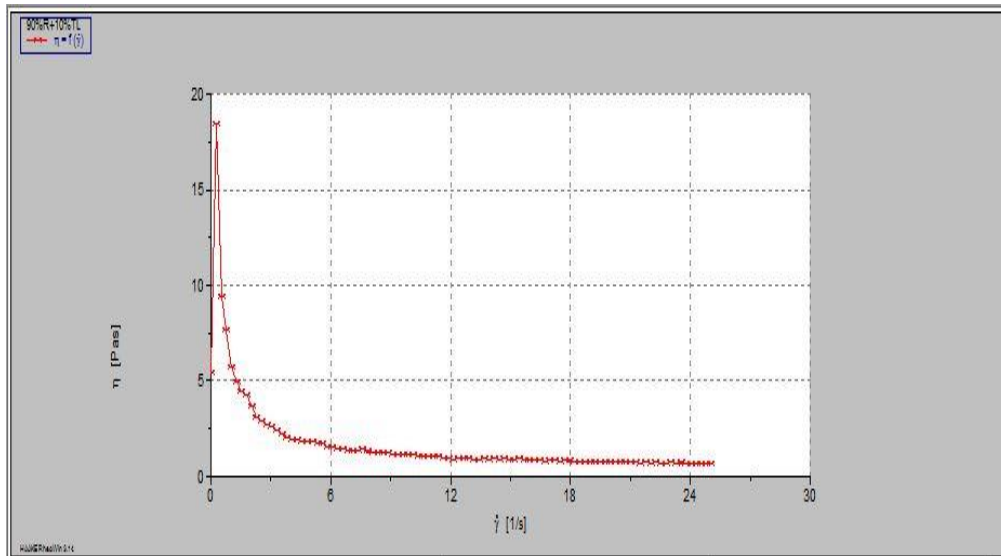


Figure I.14 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 90% avec 10%de talc on observe le même comportement que pour la résine à 92%. (17.5 Pa pour la contrainte et valeurs maximales de la viscosité (18 à 1 Pas), on peut expliquer ces observations par la formation d'une texture épaisse de la résine comparé au mélange précédent, qui perd sa fluidité par l'effet absorbant du talc, ce qui forme des liaisons importante entre les molécules de la résine et le talc

La résine 90% peut être modélisée par le modèle de Oswald-de-waele

I.6.6. Résine 80% avec 20% de Talc

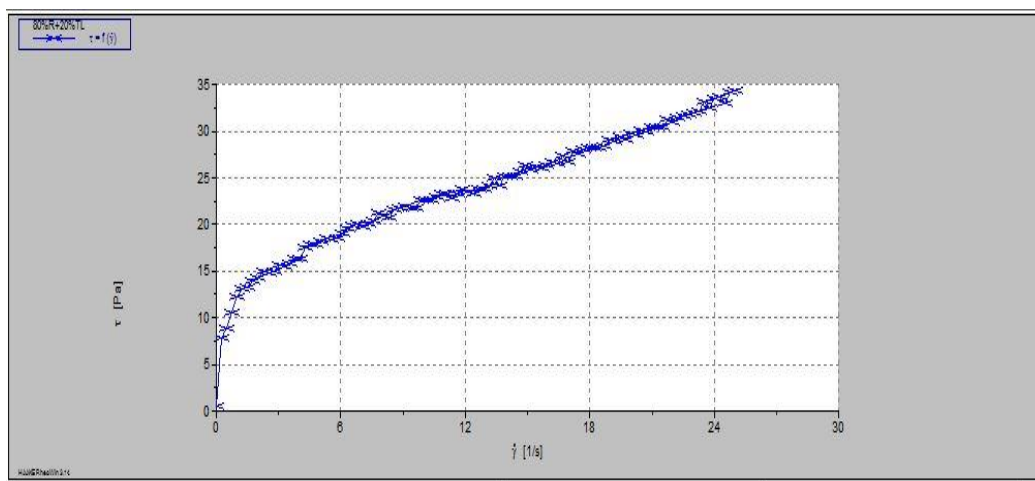


Figure I.15 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 80% avec 20% du talc

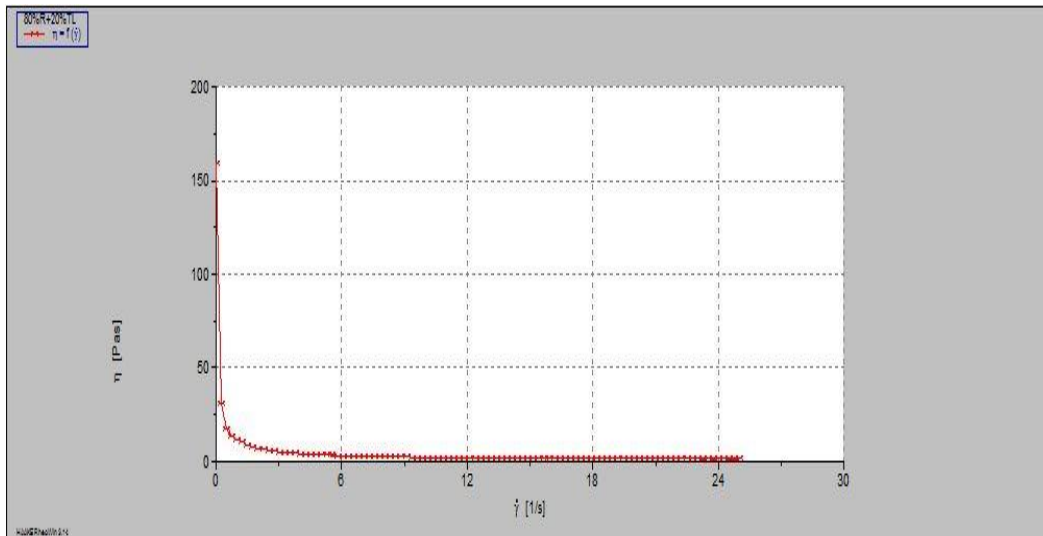


Figure I.16 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 80% avec 20%de talc on observe le même comportement que pour la résine à 90%. (34 Pa pour la contrainte et valeurs maximales de la viscosité augmente (160 à 1 Pas), on peut expliquer ces observations par la formation d'une texture épaisse de la résine comparé au mélange précédent, on commence à voir un liquide pâteux qui perd sa fluidité par l'effet de l'important pourcentage de talc présent dans le mélange, ce qui forme des liaisons encore plus importante entre les molécules de la résine et le talc

La résine 80% peut être modélisée par le modèle de Oswald-de-waele

I.6.7. Résine 70% avec 30% de Talc

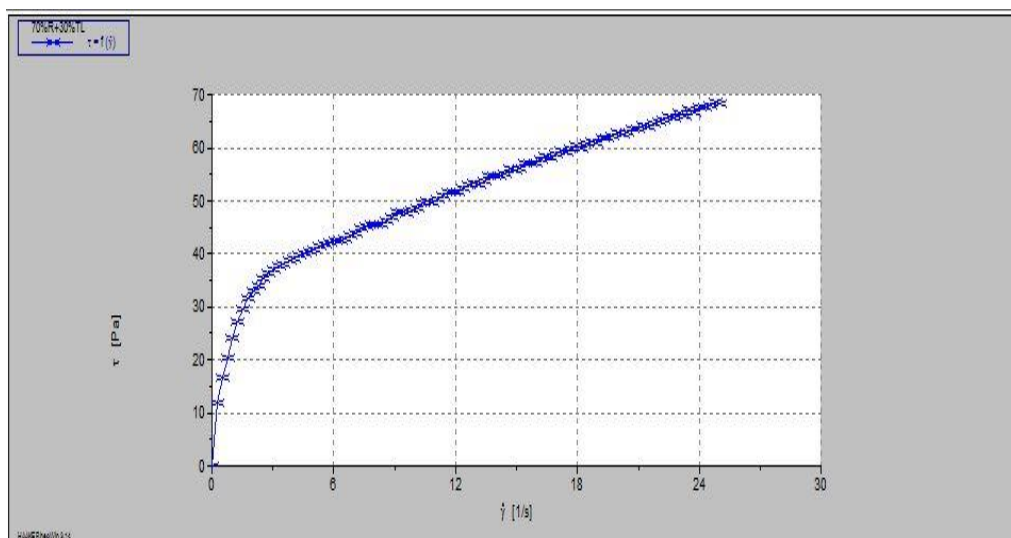


Figure I.17 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 70% avec 30% du talc

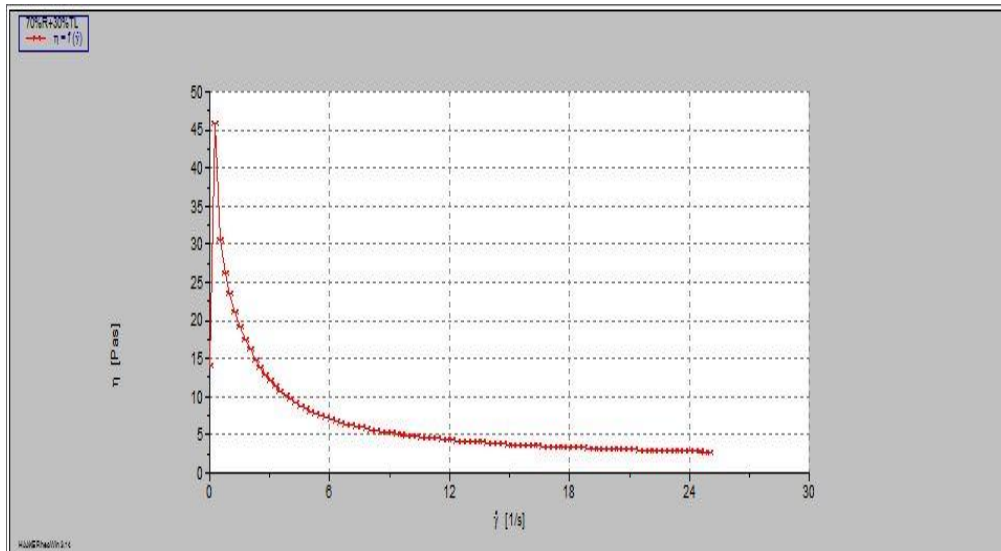


Figure I.18 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 70% avec 30%de talc on observe le même comportement que pour la résine à 80%. (70 Pa pour la contrainte qui augmente et valeurs maximales de la viscosité (45 à 2.5 Pas), on peut expliquer ces observations par la formation d'une texture pâteuse de la résine, qui perd sa fluidité par l'effet absorbant du talc, et dû essentiellement à la saturation des liaisons importantes entre les molécules de la résine et le talc. Ce qui augmente le cisaillement par l'effet de rotation de rhéomètre

La résine 70% peut être modélisée par le modèle de Oswald-de-waele

I.6.8. Résine 60% avec 40% de Talc

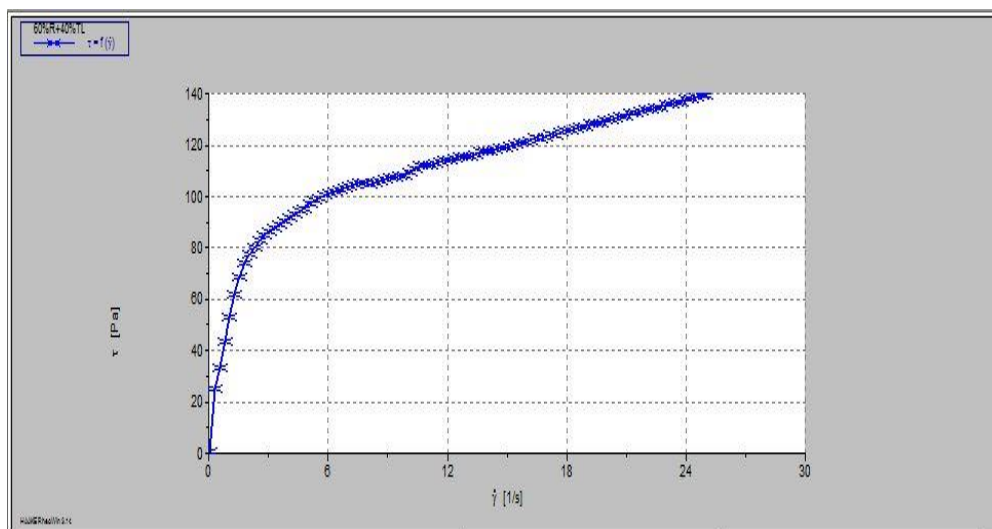


Figure I.19 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 60% avec 40% du talc

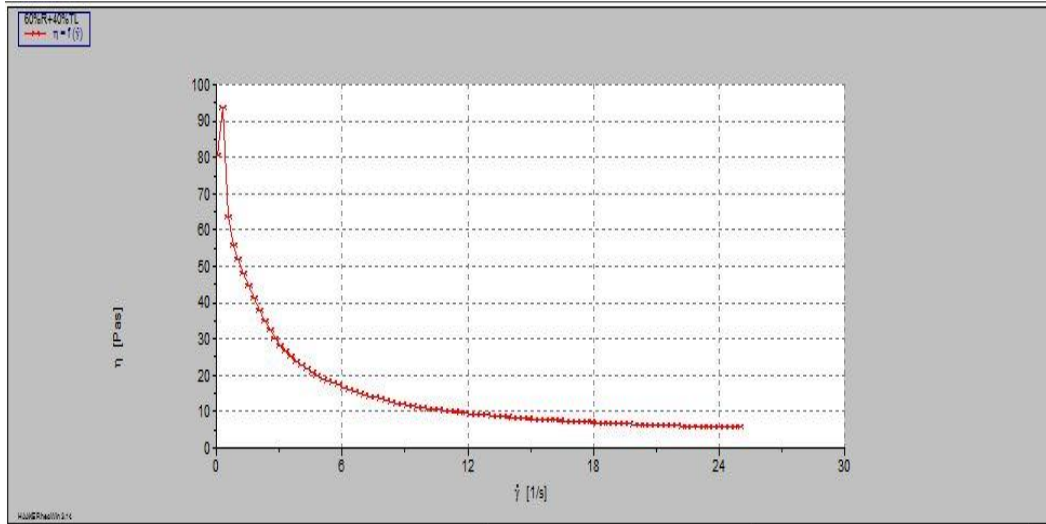


Figure I.20 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 60% avec 30%de talc on observe le même comportement que pour la résine à 70%. (140 Pa pour la contrainte et valeurs maximales de la viscosité (95 à 5 Pas), on peut expliquer ces observations par la formation de la même texture pâteuse de la résine,

I.6.8. Résine 50% avec 50% de Talc

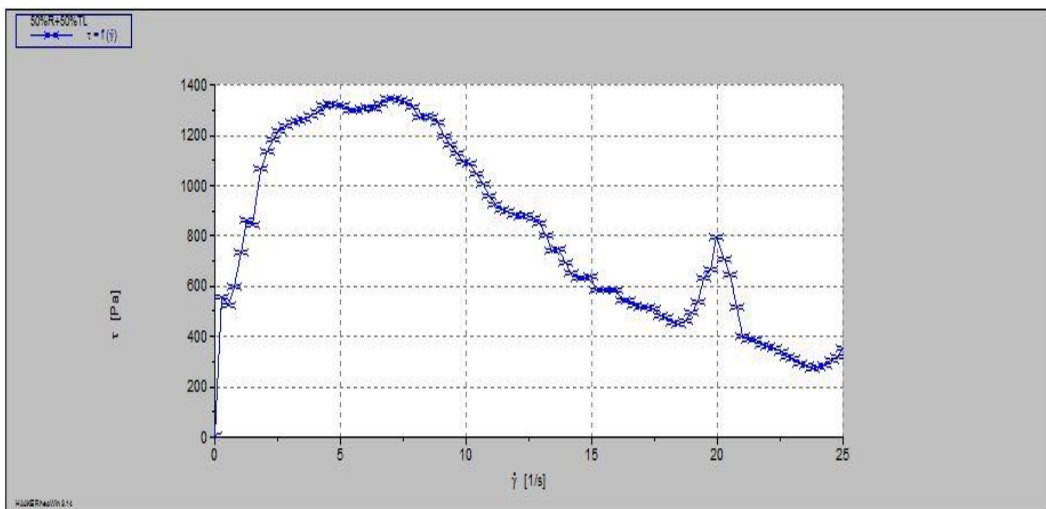


Figure I.21 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée à la résine 50% avec 50% du talc

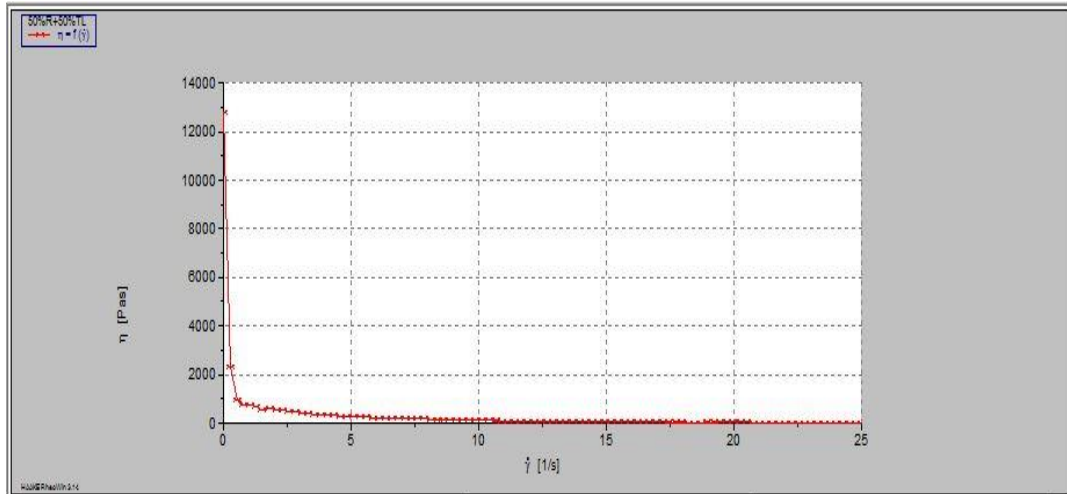


Figure I.22 : Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement

Avec la résine à 50% avec 50%de talc on a une pâte très épaisse qui un peu dure. (1300 Pa pour la contrainte et valeurs maximales de la viscosité 13000 à 0 Pas), on peut expliquer ces observations par la formation d'une pâte de résine/talc, qui perd toute sa fluidité par l'effet absorbant du talc, et dû essentiellement à la saturation des liaisons entre les molécules de la résine et le talc. Ce qui augmente la contrainte de cisaillement par la destruction de ces liaisons au début, et une décroissance par la suite

I.7. Courbes d'écoulements des mélanges à différents taux de talc

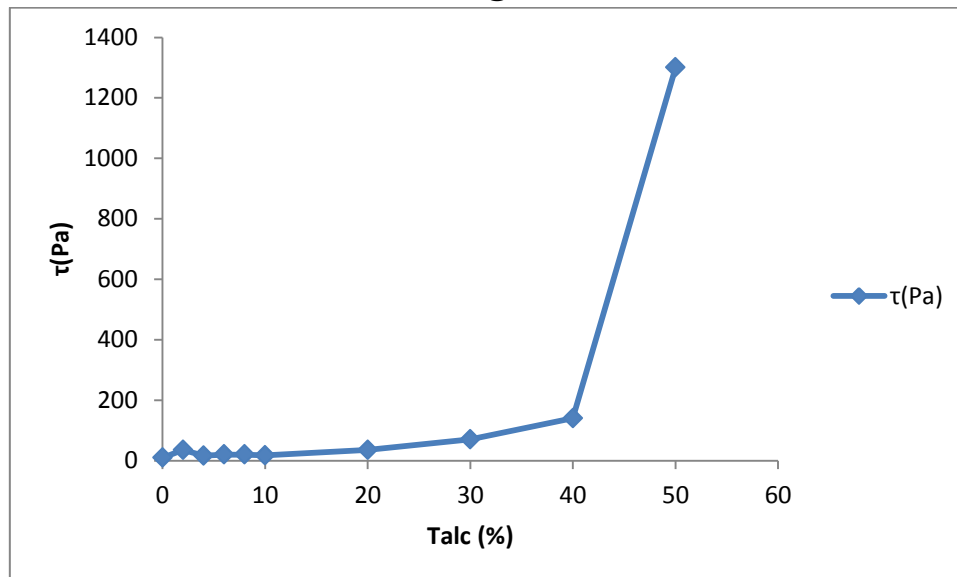


Figure I.23: Evolution de la contrainte de cisaillement des mélanges en fonction concentration de talc

D'après la figure on observe une augmentation du taux de déformation de cisaillement des mélanges avec l'augmentation de la concentration du Talc.

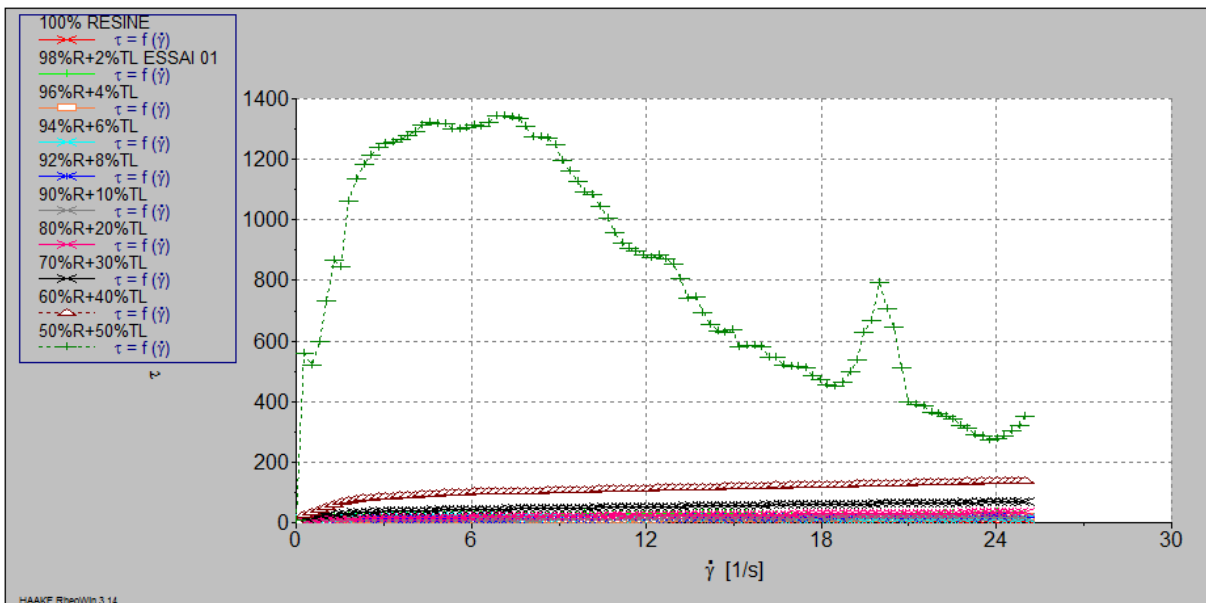


Figure I.24: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement associée aux mélanges

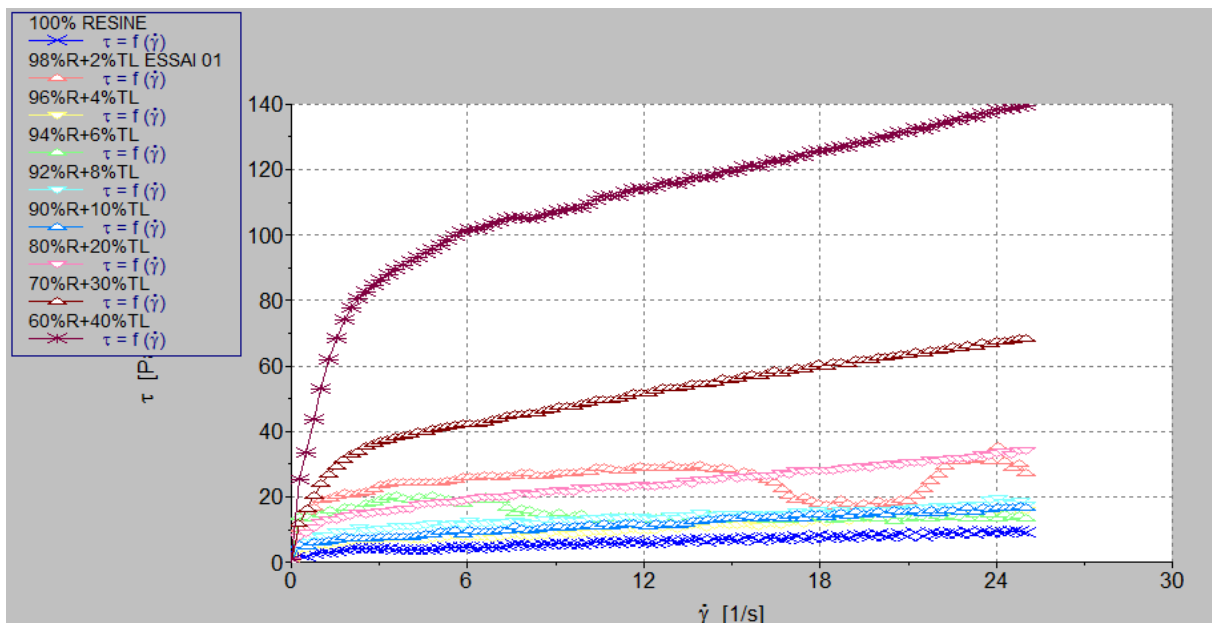


Figure I.25: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement du mélange de 100 à 60 %

Les résultats associés à la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à différentes concentrations de talc sont cohérents et sont en accord avec la littérature.

En effet, plus la concentration de talc augmente, plus les liaisons augmentent, plus on observe le passage d'un état fluide visqueux à un état de fluide pâteux puis à un état de pâte, plus les contraintes de cisaillement deviennent intenses en grandeur.

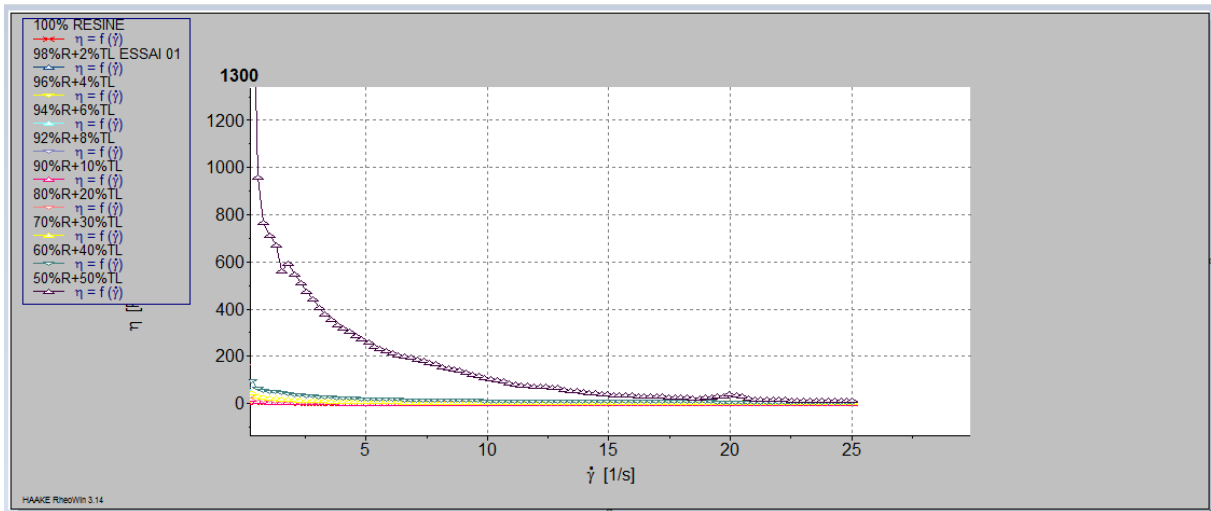


Figure I.26 : Evolution de la viscosité des mélanges en fonction du taux de cisaillement

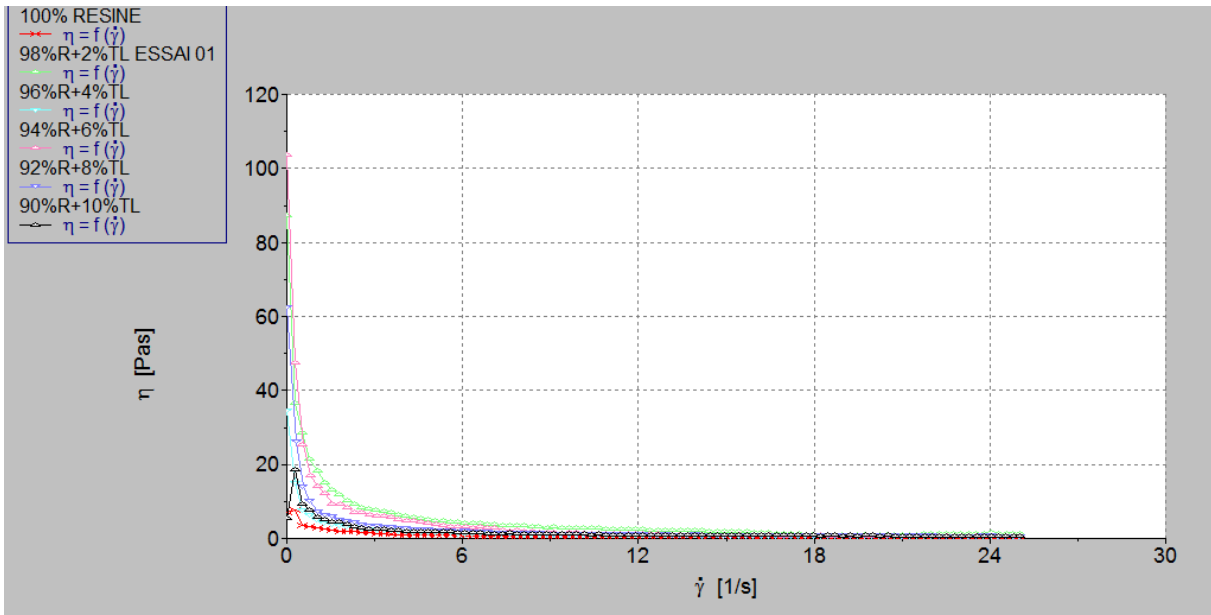


Figure I.27 : Evolution de la viscosité de 100 à 90%

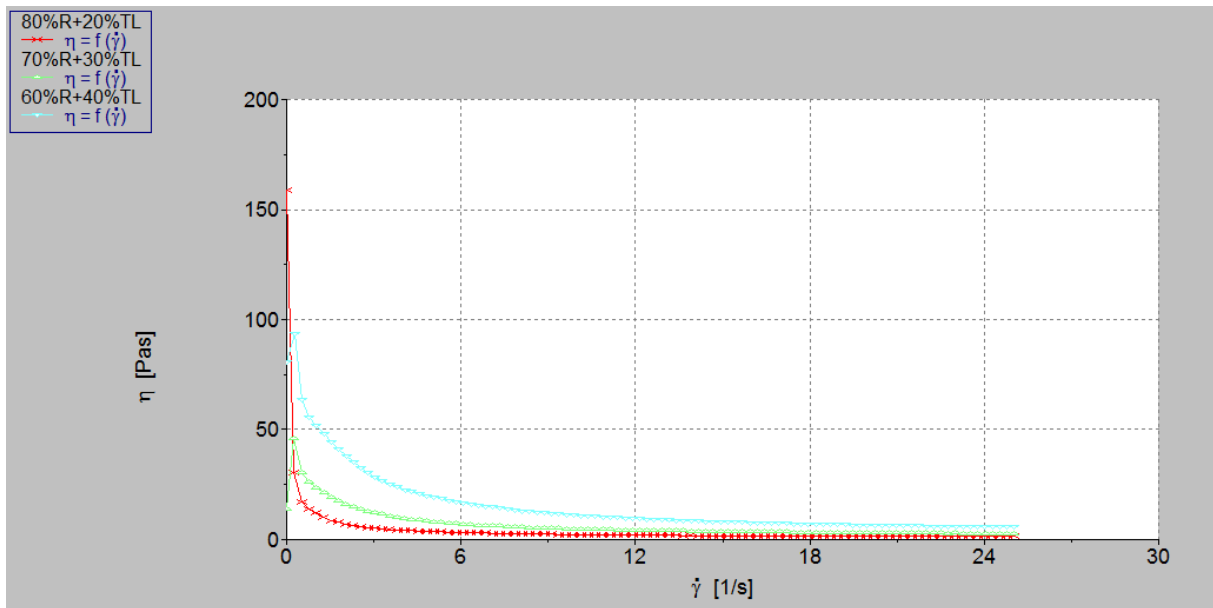


Figure I.28 : Evolution de la viscosité de 80 à 60%

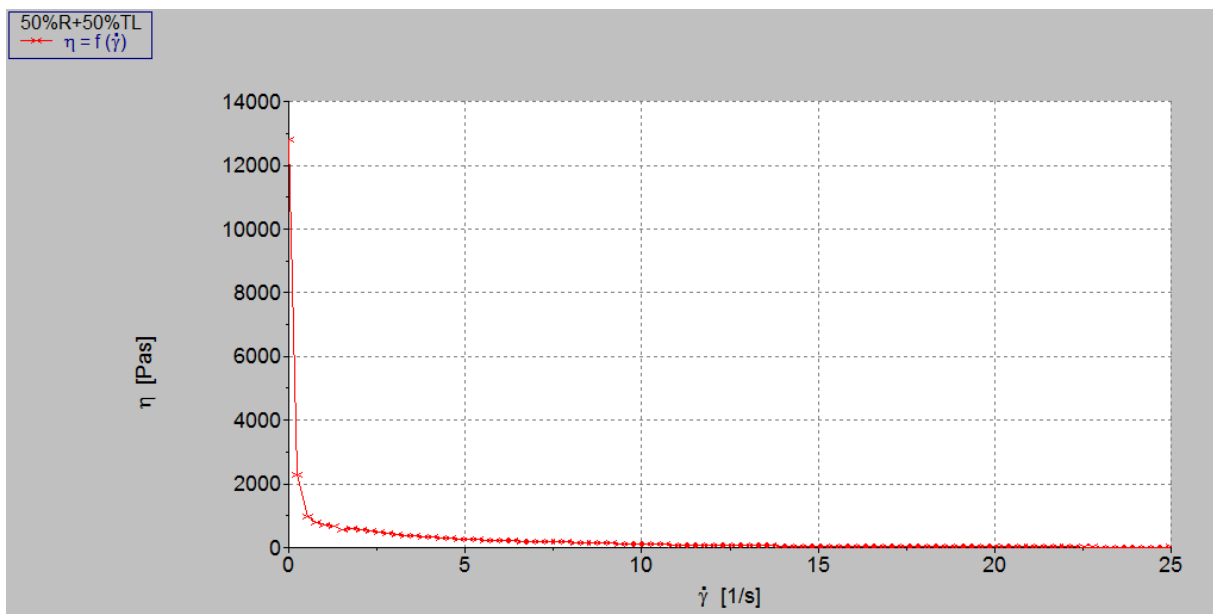


Figure I.29 : Evolution de la viscosité de 50%

Les résultats associés à la viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes concentrations de talc sont cohérents et sont en accord avec la littérature.

En effet, plus la concentration de talc augmente, plus les liaisons augmentent, plus on observe le passage d'un état de fluide visqueux à un état de fluide pâteux et à un état de pâte, plus les viscosités de cisaillement deviennent intenses en grandeur.

Conclusion générale

Ce travail a été bénéfique à plus d'un titre. En effet, dans un premier temps nous avons complété notre cursus par des connaissances théoriques et pratiques associées à la rhéologie théorique et expérimentale.

Dans un deuxième temps, nous avons amélioré nos connaissances en science et technologie des matériaux polymériques.

Enfin, l'élaboration et la caractérisation rhéologique de formulations à base de la résine polyester et de talc, nous permis de déterminer le comportement et les propriétés rhéologiques ,à la fois, des matières de base et de différents mélanges et ce, en faisant varier la concentration en talc.

Les résultats obtenus sont satisfaisants et en accord avec la littérature. Par conséquent, nous espérons que cette modeste contribution peut apporter un plus aux applications industrielles fort nombreuses en Algérie.

Bibliographie

- [1]. Dossier technique de l'ingénieur. Rhéologie des polymères fondus 1981.
- [2]. Guy Couarraze et J. L. Grossiord. Initiation à la rhéologie. Edition TEC&DOC 2000.
- [3]. P. Coussot J - L Grossi ord Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton. Edition EDP Sciences 2001
- [4]. RAKESH K. GUPTA Polymer and composite rheology. Edition Maecel Dekker INC
- [5]. Kaouther BEN AZOUZ AHMED." Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères" thèse de doctorat; université de haute Alsace. 2010.
- [6].C.Zhong, Y.jiang, F.Guo, P.liu, W.Wu, J.Liao "effect of humidity on transport mechanism in Ag/7,7,8,8-tetracyanoquinodimethaneBilayer film", japanese journal of applied physics Vol.45, No.4A, P2722-2725, (2006).
- [7]. Michel fontanille, Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie Des polymères (cour),2e et 3^e cycles.Dunod, paris, 4-5(2005).
- [8] : J.Mertin et al ; „traité des matériaux“ ; tome 14, (2001).
- [9]. Yoann Lamy." Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC" thèse doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon; 2012.
- [10].<http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>
- [11].<http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>
- [12].Glossaire des matériaux composites Edition CARMA, octobre 2006.
- [13].<http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/talc.html>.