

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique



MEMOIRE

DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme académique Master en Génie Mécanique

Option : Génie des Matériaux

THEME :

Etude du vieillissement d'un matériau composite sous différentes atmosphères

« Matrice polyester chargé en PET recyclé »

Proposé par et dirigé par :

Mme. MOHELLEBI Fadhila

Co-encadreur:

Mr. MOHELLEBI Mouloud

Présenté par :

Mr. KESSAL Menad

Mr. MOUHOUS Said

2020/2021

REMERCIEMENTS

On remercie en premier lieu le Bon Dieu de nos avoir offert la force et le courage d'aller au bout de notre objectif.

On tient à exprimer notre profonde gratitude à nos parents et a toute notre famille, qui grâce à leurs soutiens, notre travail a vu le jour.

On remercie profondément notre promotrice Madame MOHELLEBI F, d'avoir accepté de diriger notre travail, par son soutien et ses conseils pertinents qui nous ont permis de travailler tranquillement.

J'adresse mes plus vifs remerciements et reconnaissances à Mr MOHELLEBI M pour sa disponibilité et aide précieuse. Je remercie les membres du jury qui me font l'honneur d'examiner mon travail.

On remercie profondément Madame MANSOURI L, de nos avoir guidé tout le long de notre mémoire ainsi pour son aide et ses conseils.

On remercie les membres des laboratoires de : l'université UMMTO, Laboratoire Matériaux, Procédés et Environnement (Boumerdes) pour leur aide précieuse.

On remercie les membres de la société AZEFFOUN MARINE, en particulier son PDG.

On remercie nos camarades de promotion pour leur soutien.

Nos sincères remerciements vont à tous nos enseignants. Nos remerciements vont également à tous ceux et celles qui de près ou de loin, ont porté aide et encouragement.

KESSAL Menad et MOUHOUS Said

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenue tout au long de mes études

A mon cher frère ;

A mes chers grands parents ;

A toutes les personnes que j'aime et qui ont toujours été affectueuses et serviables ;

A mes amis et à mes collègues

KESSAL Menad

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenue tout au long de mes études

Aux membres de ma famille ;

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'inspirent et me poussent à offrir le meilleur de moi-même ;

A mes amis et à mes collègues

MOUHOUS Said

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite.

Figure I.2 : Les différentes formes de présentation de la fibre du verre.

Figure I.3 : Mat de verre.

Figure I.4 : Chaîne et Trame d'un Tissu.

Figure I.5 : Les principaux types d'armure utilisés pour le tissage des tissus.

Figure I.6 : Tissage cylindrique et conique.

Figure I.7: Tissus multidirectionnels.

Figure I.8 : Principaux matériaux de renforts.

Figure I.9 : Organigramme des principaux matériaux des matrice.

Figure I.10 : Exemple de charges utilisées dans les matériaux composites organiques

Figure I.11 : Principe de moulage au contact.

Figure I.12 : Moulage par projection simultanée.

Figure I.13 : Injection thermodurcissable BMC.

Figure I.14 : Moulage par compression thermodurcissable SMC.

Figure I.15 : Moulage par pultrusion.

Figure I.16 : Principe de l'enroulement filamentaire.

Figure I.17 : Composite monocouche.

Figure I.18 : Composite stratifié.

Figure I.19 : composite sandwich.

Figure I.20 : Construction des navires en bois.

Figure I.21 : Construction des navires en acier.

Figure I.22 : Construction des navires en matériaux composites.

Figure II.1 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires.

Figure II.2 : Dégradation thermique par rupture ionique.

Figure II.3 : Processus de réticulation des chaînes macromoléculaires.

Figure II.4 : Pénétration d'un solvant dans un polymère.

Figure II.5 : Réaction générale d'hydrolyse.

Figure II.6 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

Figure II.7 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithme ».

Figure II.8 : Courbe d'absorption Fickienne.

Figure II.9 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne.

Figure II.10 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.

Figure II.13 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET.

Figure II.14 : Schéma de principe de la valorisation.

Figure II.15 : Tank où se déroule le séchage.

Figure II.16 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis.

Figure II.17 : Processus de fabrication des fibres synthétiques (exemple du filage à l'état fondu du polyéthylène téréphtalate).

Figure II.18 : Dispositif de machine de frisage de fibre (Crimper).

Figure III.1 : Les matériaux utilisés pour l'élaboration du matériau composite.

Figure III.2 : Moules utilisés pour l'étude.

Figure III.3 : Le matériel utilisé pour l'élaboration du matériau composite.

Figure III.4 : Quelques étapes de l'élaboration du matériau composite

Figure III.5 : Etapes suivies pour finaliser l'élaboration des éprouvettes d'étude.

Figure III.6 : Appareil de spectroscopie IFTR.

Figure III.7 : Schéma d'un microscope optique monoculaire.

Figure III.8 : Machine de compression IBERTEST.

Figure III.9 : Essai de compression.

Figure III.10 : Eprouvette de compression de forme prismatique carrée

Figure III.11 : Essai de flexion trois points.

Figure III.12 : Eprouvette de flexion.

Figure III.13 : Microdurometre.

Figure IV.1 : Superposition des spectres IR de la résine seule (noire) et de la résine chargée en PET recyclé (rouge).

Figure IV.2 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps d'immersion dans l'eau de javel

Figure IV.3 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps d'immersion dans l'eau distillée.

Figure IV.4 Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps d'immersion dans l'eau de mer.

Figure IV.5 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps à l'aire sec.

Figure IV.6 : Superposition des spectres IR du matériau composite vieilli à $t_1 = 24h$ et pour différents milieux de vieillissement.

Figure IV.7 : Observation au microscope optique de la surface des éprouvettes en flexion de la résine seule pour les différents temps de vieillissement. Grossissement à gauche Gr 40, à droite Gr.

Figure IV.8 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression de la résine seule pour les différents temps de vieillissement.

Figure IV.9 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve à l'air sec.

Figure IV.10 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve dans l'eau distillée.

Figure IV.11 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve dans l'eau de mer.

Figure IV.12 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve dans l'eau de Javel.

Figure IV.13 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli à $t_1 = 24h$ pour tous les milieux de vieillissement.

Figure IV.14 : L'évolution du taux d'absorption en fonction du temps dans l'eau de mer.

Figure. IV.15 : L'évolution du taux d'absorption en fonction du temps dans l'eau distillée.

Figure IV.16 : L'évolution du taux d'absorption en fonction du temps dans la javel.

Figure IV.17 : Comportement en flexion de la résine polyester avant le vieillissement.

Figure IV.18 : Comportement en flexion de la résine polyester vieillie, à différents temps de vieillissement, à sec, en fonction du temps.

Figure IV.19 : L'évolution des caractéristiques mécaniques de la résine en flexion en fonction du temps.

Figure IV.20 : Comportement en compression de la résine polyester

Figure IV.21 : Comportement en flexion de la résine polyester vieillie à sec en fonction du temps.

Figure IV.22 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps de la résine seule vieillie à sec en compression.

Figure IV.23 : Comportement en compression du composite non vieilli

Figure IV.24 : Comportement en compression du composite vieilli à sec en fonction de temps.

Figure IV.25 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps, du composite vieilli à sec en compression.

Figure IV.26 : Comportement en compression du composite vieilli dans l'eau de mer en fonction de temps

Figure IV.27 : Variation des caractéristiques mécaniques en compression, en fonction du temps, du composite vieilli à l'eau de mer.

Figure IV.28 : Comportement en compression du composite vieilli dans l'eau en fonction de temps.

Figure IV.29 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps du composite vieilli à l'eau distillée en compression.

Figure IV.30 : Comportement en compression du composite vieilli dans l'eau de javel en fonction de temps.

Figure IV.31 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps du composite vieilli à l'eau javel en compression.

Figure IV.32 : La variation de la microdureté Hv en fonction du temps de maintien pour le polyester.

Figure IV.33 : La variation de la microdureté Hv en fonction du temps de maintien et différents milieux pour le matériau PET recyclé +polyester.

Figure IV.34 : Présentation comparative des caractéristiques mécanique entre résine et composite (Résine/PET recyclé).

Figure IV.35 : Variation des caractéristiques mécaniques des matériaux au cours de temps.

Figure IV.36 : Variation des caractéristiques en fonction du temps du composite vieilli dans différents milieux en compression.

Figure IV.37 : Présentation comparative des valeurs la microdurté Hv en fonction du temps entre résine et composite (résine/PET recyclé).

Figure IV.38 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) à sec.

Figure IV.39 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) dans l'eau de mer.

Figure IV.40 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) dans l'eau distillée.

Figure IV.41 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) dans l'eau de javel.

LISTE DE TABLEAUX

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des fibres de Carbone.

Tableau I.2: Quelques compositions de fibre de verre E, D, R.

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients de la fibre de verre.

Tableau I.4 : Principales caractéristiques des résines thermodurcissables.

Tableau II.1 : Applications du PET en fonction de sa viscosité.

Tableau II.2 : paramètres de la maille du PET.

Tableau II.3 : Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection.

Tableau III.1 : La fiche technique de la résine.

Tableau III.2 : Dimensions (en mm) des éprouvettes de compression, selon NFT 51.101.

Tableau III.3 : Dimensions (en mm) des éprouvettes de flexion trois points, selon ISO14125.

Tableau IV.1 : Taux d'absorption et coefficient de diffusion (D) selon différents solvants.

Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques en flexion de la résine polyester vieillie à sec en fonction du temps.

Tableau IV.3 : Caractéristiques mécaniques en compression de la résine polyester vieillie.

Tableau IV.4. Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie à sec.

Tableau IV.5 : Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie dans l'eau de mer.

Tableau IV.6 : Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie dans l'eau distillée.

Tableau IV.7 : Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie dans l'eau javel

Tableau IV.8 : Microdureté Hv de nos matériaux vieillis dans différents milieux en fonction du temps.

LISTE DES SYMBOLES

- C*** : Concentration de solvant au sein e milieu.
- D*** : Coefficient de diffusion de milieu.
- Dpn*** : Degré de polymérisation moyenne en nombre.
- Dt*** : Temps d'apprition ou de vie.
- E*** : Module d'Young.
- Ea*** : Energie d'activation de la diffusion.
- Ef*** : Module d'élasticité de flexion.
- Etr*** : Module de traction.
- Fr*** : Charge à la rupture.
- Mn*** : Masse molaire en nombre.
- Ms*** : Masse d'eau absorbée.
- Mt*** : Masse totale.
- Mw*** : Masse molaire moyenne en poids.
- R*** : Constante des gaz parfaits.
- Rc*** : Résistance à la compression.
- Rt*** : Résistance à la traction.
- Tg*** : Température de transition vitreuse.
- Δh** : Déformation relative.
- σ_r** : Contrainte à rupture.
- σ_{tr}** : Contrainte de traction.
- v*** : Vitesse d'un phénomène physique ou chimique.
- φ** : Flux.
- \emptyset** : Vitesse de diffusion.
- ε** : Déformation.

LISTE DES ABREVIATIONS

BMC : Bulk Molding Compund.

CEN : Comité européen de Normalisation.

DMT : Diméthyle téréphtalate.

HM : Haute module.

HR : Haute résistance.

HT : Haute ténacité.

IR : Infra rouge.

I.R.T.F : Infrarouge à transformée de Fourier.

ISO : International standarzation Organization.

MEG : Mono éthylène glycol.

NFT : Norme française.

PAN : Polyacrylonitrile.

PBT : Polybutylénique.

PC : Polycarbonate.

PCI : Pouvoir calorifique inférieure.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PET : Poly téréphtalate éthylénique.

POM : Polyoxyméthylène.

PP : Polypropylène.

PPS : Polysulfure de phénylène.

PSU : Polysulfure.

PVC : Polyvinyle chloride.

SMC : Sheet Molding Compund.

TD : Thermodurcissable

TP : Thermoplastique.

TPA : Acide téréphtalique.

TS : Thermostable.

UD : Unidirectionnelle.

UV : Ultraviolet.

RX : Rayon X.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

I.1. Introduction :.....	3
I.2. Définition d'un matériau composite :	3
I.3. Classification des matériaux composites :	4
I.4. Les différents constituants d'un matériau composite :	5
I.5. Mise en œuvre des matériaux composites :	21
I.6. Architecture des matériaux composites :	25
I.7. Domaines d'application des composites :.....	27
I.8. Les matériaux composites dans la construction navale :	28
I.9. Conclusion :	31

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

II.1. Introduction :	32
II.2. Notion de dégradation :	32
II.3. Dégradation hydrolytique :	33
II.4. Dégradation thermique :	34
II.5. Dégradation thermo-oxydation :	34

II.6. Photo dégradation :	35
II.7. Dégradation mécanique :	35
II.8. Mécanisme de dégradation :	36
II.9. Vieillissement naturel :	38
II.10. Vieillissement accéléré :	39
II.11. Corrélation entre vieillissement naturel et accéléré :	39
II.12. Paramètres influençant sur les propriétés physico-chimiques des composites :	40
II.13. Comportement des structures composites exposées à un fluide :	41
II.14. Le polyéthylène Téréphtalate (PET) :	44
II.15. Conclusion :	57

Chapitre III : Technique d'élaboration et de caractérisation.

III.1. Introduction :	58
III.2. Matériaux et matériels utilisés :	58
III.3. Caractérisation du matériau composite :	62
III.4. Conclusion :	71

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	72
IV. 2. Résultats de la caractérisation physique	73
IV. 3. Résultats de la caractérisation mécanique.....	98

IV.4. Discussion des résultats : 116

IV.5. Conclusion 122

Conclusion générale 124

Références bibliographiques.

Introduction générale

Introduction générale

La révolution industrielle s'intéresse à chercher, développer et caractériser de nouveaux matériaux destinés à être utilisés dans des secteurs de haute technologie (l'aéronautique, l'aérospatial, l'automobile, etc..). Parmi ces matériaux, les composites qui ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit le moins coûteux possible, soit le plus performant ou bien les deux à la fois. Leur diversité permet leur utilisation pour de multiples applications dans la réalisation de pièces structurales de dimensions diverses. Cependant, leur développement est lié aujourd'hui à une meilleure connaissance de leur comportement sous diverses sollicitations, à savoir sollicitations mécaniques et environnementales. Ainsi que, les évolutions de leurs caractéristiques à long terme.

La durabilité des composites à matrice organique n'est pas encore maîtrisée car ils sont très sensibles aux dommages induits par l'environnement et qui dégradent leurs propriétés physiques et mécaniques d'une façon sévère. L'enjeu de ce travail est de connaître le comportement de deux matériaux : une résine polyester, et un matériau composite (résine polyester chargée en fibre de PET recyclé), de suivre leur évolution dans le temps. Nos matériaux ainsi élaborés, ont suivi un vieillissement accéléré dans l'étuve à une température de 60°C, dans différents milieux (à sec, l'eau de mer, l'eau distillée et l'eau de javel). L'influence de ces vieillissements sur les caractéristiques intrinsèques de nos matériaux est ainsi analysée. Six temps du vieillissement sont pris en considération, t_0 (temps de référence) t_1 après 24h, t_2 après 48h, t_3 après 72h, t_{4_1} après 144h, t_5 après 216h et t_6 après 288h de vieillissement. La résine est essentiellement utilisée pour la construction de navire de pêche et de loisir, d'où nous trouvons l'intérêt d'étudier son vieillissement dans les différents milieux ainsi cités en haut.

La dégradation de notre matériau composite en fonction du temps de vieillissement et en fonction du milieu de vieillissement est analysée sous différentes échelles :

- au niveau de la dégradation moléculaire, nous avons utilisé une analyse spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier IFTR, qui nous a permis de relever les différentes fonctions chimiques existant dans la résine et dans le matériau composite, comparer l'évolution de ces fonctions selon le milieu et à travers le vieillissement.
- Nous nous sommes intéressés à l'absorption de notre matériau composite, l'absorption du solvant dont il est immergé, en déterminant la vitesse d'absorption ainsi que le temps de saturation.

Introduction générale

- Des observations au microscope optiques sont prises pour chaque milieu de vieillissement et pour chaque temps de vieillissement, ces mêmes observations ont été menées après essais mécaniques.

- Du point de vue comportements mécaniques des essais de flexion trois points sont menés sur la résine polyester, et des essais de compression sont effectués sur la résine seul et sur le matériau composite.

- l'influence du milieu de vieillissement et du temps de vieillissement sur l'état de surface de notre matériau composite est prise en considération en faisant une analyse de micro dureté pour nos échantillons.

Dans notre présentation de ce travail, nous l'avons organisé sur quatre chapitres, les deux premiers chapitres représentent une partie théorique, et les deux derniers chapitres représentent une partie d'élaboration et d'expérimentation.

- Dans le premier chapitre de la partie théorique : on a vu la présentation globale sur les matériaux composites du point de vue du rôle de chaque constituants, type, architecture, mise en œuvre et domaines d'application des composites.
- Dans le deuxième chapitre de la partie théorique : on parle de la dégradation des matériaux composites : ses causes et ses conséquences....
- Dans le premier chapitre de la partie expérimental : nous présentant les méthodes et les étapes suivies pour élaborer et caractériser notre matériau composite.
- Dans le deuxième chapitre de la partie expérimental : on a entamé la présentation et la discussion des résultats des différents essais de la caractérisation qu'on a utilisés.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale, où nous mettons en avant les résultats les plus pertinents obtenus de notre étude, les observations et les techniques que nous n'avons pas pu utiliser pour mieux cerner cette recherche est mis en perspective, en vue d'une amélioration de nos résultats.

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

I.1. Introduction

Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée avec les fibres de verre et de carbone, les composites ne cessent de d'évoluer vers des produits qui sont les moins chers et les plus performants, ces matériaux sont actuellement très impliqués dans l'industrie et particulièrement dans les domaines aérospatial et aéronautique et les constructions navales, pour des différentes raisons dont voici : Excellent rapport masse, rigidité, résistance en comparaison des matériaux métalliques, ainsi que leur résistance à la fatigue et à la corrosion

On notera toutefois que, bien que l'industrie aéronautique reste un acteur majeur du développement des structures hautes performances, les matériaux composites sont également très utilisés dans le domaine naval, du sport, du génie civil, du secteur automobile, du domaine éolien (principal consommateur actuel de fibres de carbone) et du domaine pétrolier off-shore.

I.2. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est une combinaison ou assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles, de nature différente, et dont les propriétés sont la somme de celles des constituants, ou mieux encore. La zone de contact entre chacun des matériaux constitue l'interface, dont la qualité est très influente sur les caractéristiques mécaniques et physiques du composite [1].

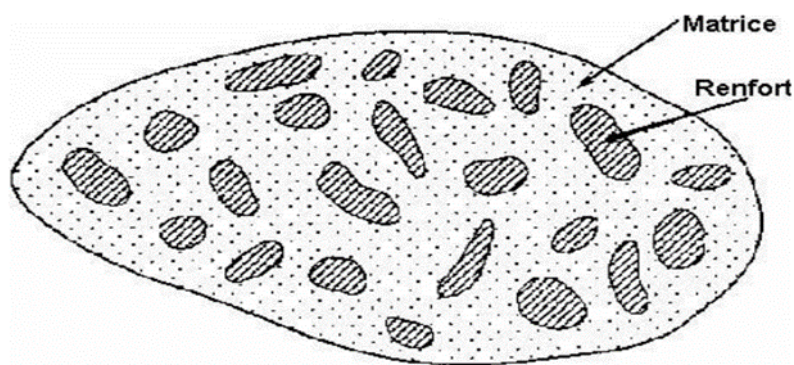


Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite [2]

I.3. Classification des matériaux composites

Les matériaux composites peuvent être classés selon la forme de leurs constituants ou selon la nature des composites.

I.3.1. Classification suivant la forme des constituants

Les composites sont classés en deux classes selon la forme des constituants : les matériaux composites à particules et les matériaux composites à fibres.

I.3.1.1. Composites à fibres

Un matériau composite est un matériau composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres se présentent soit sous forme de fibres continues (Fibres courtes), soit sous forme de fibres discontinues (Fibres coupées). L'arrangement des fibres, leur orientation, ont un rôle principal dans les propriétés mécaniques des matériaux composites, et tout ça pour obtenir de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotrope dans un plan [2].

On peut modifier et moduler à volonté les comportements mécanique et physique en jouant sur :

- La nature des constituants.
- La proportion des constituants.
- L'orientation des fibres.

I.3.1.2. Composites à particules [2]

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules, et ces particules ne possèdent pas de dimension privilégiée.

On générale, les particules sont utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution de retrait, etc. Dans des nombreux cas ces particules sont utilisées comme des charges pour réduire le cout du matériau, sans en diminuer les caractéristiques.

Le choix de l'association matrice-particules dépend des propriétés souhaitées. Par exemple, des particules de métaux fragiles tel le tungstène, le chrome et le molybdène incorporées dans des métaux ductiles augmenteront leurs propriétés à températures élevées, tout en conservant

le caractère ductile à température ambiante. La charge CaCO₃ ajoutée à un thermoplastique (Polypropylène) augmente la résistance mécanique de ce dernier.

I.3.2. Classification selon la nature des constituants [2]

Selon la nature de la matrice, les matériaux sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice minérale ou à matrice métallique.

Parmi ces composites, nous pouvons citer :

A. Composites à matrice organique (résine, charge), avec :

- Des fibres minérales : verre, carbone, etc.
- Des fibres organiques : kevlar, polyamides, etc.
- Des fibres métalliques : bore, aluminium, etc.

B. Composites à matrice métallique (alliages légers et ultralégers) :

- Des fibres minérales : carbone, carbure de silicium (SiC), etc.
- Des fibres métalliques : bore, etc.
- Des fibres métal-minérales : fibres de bore revêtement de carbure de silicium (BorSiC).

C. Composites à matrice minérale (céramiques), avec :

- Des fibres métalliques : bore, etc.
- Des particules métalliques : cermets, etc.
- Des particules minérales : carbures, nitrures, etc.

I.4. Les différents constituants d'un matériau composite

En générale, les constituants d'un composite sont les renforts, la matrice (résine), les charges et additifs.

I.4.1. Les renforts

Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction, la rupture, dureté et la rigidité des matériaux composites, du côté physique ils permettent d'améliorer le

comportement thermique, la tenue en hautes températures, tenue en feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques, etc. [1]

Ils se présentent sous forme de fibres ou formes dérivées :

I.4.1.1. Fibres

Les fibres sont les éléments principaux qui participent à la résistance mécanique recherchée dans les matériaux composites. En pratique, elles se présentent sous forme de filaments de plus au moins longs [1].

Les fibres se présentent sous diverses formes commerciales :

A. Formes linéiques [1]

- Fil de base : ensemble de filaments élémentaires.
- Fil simple : ensemble de fils de base unitaires continus ou discontinus, maintenus ensemble par torsion.
- Fil retors : ensemble de fils simples retordus ensemble.
- Fil câblé : ensemble de fils retors, avec éventuellement des fils simples retordus une ou plusieurs fois ensemble.
- Mèches : ensemble de fibres élémentaires discontinues
- Stratifil : ensemble de fils de base continus.

L'unité de masse linéique est le tex, masse d'un fil de longueur égale à 1000 mètres, soit :

$$1 \text{ tex} = 1 \text{ g/Km.}$$

En fait, on devrait plutôt écrire :

$$1 \text{ tex} = 10^{-6} \text{ kg/m.}$$

Conformément au système S.I d'unité.

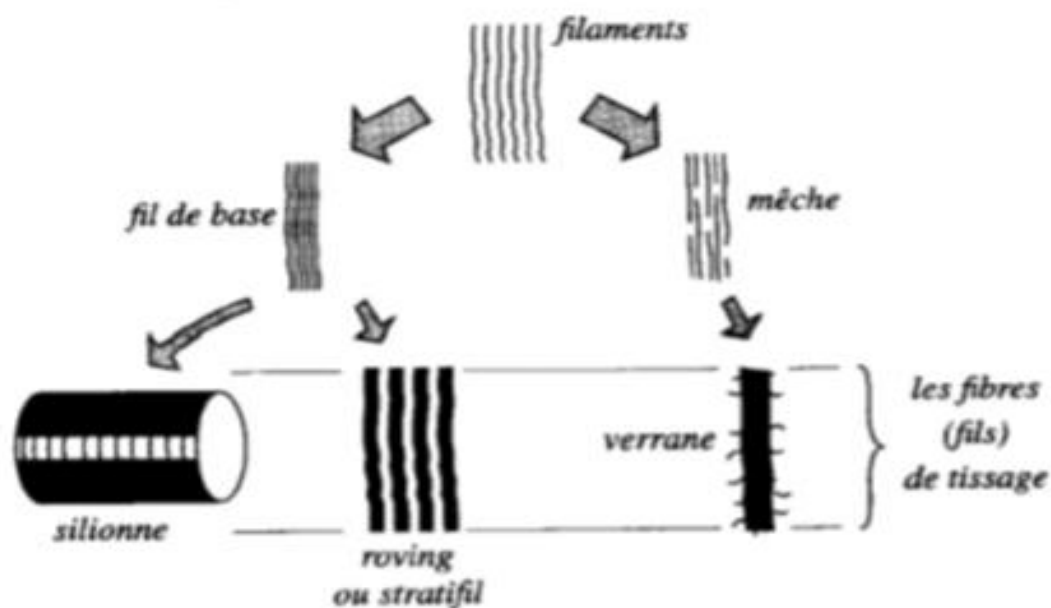


Figure I.2 : Les différentes formes de présentation de la fibre du verre [1]

B. Formes surfaciques

Les fils peuvent être réalisés sous forme surfaciques de divers types : mats, tissus ou rubans.

B.1. Les mats (à fil coupé, à fil continu) [2]

Les mats sont des nappes, disposés dans un plan sans aucune orientation préférentielle. Ils sont maintenus ensemble par un liant soluble ou non dans les résines.

La différence entre les mats à fils coupés et les mats à fils continus se situe dans la propriété de déformabilité. Les mats fils coupés sont peu déformables alors que les mats à fils continus permettent d'obtenir des « emboutis » profonds par un allongement régulier du mat dans toutes les directions.



Figure I.3 : Mat de verre

B.2. Les tissus et rubans [2]

Le tissu ou ruban est un ensemble surfacique de fils, de mèches, formé par l'entrecroisement perpendiculaire des fils, réalisées sur un métier à tisser, constitué :

- D'une chaîne, ensemble de fils parallèles répartis dans un plan suivant la longueur du tissu.
- D'une trame, ensemble de fils s'encroisant avec le fils de chaîne.

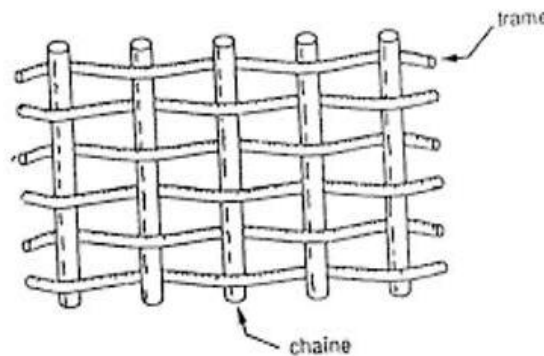


Figure I.4 : Chaîne et Trame d'un Tissu [2]

Selon le schéma d'entrecroisement des fils de chaîne et les fils de trame, on distingue plusieurs types de tissage :

- Armure toile ou taffetas.
- Armure satin.
- Armure sergé.
- Armure haute module.
- Armure unidirectionnelle.

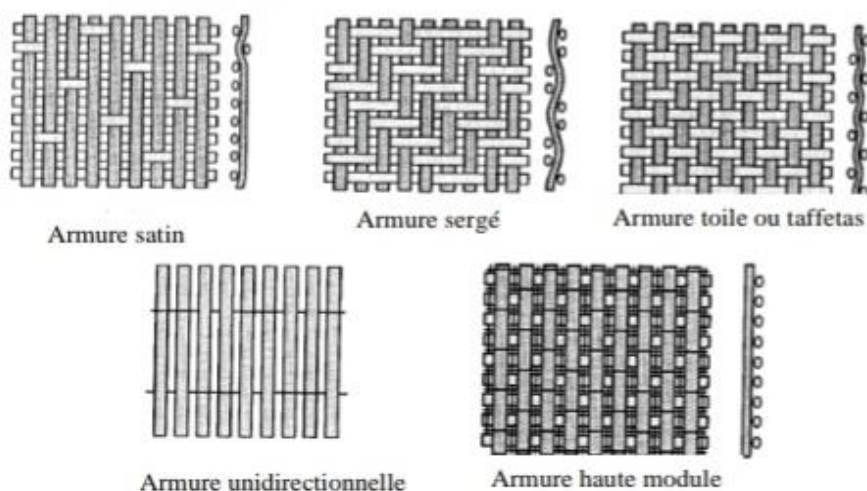


Figure I.5 : Les principaux types d'armure utilisés pour le tissage des tissus [2]

C. Formes multidirectionnelles

C.1. Tresses et préformes

Les fils s'entrecroisent en hélice sur un objet (matrice) cylindrique ou sur une pièce de révolution ayant un diamètre variable le long de son arc. Le diamètre de la tresse est lié à l'hélice, par conséquent à l'angle que font les fils entre eux [2].

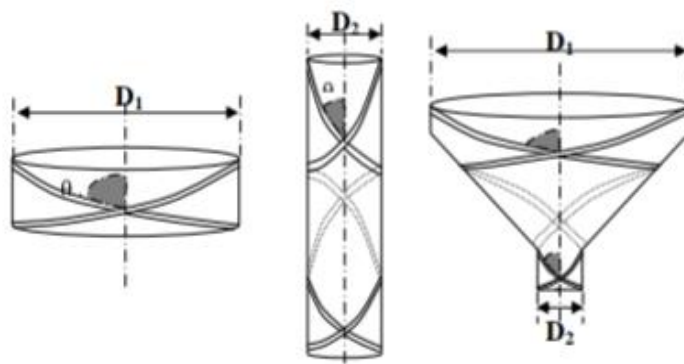


Figure I.6 : Tissage cylindrique et conique [1]

C.2. Tissus multidirectionnels

Les fibres volumiques sont tissées dans plusieurs directions pour obtenir un tissu très dense et épais mais par conséquent peu souple, et caractérisé par le nombre de directions de tissage, il est utilisé par exemple pour la réalisation de tuyère [1]. La figure I.7 montre le tissage en 3D (a) et en 4D (b).

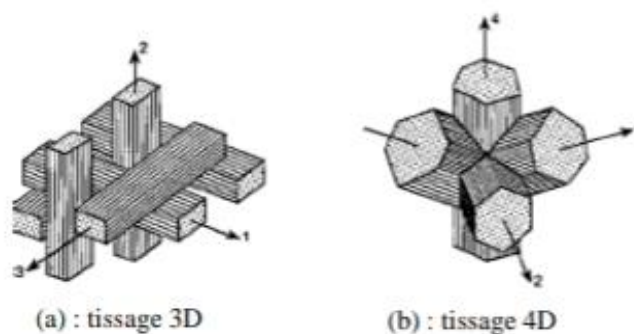


Figure I.7: Tissus multidirectionnels [2]

I.4.1.2. Différentes natures des renforts

Les renforts peuvent être d'origine organiques ou inorganiques, comme illustré sur la figure.

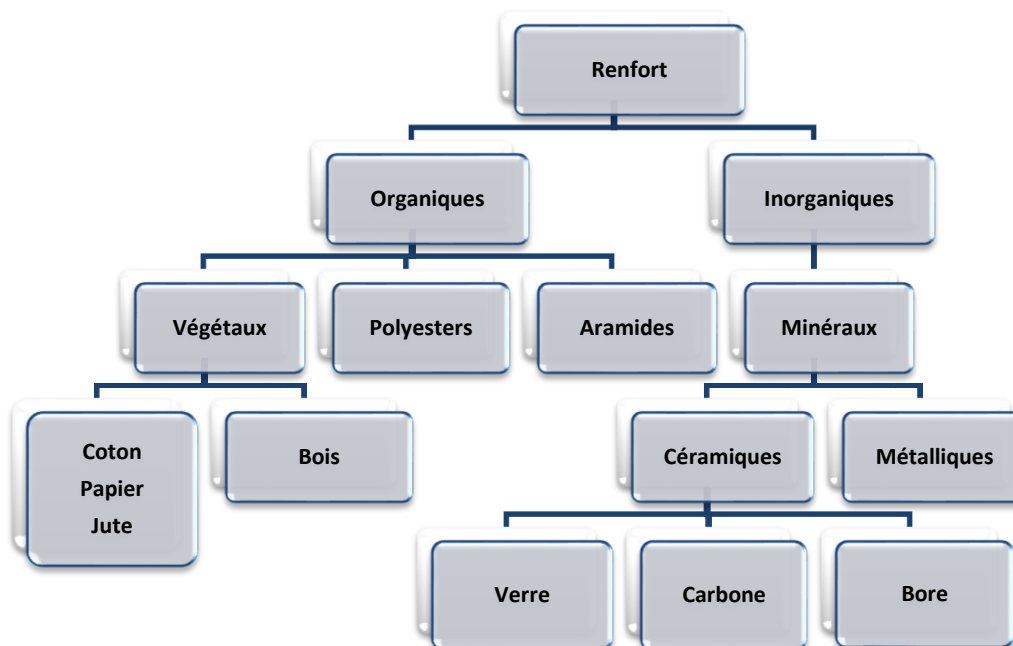


Figure I.8 : Principaux matériaux de renforts [1]

La forme la plus utilisée pour les renforts est la forme fibreuse dont les fibres de verre et de Carbone, grâce à leurs propriétés :

A. Fibre de Carbone

Les fibres de carbone sont des céramiques d'origine inorganiques, constituée de fibre acrylique à partir du poly acrylonitrile (PAN). En raison de la diversité des techniques de

fabrication et de nombre de paramètres entrant en jeu. Les fibres de carbone possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques d'autant plus que leur masse volumique est faible et ont une excellente tenue en température en atmosphère non oxydante [1].

On distingue deux groupes :

- Les fibres à haut ténacité (HT) ou haute résistance (HR) $\sigma_{tr} = 3000$ Mpa.
- Les fibres à haut module (HM) de module en traction élevé $E_{tr} = 400000$ Mpa.

Le tableau ci-dessous illustre certains avantages et inconvénients des fibres de carbone

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des fibres de Carbone

Avantages des fibres de Carbone	Inconvénients des fibres de Carbone
- Excellentes propriétés mécaniques (Rt, Rc, E).	- Un prix très élevé.
- Très bonne tenue en température.	- Tenue limitée aux chocs et à l'abrasion.
- Dilatation thermique nulle.	- Mauvais comportement avec l'oxygène (à partir de 400°C), avec les acides oxygénant à chaud et avec les métaux (corrosion galvanique).
- Bonne conductibilité thermique et électrique.	- Adhésion difficile avec les résines.
- Bonne tenue à l'humidité.	
- Usinabilité aisée.	
- Faible densité.	

B. Fibres de verre

C'est la fibre qui constitue le renfort le plus utilisé actuellement pour les composites vu son excellent rapport performances mécaniques/ prix. Les fibres de verre sont fabriquées à partir d'un mélange d'oxyde minéral (Silice, Alumine, Chaux, Magnésie, Oxyde de bore...), qui est fondu à une température 1200°C puis passé dans une filière en platine, et les filaments sont étirés avant refroidissement à un diamètre de 5 à 13 μm à une vitesse de 60 m/s [1]. En faisant varier la composition du mélange (silice, kaolin, chaux...etc.) on peut obtenir différents types de verre voire tableau suivant.

Le tableau ci-dessous donne certaine composition des fibres de verre.

Tableau I.2 : Quelques compositions de fibre de verre E, D, R

Constituants		Composition en masse %		
		Verre E	Verre D	Verre R
Silice	SiO₂	53-54	73-74	60
Alumine	Al₂O₃	14-15,5	-	25
Chaux	CaO	20-24	0,5-0,6	9
Magnésie	Mg	20-24	0,5-0,6	6
Oxyde de bore	B₂O₃	6,5-9	22-23	-
Fluor	F	0-0,7	-	-
Oxyde de fer	Fe₂O₃	<1	0,1-0,2	-
Oxyde de titane	TiO₂	<1	0,1-0,2	-
Oxyde de sodium	Na₂O	<1	1,3	-
Oxyde de potassium	K₂O	<1	1,5	-

Le verre le plus utilisé dans les matériaux composites c'est le E, les propriétés de la fibre de verre dépendent du type de verre utilisé, voici quelques propriétés de verre E, D, R :

- **Verre E** : Bonne propriétés électriques.
- **Verre D** : Bonnes propriétés diélectriques pour l'utilisation en électronique (circuit imprimé).
- **Verre R** : Une haute résistance mécanique pour la réalisation des pièces structurales.

Le tableau ci-dessous illustre certains avantages et inconvénients des fibres de verre.

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients de la fibre de verre

Avantages de la fibre de verre	Inconvénients de la fibre de verre
- Rapport performances mécaniques/prix.	- Faible module (par rapport à la fibre de carbone).
- Bonne résistance spécifique.	- Vieillessement au contact de l'eau.
- Bonne adhérence avec toutes les résines (existence d'ensimage).	
- Tenue à température élevée.	
- Faibles dilatation et conductivité thermique.	
- Bonne propriété diélectrique.	

C. Fibres de bore

Le bore est le résultat de dépôt chimique de chlorure de bore (BCl) et de l'hydrogène (H₂) sur un fil de tungstène de diamètre 13µm chauffé à une température comprise entre 1100 et 1300°C par effet joule [1].

D. Fibres de carbure de silicium

Le principe d'élaboration de carbure de silice est analogue à celui de fibres de bore, le dépôt résulte de la décomposition chimique à 1200°C du méthyltrichlorosilane en présence d'hydrogène [1].

E. Fibres d'aramides

Sont connus sous le nom de Kevlar. Ce sont des polyamides aromatiques dont la structure est composée de noyaux benzéniques reliés par des groupes CO et HN. Elles ont une bonne résistance aux chocs, à l'impact et à l'abrasion, avec une faible résistance à la compression, à la flexion et au flambement, aussi sont sensibles au cisaillement inter laminaire à cause de la mauvaise adhérence entre la matrice et la fibre [1].

I.4.2. La matrice

La matrice est l'élément de matériaux composites qui assure la liaison entre les fibres du renfort fibreux, ainsi que de répartir les efforts (la résistance à la compression et la flexion), elle assure aussi la protection chimique. La matrice doit présenter une bonne compatibilité avec le renfort. En outre, elle doit avoir une masse volumique faible manière à conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées [3].

La matrice est constituée de résine mélangée, pour améliorer ses caractéristiques, à une charge qui facilite aussi la mise en œuvre et diminue le coût de la production.

Les matrices peuvent être décomposées en quatre catégories en fonction de besoin industriel :

- Les matrices thermodurcissables.
- Les matrices thermoplastiques.
- Les matrices thermostables.
- Les matrices métalliques et céramiques.

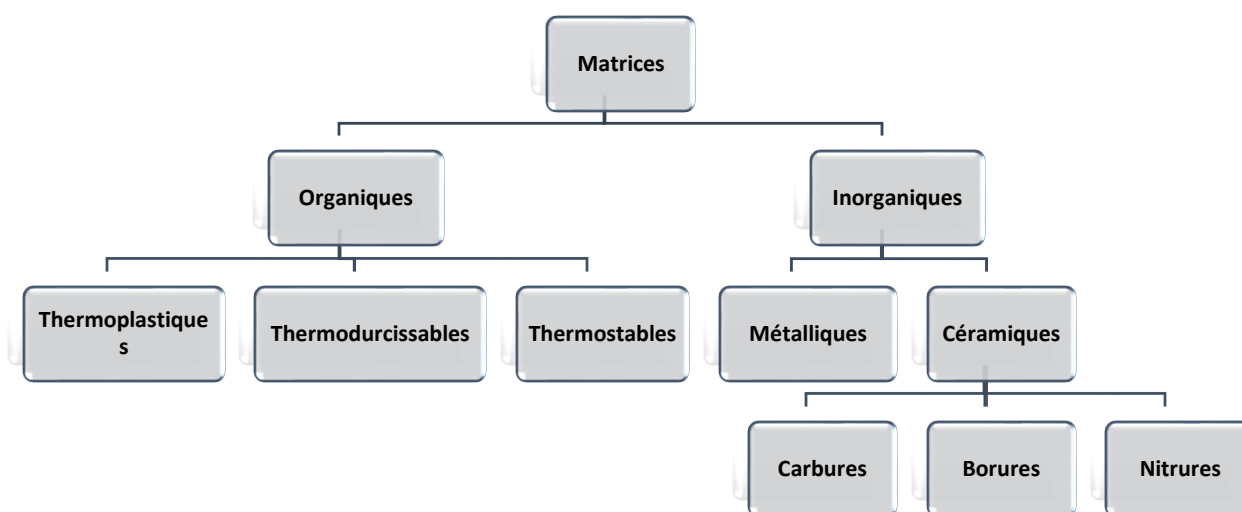


Figure I.9 : Organigramme des principaux matériaux des matrices [1]

Pour la matrice organique, qui est la plus utilisée, généralement c'est un mélange de résine et des additifs (durcisseur ...).

I.4.2.1. Les matrices organiques

La matrice organique c'est un polymère qui se trouve sous trois familles principales : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les thermostables.

A. Les thermoplastiques (TP)

Leur structure macromoléculaire se présente sous forme de chaînes linéaires sans aucun produit chimique liant entre eux. Ces molécules s'associent par des forces de Van der Waals, qui sont des interactions de dipôle-dipôle, liaison d'hydrogène et égalisent l'empilement des anneaux aromatiques. Un thermoplastique peut être ramolli et fait pour couler avec l'application de la chaleur et de la pression pendant que l'interaction faible entre les molécules peut être temporairement décomposée. Dans l'autre cas quand il est refroidi, les molécules reconstituent la liaison secondaire entre elles et il se solidifie [3].

Les thermoplastiques sont des plastiques, séparés en deux familles, les plastiques de grande diffusion qui sont mise en œuvre par injection ou par extrusion, l'autre famille sont les plastiques techniques qui sont mise en œuvre par injection [2].

Les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur renforcement confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température.

Les matériaux thermoplastiques sont largement réponsus dans une variété de produits à cause de leur facilité de fabrication et de formabilité.

Parmi les matrices thermoplastiques, on trouve :

- Polypropylène (PP) : peu onéreux et assez stable en température, mais combustible
- Polyamide (PA) : tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
- Poly téréphtalate 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 ;
- Polysulfures (PSU et PPS) : bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage, tenue au chaud.

B. Les thermodurcissables (TD) [3]

Sont des matériaux caractérisés par une stabilité thermique beaucoup plus élevée en comparaison avec les matériaux thermoplastiques, un grand avantage pour des applications d'une demande très élevée. Elles ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Après la polymérisation, on obtient à une structure géométrique qui ne peut pas être détruite que par un apport important d'énergie thermique.

Des remplisseurs ou charges sont employés en polymères pour réduire le coût, améliorer le traitement, la densité de commande, conductivité thermique, dilatation thermique, propriétés électriques, propriétés magnétiques, retard de flamme, et pour améliorer les propriétés mécaniques. Généralement, les remplisseurs peuvent changer l'exécution des composés de

polymère en changeant la couleur, viscosité, propriétés de barrière, les propriétés électriques et thermiques, la finition de surface, le rétrécissement, etc...

Les principales familles des résines thermodurcissables utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites sont :

➤ **Les résines polyesters insaturées** : Sont des résines contenant un monomère, réticulée à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur.

On trouve les polyesters condensés, vinylesters, dérivés allyliques, etc.

Les résines polyesters insaturées sont en tête des matériaux utilisés dans les matériaux composites. Leur développement est le résultat [2] :

- D'un faible coût de production.
- De leur diversité offrant de multiples possibilités.
- D'une adaptation à des procédés de fabrication faciles à mettre en œuvre et à automatiser.

➤ **Résines de condensation** : Les résines de condensation comportent les résines phénoliques, les résines aminoplastes et les résines furaniques.

1) **Résines phénoliques** : sont des résines obtenues par la polycondensation du phénol et du formol, utilisées dans le cas des pièces nécessitant une tenue élevée en température ou une bonne résistance aux agents chimiques. Caractérisés par :

- Une très bonne tenue à la chaleur et au fluage, sans fumée ; bonne résistance aux agents chimiques ; un faible retrait ; une excellente stabilité dimensionnelle ; un faible retrait ; de bonnes caractéristiques mécaniques ; un faible coût.
- Sont fragiles, sensibles à l'humidité ; difficiles à mettre en œuvre ; les couleurs foncées des résines ; une non adaptation à des utilisations alimentaires.

2) **Résines aminoplastes** : ont les mêmes caractéristiques avec les résines phénoliques, mais avec une possibilité d'utilisations alimentaire et colorier les résines.

3) Les résines furaniques : Sont moins utilisées à cause de leur coût élevé. Caractérisés par :

- Un durcissement plus rapide que les résines phénoliques.
- Une grande inertie vis-à-vis des agents chimiques corrosifs.

➤ **Les résines époxydes :** les époxydes sont mélangés avec un agent de réticulation appelé durcisseur pour former un réseau tridimensionnel stable et de ce fait infusible. Parfois, un accélérateur est utilisé pour faire démarrer la réaction et souvent on ajoute des adjuvants supplémentaires. Caractérisés par :

- Des bonnes propriétés mécaniques (en traction, flexion, compression, choc, fluage, etc).
- Une bonne tenue aux températures élevées : jusqu'à 150°C à 190°C en continu.
- Une excellente résistance chimique.
- Un faible retrait au moulage (de 0,5 à 1%).
- Une très bonne mouillabilité des renforts.
- Une excellente adhérence aux matériaux métalliques.
- Un temps de polymérisation long.
- Un coût élevé.
- La nécessité de prendre des précautions lors de la mise en œuvre.
- Une sensibilité à la fissuration.

Tableau I.4 : Principales caractéristiques des résines thermodurcissables [3]

	Polyesters	Phénoliques	Epoxydes
Caractéristiques mécaniques	Moyennes	Faibles	Très bonnes
Tenue en choc	Très bonne	Très faible	Bonne
Tenue en fatigue	Faible	Faible	Moyenne
Pouvoir adhésif	Moyen		Très bon
Température maxi d'utilisation	140°C	130°C	190°C
Tenue en feu	Mauvaise	Bonne	Moyenne
Retrait	Important	Faible	Très faible
Durée d'utilisation	Courte	Courte	Longue
Mise en oeuvre	Très faible	Difficile	Facile

C. Les thermostables (TS) [2]

Les résines thermostables se distinguent des autres résines par leurs performances thermiques qui conservent leurs propriétés mécaniques pour des températures plus élevées que 200°C.

Les résines thermostables sont développées dans les domaines de l'aviation et de l'espace, où les laboratoires cherchent à mettre au point de nouvelles résines.

Les résines thermostables les plus utilisées on trouve les résines bismaléimides et les résines polyimides.

- **Résines bismaléimides :** Les résines bismaléimides sont des résines dont le réseau se constitue par additions, sans produits de réaction, entre 180°C à 200°C. Les procédés de moulage sont identiques à ceux des composites à matrice thermodurcissable de type polyester ou époxyde.
- **Résines polyimides :** Les résines polyimides sont des résines à haute résistance thermique, et avec un prix très élevé. Ces résines permettent d'obtenir des composites de résistance à 250°C, entre 250° à 300°C le réseau fait appel à une polycondensation, avec émission de produit de réaction, rendant plus complexes les opérations de mise en œuvre.

I.4.2.2. Matrices inorganiques

Les matrices inorganiques se divisent en deux familles principales : matrices métalliques, matrices céramiques

a. Matrices métalliques : avec les matrices métalliques les matériaux composites possèdent une bonne tenue en température, de bonnes propriétés électrique et thermique, une meilleure stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure.

b. Matrices céramiques : sont utilisés pour la fabrication des pièces qui subissent des contraintes d'origine thermique. Les matériaux les plus utilisées sont les carbures de silicium et de Carbone.

I.4.3. Les charges et additifs

I.4.3.1. Les charges

Les charges sont des particules solides que l'on disperse au sein de la matrice. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques, et s'utilisent grosso modo de la même façon que dans les plastiques « traditionnels ». On peut par exemple rencontrer (figure I.10)



Figure I.10 : Exemple de charges utilisées dans les matériaux composites organiques [4]

(a) Microbilles de verre, (b) Noir de carbone, (c) Silice.

a. Charges renforçantes

Le rôle principal des charges renforçantes c'est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges sont classées en deux formes géométriques [2] : charges sphériques et charges non sphériques.

- **Charges sphériques** : L'intérêt essentiel de ces charges réside dans leur forme sphérique qui évite les concentrations de contraintes et diminue la susceptibilité à la fissuration de la matrice par rapport à des charges non sphériques. Les charges sphériques peuvent être sous forme pleines ou creuses avec un diamètre compris entre 10 et 150 μm , peuvent être en verre, en carbone, en verre ou organique [2]. Des microbilles de verre creuses, ajoutées en plus des renforts principaux, qui améliorent la tenue en compression tout en allégeant la matrice.
- **Charges non spécifiques** : Sont des écailles de dimension transversal 100 à 500 μm et d'épaisseur de 10 à 20 μm , le matériau le plus utilisé est le mica ajouté à des résines dans des applications électriques ou électroniques [2].

b. Les charges non renforçantes

Les charges non renforçantes sont utilisées pour diminuer le coût des résines tout en gardant les performances. Les principales charges sont en carbonates et silicates [2], parmi ces charges on trouve des :

- **Charges de faible coût** : Sont extraites de roches ou de minerais, principalement sont les carbonates, les silicates et les silices.
- **Charges ignifugeantes** : Sont ajoutées aux résines pour réduire ou empêcher les phénomènes de combustion. Parmi ces charges on trouve l'hydrate d'alumine et l'oxyde d'antimoine.
- **Charges conductrices et antistatiques** : Sont des poudres ou paillettes métalliques en cuivre, fer ou aluminium, des microbilles de verre métallisées, des particules de carbone, des filaments métalliques.

I.4.3.2. Les additifs [2]

Les additifs se trouvent en faible pourcentage et interviennent comme : Lubrifiants et agents de démoulage, Pigments et colorants, Agents anti-retraits et agents de fluage, Agents anti-ultraviolets.

- **Lubrifiants et agents de démoulage** : Les lubrifiants et agents de démoulage ont un rôle de façonner la résine et de réduire la tendance de la résine à adhérer aux moules, aux mandrins, etc.

- **Pigments et colorants** : Les pigments sont des poudres ou des paillettes insolubles, sont obtenus à partir d'oxydes ou de sels métalliques. A partir de ces pigments, il est possible d'obtenir des pâtes colorantes constituées de dispersions de pigments dans une pâte.

Le noir de carbone utilisé à la fois comme pigment noir, comme barrière anti-UV et comme antioxydant.

- **Agents anti-retraits et agents de fluage** : Souvent il est nécessaire d'ajouter à la résine des produits spécifiques anti retrait (additifs dits « low profil » et « low shrink »), qui diminuent ou annulent le phénomène de retrait, et aussi améliorent l'écoulement de la matière dans certaines techniques de moulage. Ces agents anti-retraits sont des produits à base de thermoplastiques ou d'élastomères, qui se présentent sous forme de poudre ou solution de styrène.

- **Agents anti-ultraviolets** : Les agents anti-ultraviolets protègent les résines des rayons ultraviolets contenus dans les rayonnements solaires. Le principe de ces agents est d'absorber le rayonnement ultraviolet et d'éviter ainsi une détérioration prématurée de la résine par rupture de liaisons automatiques ou par passage à un état excité qui favorise l'oxydation. (Noir de carbone).

I.5. Mise en œuvre des matériaux composites

Généralement le choix d'un procédé de moulage se fait en fonction de certains paramètres à savoir :

- Imprégnation du renfort par le système résineux.
- Mise en forme à la géométrie de la pièce.
- Durcissement du système : Pour les matrices thermodurcissables, on utilise un refroidissement polycondensation et réticulation ; pour les matrices thermoplastiques, on utilise un simple refroidissement.

Les procédés les plus importants sont :

- Moulage au contact.
- Moulage par projection simultanée.
- Moulage par injection thermodurcissable BMC.
- Moulage par compression thermodurcissable SMC.

- Moulage par pultrusion.
- Moulage par enroulement filamentaire (ou bobinage).

I.5.1. Moulage au contact [2]

Avant moulage, le moule est revêtu d'un agent de démoulage, puis généralement d'une fine couche de résine de surface. Le principe consiste à disposer dans le moule les renforts (sous forme de mat ou de tissu) imprégnés manuellement d'une matrice thermodurcissable.

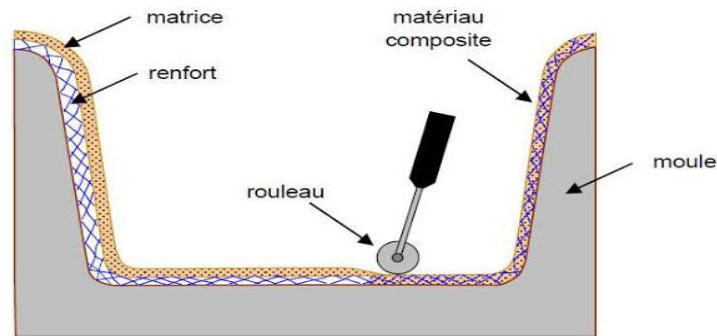


Figure I.11 : Principe de moulage au contact [2]

I.5.2. Moulage par projection simultanée [2]

Le moulage est effectué par projection simultanée de fibres coupées et résine catalysée sur un moule. L'équipement à projeter est constitué d'une machine à couper le stratifil et d'un pistolet projetant la résine et les fibres à coupées, l'ensemble fonctionnant par air comprimé. La couche de fibres imprégnées de résine est ensuite compactée et ébullée au rouleau cannelé. Le moulage par projection permet d'obtenir de grandes séries de pièces.

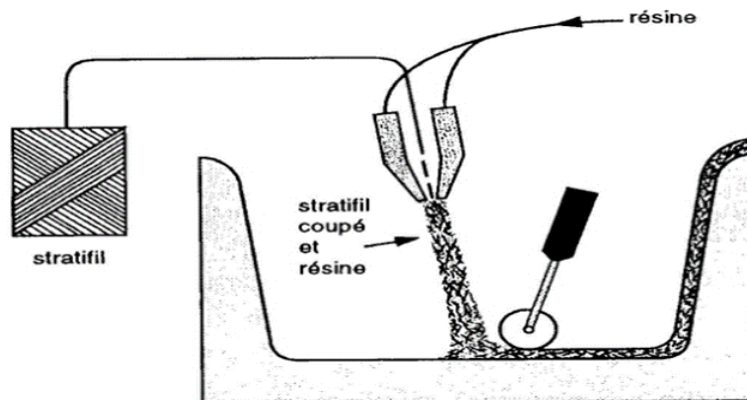


Figure I.12 : Moulage par projection simultanée

I.5.3. Moulage par injection thermodurcissable BMC (Bulk Molding Compound ou préimprégné en vrac) [3]

Le moulage par injection thermodurcissable c'est un procédé discontinu haute pression (100 bars). Le moule et contre moule chauffé à température entre 140 à 170°C sous une pression de 50 à 100 bars. L'Alimentation et dosage du Compound, Injection-pression, maintien et polymérisation, puis éjection. Les avantages sont : réalisation de grande série, faible coût matière, peu de finition, temps de cycle. Les limites sont : le taux et la longueur des renforts et les propriétés mécaniques du composite obtenu.

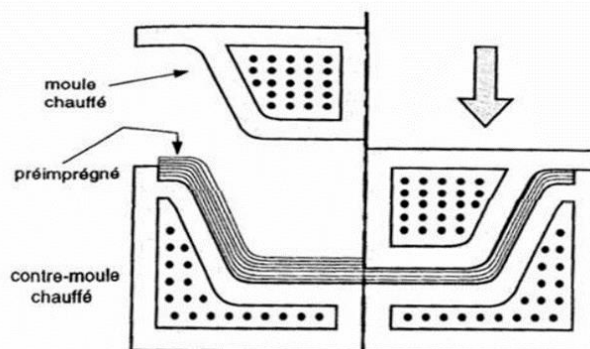


Figure I.13 : Injection thermodurcissable BMC [3]

I.5.4. Moulage par compression thermodurcissable SMC (Sheet Molding Compound ou préimprégnés en feuilles) [3]

Le principe de moulage par compression thermodurcissable consiste à déposer des feuilles de pré imprégnés dans un contre moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, polymérisation puis éjection de la pièce. Les avantages : coût matière, propriétés mécaniques et thermiques. Les limites sont l'aspect, le dimensionnement des presses et la finition.

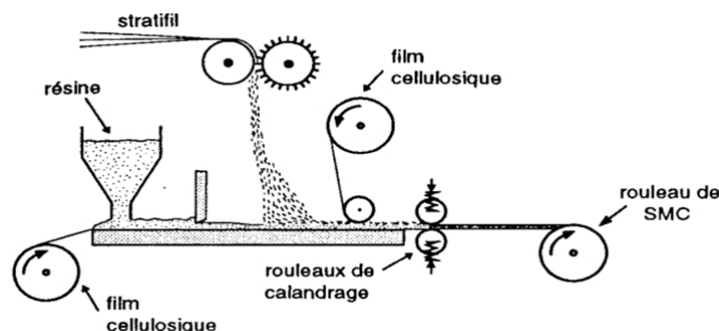


Figure I.14 : Moulage par compression thermodurcissable SMC [3]

I.5.5. Moulage par pultrusion : [2]

Le principe de moulage par pultrusion, c'est de passer les renforts dans un bain de résine catalysée où ils sont imprégnés. Ils traversent ensuite une filière chauffée dans laquelle ont lieu simultanément mise en forme du profilé et polymérisation de la résine. Dans ce procédé on n'utilise que les résines thermoplastiques et thermodurcissables. Les avantages sont la production en continue, possibilité de réaliser des sections très complexes, et d'avoir un taux de renfort élevé.

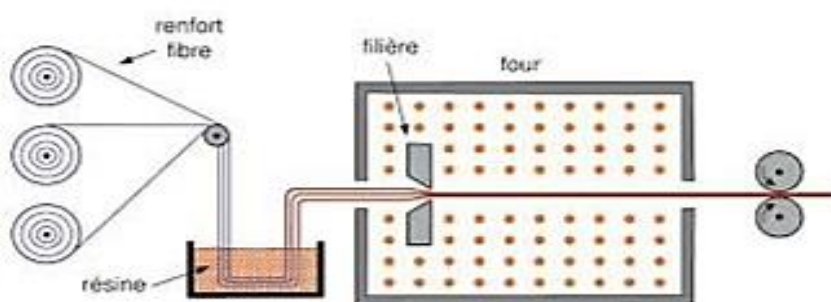


Figure I.15 : Moulage par pultrusion [2]

I.5.6. Moulage enroulement filamentaire [2]

Le principe de cette technique consiste d'imprégner le renfort de résine catalysée puis enroulement sous tension sur un mandrin tournant autour de son axe. Les avantages sont la disposition optimale des renforts, les très bonnes propriétés mécaniques, possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses.

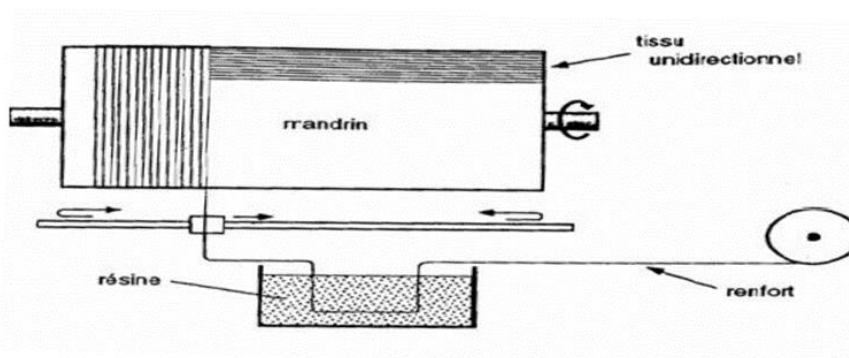


Figure I.16 : Principe de l'enroulement filamentaire [2]

Il existe d'autres procédés comme : drapage en autoclave, centrifugation, stratification en continu, thermoformage sous vide, estampage...

I.6. Architecture des matériaux composites

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- Les monocouches.
- Les stratifiés.
- Les Sandwichs.

I.6.1. Les monocouches [3]

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite, elle est constituée d'un ou plusieurs plis identiques (tissé, UD, mats, ...) assemblés sans aucune orientation. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes.

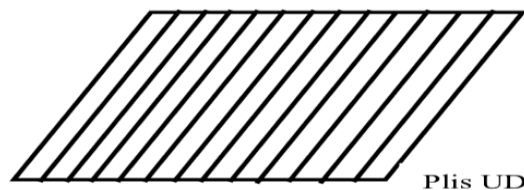


Figure I.17 : Composite monocouche [3]

I.6.2 Les stratifiés [2]

Les stratifiés sont constitués de couches successives (plis) de renforts (fils, mats, tissus, etc.) chacun a une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches imprégnés de résines.

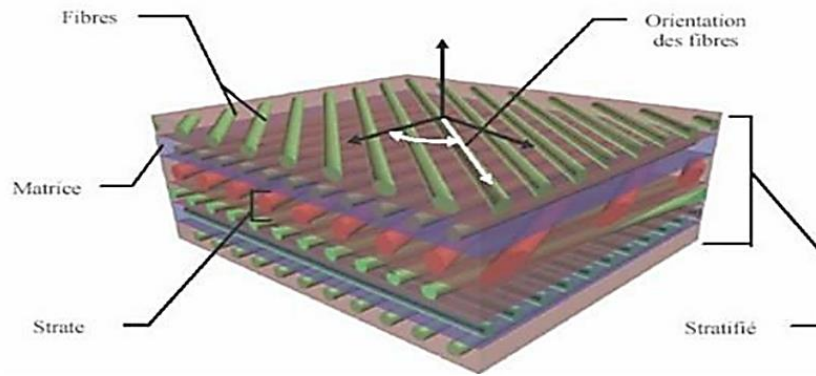


Figure I.18 : Composite stratifié [2]

Les stratifiés peuvent être classés en trois types :

- **Équilibrés** : le stratifié contient autant de couches orientées suivant la direction $+ 45$ que de couches suivant la direction $- 45$.
- **Symétriques** : les couches du stratifié sont disposées symétriquement par rapport à un plan moyen.
- **Orthogonaux** : le stratifié comporte autant de couches à 0° que de couches à 90° .

Dans le cas général des stratifiés, le renfort de chaque couche est de natures diverses et chaque couche doit être désignée par l'indication de la nature et le type des fibres.

I.6.3. Les sandwichs [2]

C'est une technique qui consiste à appliquer ou envelopper sur une âme de forte épaisseur deux feuilles ou peaux de grande rigidité et de faible épaisseur. L'ensemble de matériaux sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique.

Les peaux sont les plus souvent des stratifiés (verre, carbone, kevlar) ou des feuilles d'alliages légers.

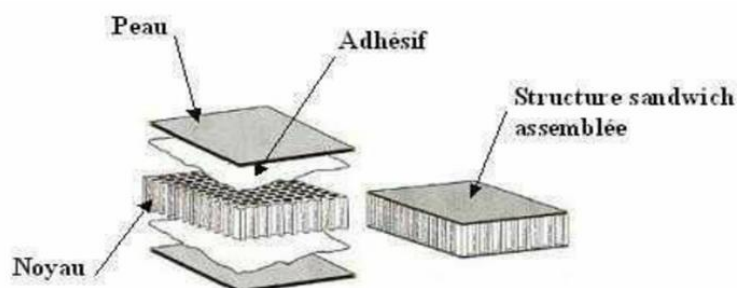


Figure I.19 : Composite sandwich [2]

❖ **Autres architectures des composites** : Les autres architectures des composites peuvent être classées en plastiques renforcés et composites volumiques.

A. Plastiques renforcés : Ces matériaux sont constitués de résines ou matrices dans lesquelles sont introduits des renforts de types : fibres courtes, billes pleines ou billes creuses, poudres métalliques ou de graphite.

B. Composites volumiques : Ces composites sont élaborés à partir des tissages volumiques qui sont caractérisés par le nombre de directions de tissage (3D, 4D, etc.), ils permettent d'obtenir des caractéristiques mécaniques très élevées avec un comportement sensiblement isotrope volume. Ces composites ont été introduits pour des besoins spécifiques de l'aéronautique.

I.7. Domaines d'application des composites

Les excellentes caractéristiques et les bonnes performances mécaniques des matériaux composites à matrice de résine en font des matériaux attrayants pour l'utilisation dans les différentes structures. L'intérêt de ces matériaux réside dans leur anisotropie aisément contrôlable par le concepteur qui peut ainsi ajuster la rigidité et la résistance en fonction des sollicitations extérieures.

De nos jours, les matériaux composites ont pris une place importante dans divers domaines :

- Electricité et électronique.
- Construction navale.
- Construction aéronautique.
- Construction automobile.

- Bâtiment et travaux publics.
- Santé (instrumentation médicale).
- Sport et loisir (skis, raquette de tennis, planche à voile, surf, ...).

I.8. Les matériaux composites dans la construction navale [5]

L'industrie de la construction navale englobe la réparation navale, la déconstruction, industrie naissante et va englober un secteur énergies marines. La construction navale se positionne sur des navires à forte valeur ajoutée, de très grandes spécificités : paquebots, navires à grande vitesse, sous-marins, navires furtifs, navires de pêche : du grand thonier océanique au plus petit côtier, navires de recherche, de servitude, de l'offshore des pétrolier... De ce fait les professionnels employés couvrent un spectre de compétences quasi infini, de grande capacité d'adaptation à l'innovation, et à des niveaux de responsabilité très divers.

La construction d'un navire est un processus complexe d'une haute technicité. Elle demande la collaboration étroite de nombreux personnels qualifiés et d'une main-d'œuvre contractuelle qui travaille en général sous la direction d'un entrepreneur principal. On construit des bateaux à des fins commerciales ou militaires. La coque est l'enveloppe extérieure du navire, elle est constituée du bordé, est étanche pour la partie immergée, généralement, des formes étudiées pour que le bateau puisse se déplacer assez facilement dans l'eau. Jusqu'à une époque relativement récente, les coques étaient exclusivement réalisées en bois. Grâce à l'évolution des sciences et des techniques, les coques sont maintenant construites en matériaux très variés, chacun étant plus ou moins adapté à tel ou tel type de construction. Parmi les matériaux utilisés dans la construction d'un navire, on trouve le bois et les composites.

Le choix du matériau de construction est important, il doit répondre à différents critères tels que le coût d'acquisition, le coût d'entretien, la facilité d'entretien, la sécurité, le confort, l'esthétique, la revente, mais surtout ce choix doit correspondre au programme de navigation envisagé.

a. La construction des navires en bois

Le bois c'est un matériau moins résistant lorsqu'il est utilisé en construction classique (bois massif). Par contre, en lamellé-collé, sa résistance est équivalente voire supérieure au composite pour un poids proche. Différents types de constructions existent tels que :

- **Le bois classique** : utilisé pendant des siècles, Il donne des bateaux très solides mais aussi très lourds. Sa mise en œuvre nécessite un véritable savoir-faire.
- **Le contreplaqué-époxy** : le contreplaqué a, grâce à l'époxy (100% étanche), retrouvé un réel intérêt dans la construction de bateaux moderne. Sa mise en œuvre est très simple, grâce à l'utilisation de machines de découpe modernes. Au risque de devoir convaincre les sceptiques, à masse égale, une construction en contreplaqué-époxy renforcé de tissus de verre multiaxiaux, serait équivalente voire supérieure à une construction en aluminium ou en acier, On obtient des bateaux légers, très solides y compris à l'impact, grâce à l'adjonction de renforts stratifiés (verre, carbone, ou kevlar). Leur résistance à la fatigue est excellente, leur entretien réduit au minimum et il est facile de les rénover au bout de quelques années. Par ailleurs ils ne subissent pas les détériorations dues à l'osmose, l'électrolyse ou l'oxydation, types de réactions induites par l'eau.



Figure I.20 : Construction des navires en bois [5]

b. La construction des navires en acier

Du fait de son poids, l'utilisation de ce matériau est réservée à la construction des unités de plus de 15m. L'acier est actuellement le matériau le plus répandu (en considérant le tonnage de la flotte mondiale). C'est aussi le plus durable et solide, avec notamment une énorme résistance aux chocs. Sur certains voiliers de plaisance, on utilise également l'acier inoxydable, peu utilisé car cher. Le coût est raisonnable, quoiqu'il s'agisse d'un argument de moins en moins vrai. Sa mise en œuvre demande un véritable savoir-faire, les réparations peuvent se faire partout, même en dehors d'un chantier.



Figure I.21 : Construction des navires en acier [5]

c. La construction d'un navire en matériaux composites

Avec les matériaux composites on peut construire des bateaux moins chers et au même temps mieux résistants. Ce type de construction actuelle est réalisé à partir d'un moule sur lequel on superpose des couches de fibre de verre et de résine. Ils comprennent le ferrociment, le polyester stratifié, les plastiques, les sandwiches. Pour les bateaux de course, on remplace la fibre de verre par de la fibre de carbone, plus résistante.

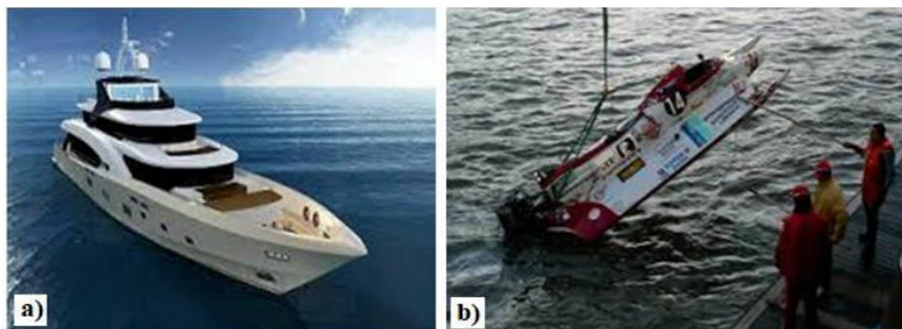


Figure I.22 : Construction des navires en matériaux composites [5]

a) : Navire de plaisance b) : Navire de course en composite.

d. La construction des navires en Aluminium

L'aluminium plus moderne, reprend la plupart des qualités de l'acier, en éliminant les défauts. Les avantages qui le font préférer à l'acier sont la légèreté, la résistance à la corrosion (traitements par réaction du zinc silicate en phase aqueuse), le non magnétisme, donc l'absence d'interférence avec le matériel de bord (compas). Par ailleurs, on constate une grande résistance mécanique, surtout pour les constructions en fortes épaisseurs types « Strongall », qui perd par

contre en légèreté donc en performances. C'est aujourd'hui le résolu au détriment de l'esthétique, en laissant la coque brute.

I.9. Conclusion

Dans ce premier chapitre, une présentation globale est donnée sur les matériaux composites du point de vue du rôle de chaque constituants, types, architecture, mise en œuvre et domaines d'applications des composites.

Dans les matériaux composites les fibres se trouvent sous forme organique et inorganique, ces dernières peuvent donner une bonne résistance grâce à leurs propriétés, et les propriétés de chaque constituant du composite jouent un rôle dans son comportement mécanique et son évolution dans le temps (vieillessement). L'utilisation des matériaux composite est élargie énormément presque dans tous les secteurs de construction navale jusqu'à la construction aéronautique grâce à des recherches menés par des chercheurs, qui ont découvrent des nouveaux assemblages de matériaux pour créer des matériaux composites plus résistants et les plus légers, on s'intéresse au rapport qualité prix dans la fabrication d'un matériau composite, mais nous devons nous intéressé aussi à la durabilité du produit fabriqué, à son devenir et son cycle de vie. La dégradation d'un matériau composite suite aux différentes agressions chimique et naturelles que rencontre le matériau durant son utilisation est le sujet du chapitre II.

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

II.1. Introduction

La durabilité des matériaux composites à matrice organique avec des renforts fibreux mis en jeu par des phénomènes complexes, et au cours de ses étapes de vie, ce matériau passe par plusieurs facteurs et environnements qui contribuent à sa dégradation.

Ce chapitre met l'accent sur l'aspect théorique du vieillissement des composites à matrice polymère dans un environnement hygrothermique et Ultraviolet et constitue un état de l'art sur la recherche effectuée dans ce domaine, et les changements structuraux dans chaque type de dégradation.

II.2. Notion de dégradation

En générale, la dégradation désigne toute détérioration irréversible chimique ou physique qu'un matériau peut subir tout au long de son cycle de vie, de sa production jusqu'à son traitement de fin de fin de vie en passant par son utilisation [6].

Selon le comité Européen de Normalisation (CEN), la dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau, ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, la composition, résistance à la traction ...) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes [7].

Dans le cas des composites, le vieillissement peut agir sur chacun des constituants de manière individuelle ou combinée, mais également à l'interface entre les fibres et la matrice qui est très souvent un lieu privilégié de dégradation [8]. Ainsi pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des composites, il est nécessaire de pouvoir identifier les facteurs physico-chimiques (Température, eau, rayonnements, ...) qui sont à l'origine du vieillissement et pouvant affecter les différentes phases de manière individuelle ou combinée [9], il est nécessaire de définir la durabilité d'un matériau qui est l'aptitude de résister au vieillissement, ainsi plus un matériau qui est vieillit lentement, plus il sera qualifié de durable [6].

II.3. Dégradation hydrolytique

La mise en contact d'un matériau composite avec des solutions telles que l'eau, les agents dégraissants, désinfectants peut altérer certaines propriétés du matériau composite.

II.3.1. Mécanisme d'hydrophilie [10]

La nature plus ou moins polaire d'un polymère lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires comme l'eau. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, c'est ce qu'on appelle l'absorption. En raison de l'absence de toute structure cristalline, l'espace entre les chaînes moléculaires est important comparé à la taille de molécule d'eau. Ces dernières peuvent se déplacer dans les interstices. Dans le cas des composites, leur déplacement est facilité par les porosités et les défauts de cohésion qui peuvent apparaître aux interfaces fibre-matrice. L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. On trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogène.

II.3.1.a. Approche structurale [10]

Suivant la polarité des groupements chimiques constituant le polymère, ce dernier sera plus ou moins susceptible d'absorber de l'eau. On peut classer les groupements suivant leur polarité :

- Les groupements très peu polaires sont les groupements hydrocarbonés comme -CH-, -CH₂-, -CH₃-, les cycles aromatiques.
- Les groupements modérément polaires sont : -O-, -O=C-, -O=C-O-, -C≡N.
- Les groupements polaires susceptibles de créer une liaison hydrogène avec l'eau : -O=C-NH-, -O=C-OH-, -OH-, -NH-.

Il peut y avoir une coopération de deux groupements hydrophiles pour fixer une molécule d'eau (figure II.1).

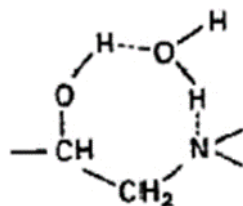


Figure II.1 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires [10]

II.3.1.b. Approche volumique

Le volume « volume libre » est assimilé à la place laissée entre les molécules et non occupée par les vibrations des atomes les constituant [10]. En simplifiant le concept de volume libre, cette approche évoque la présence possible de molécules d'eau dans les volumes disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau tridimensionnel [10].

II.4. Dégradation thermique

Ce type de dégradation est très souvent étudié sous vide ou en atmosphère neutre mais jamais en milieu oxygéné. Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes vinylesters et acides carboxyliques.

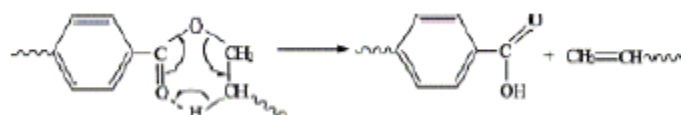


Figure II.2 : Dégradation thermique par rupture ionique [11]

II.5. Dégradation thermo-oxydation

Les réactions de dégradation thermo-oxydatives sont en outre compliquées par la participation de l'oxygène. Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs (les hydro peroxydes). Zimmerman [12] et Mc Neil [13], ont suggérés que le processus commence par la formation d'un hydro peroxyde du groupement méthylène, suivie par une scission homolytique de la chaîne. Les hydro peroxydes jouent non

seulement un rôle important dans l'introduction de la dégradation thermique et thermo-oxydative du PET, mais ils sont également des intermédiaires importants dans ces réactions.

II.6. Photo dégradation

La photo dégradation est définie comme étant l'interaction entre un ou plusieurs rayonnements et la matière, ces rayonnements (photons) sont absorbés par la matière dont l'énergie est suffisante pour rompre les liaisons chimiques.

La plupart des plastiques ne sont susceptibles de se dégrader que par le rayonnement UV très énergétiques entre 300 et 400 (nm) ce qui va le porter à un état excité différent de l'état fondamental, la vitesse de dégradation dépend dans ce cas de l'intensité du rayonnement auquel la matière est exposée [14 ;15].

Le plus souvent, lors de la photo-dégradation les processus d'oxydation sont prédominants en présence d'oxygène, dans ce cas la dégradation correspond à une photo-oxydation [14], qui se manifeste par des coupures de chaînes et/ou réticulations [16].

- **Réticulations** : Les réticulations entre les segments de chaînes voisines se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire, qui entraîne généralement une augmentation de la masse molaire moyenne en poids (M_w) et une diminution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) [17 ;6].

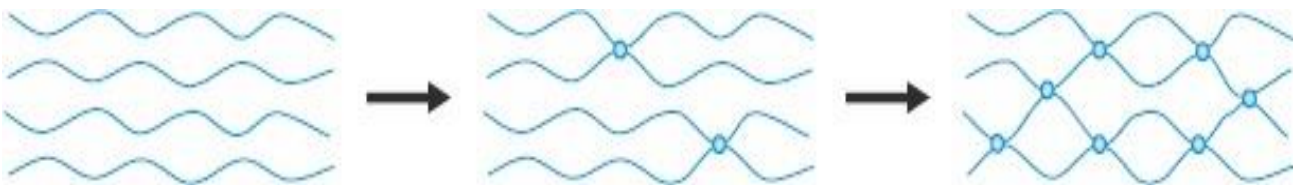


Figure II.3 : Processus de réticulation des chaînes macromoléculaires [17]

II.7. Dégradation mécanique

En général, les facteurs mécaniques ne jouent pas un rôle important lors de la dégradation, mais ils pourraient accélérer le taux de dégradation de quelques degrés. Parmi ces sollicitations mécaniques qui mènent à l'endommagement du matériau on trouve : les forces de compression, de tension et de cisaillement, par contre ces essais peuvent être l'origine ou la contribution à

l'endommagement du matériau que s'ils durent à long terme, la dégradation résultante de tels peut ne pas être immédiatement remarquée car elle peut commencer au niveau moléculaire [6].

II.8. Mécanisme de dégradation

II.8.1. Vieillessement physique

C'est un vieillissement reconnu qu'en dessous de sa température de transition T_g , un polymère n'est généralement pas dans un état d'équilibre thermodynamique. En effet, au cours d'un refroidissement, le matériau se fige avec un excès de volume libre et d'enthalpie au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est un phénomène réversible, résulte alors d'une restructuration progressive des molécules dans le polymère vers une configuration plus stable et se traduit par un gain de ductilité ou un gonflement du matériau [10].

Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type Van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes des chaînes macromoléculaires voisines [10]. Les groupes polaires du polymère vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de plastification. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physicochimiques du polymère. Les propriétés mécaniques (Les modules d'Young et de cisaillement), ainsi que l'évolution de la température de transition vitreuse T_g sont les plus étudiées. Dans la plupart des cas, on constate une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ainsi qu'une baisse de T_g . Le phénomène est réversible [10].

La plastification s'accompagne aussi de gonflement, qui dans le cas des composites, conduit à l'apparition de contraintes interfaciales qui peuvent produire des déchaussements de fibres et des délaminages. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la résistance de l'interface est faible.

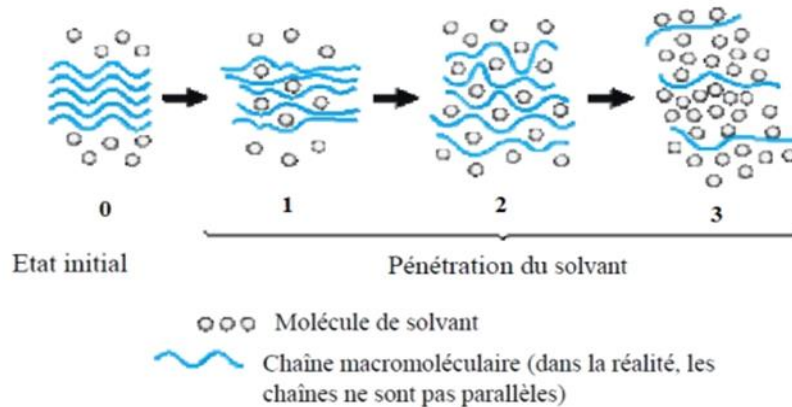


Figure II.4 : Pénétration d'un solvant dans un polymère [10]

II.8.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique correspond à tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules, où les petites molécules comme le dioxygène ou bien des molécules d'eau présentes dans l'environnement interagissent avec le polymère menant à la dégradation de ce dernier, et se manifeste généralement par des [17] :

- Coupure de chaînes statistiques.
- Dépolymérisation.
- Réticulation.
- Oxydation.

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère : L'hydrolyse. Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques à long terme est la dégradation de la résine et de l'interface par hydrolyse. L'hydrolyse est activée thermiquement elle est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques : ions OH^- , OH^+ , métaux de transition, d'où l'influence de la composition du milieu réactionnel dans le vieillissement. Le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une masse supérieure à la masse initiale de l'échantillon même après séchage [10].



Figure II.5 : Réaction générale d'hydrolyse [10]

Où : =X-O- (polyesters, époxy durcis par anhydrides) ; -NH- (polyamides, polyuréthanes) etc.

Il peut y avoir aussi des coupures des chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvent libres dans le réseau et pouvant diffuser vers le milieu extérieur [10], dans ce cas c'est un lessivage. Il se crée alors un volume libre évidence directement par gravimétrie en absorption de solvant (augmentation puis diminution de la masse globale de l'échantillon).

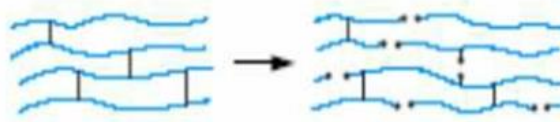


Figure II.6 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

Le gel Coat, utilisé comme protection dans la construction navale, forme une membrane semi-perméable qui va permettre le passage de l'eau au niveau de la matrice. Les produits d'hydrolyse formés s'accumulent dans les défauts de structure et entre les nœuds de réticulation de la matrice. Au niveau de ces sites privilégiés, les molécules solubles emprisonnées se retrouvent alors sous pression osmotique ce qui conduit au final à la formation de cloques [10]. Par ailleurs, dans le cas d'une résine thermodurcissable, la masse molaire peut affecter significativement sa vitesse d'hydrolyse.

II.9. Vieillessement naturel

Le vieillissement est une lente et irréversible évolution des propriétés structurales (physiques, chimiques, mécaniques) d'un matériau composite au cours de son utilisation. Le vieillissement pose dès lors le problème de la durabilité, c'est-à-dire de la durée de vie du matériau lorsque ses propriétés rapportées à une utilisation précise sont altérées. Par exemple, dans le cas d'une coque en contact avec l'eau de mer, subissant un vieillissement en milieu

marin, les cinétiques de dégradations sont régies par les cinétiques d'absorption d'eau dans le matériau, la présence d'eau entraîne à terme des dégradations structurales réversibles et irréversibles [18].

II.10. Vieillissement accéléré

Pour effectuer des prévisions à long terme, un vieillissement accéléré est appliqué au matériau. Le paramètre d'accélération peut être la contrainte mécanique appliquée, le rayonnement, ou la température. Dans le cas de diffusion de l'eau et les processus de dégradation chimiques, le paramètre d'accélération retenu est généralement la température. Les processus de dégradations sont en effet supposés être activés thermiquement suivant une loi exponentielle du type [18] :

$$(Dt \text{ ou } v) = A \exp (B/T) \quad (\text{II.1})$$

Où :

Dt : est le temps d'apparition ou de vie.

v : est la vitesse d'un phénomène physique ou chimique.

A et B : sont des constantes.

T : est la température

Cette relation est applicable dans un domaine expérimental donné, hors d'un domaine de changement d'état du matériau. A partir de la loi, une extrapolation à température ambiante des résultats et de la durabilité peut être faite.

II.11. Corrélation entre vieillissement naturel et accéléré :

Pour assurer la résistance au vieillissement des composites, de nombreux travaux ont été réalisés ; Notamment des essais de vieillissement naturel (21 ans) sur des résines polyesters et époxy avec différents types de renforts. Ces essais permettent de décrire dignement le comportement du matériau, mais une durée aussi longue reste l'inconvénient majeur. C'est pourquoi des essais de vieillissement accélérés furent menés en parallèle dans différents environnements (eau bouillante, eau de mer naturelle et synthétique et en eau douce) à des

températures variant de 20° à 70°C pour des durées allant de 4 heures jusqu'à 8000 heures. Pour le polyester, ils ont observé une symétrie très nette entre vieillissement naturel et accéléré. Ainsi, ils ont constaté que 1000 heures de vieillissement accéléré provoquent la même dégradation que 15 ans en conditions naturelles (figure II.7) [19].

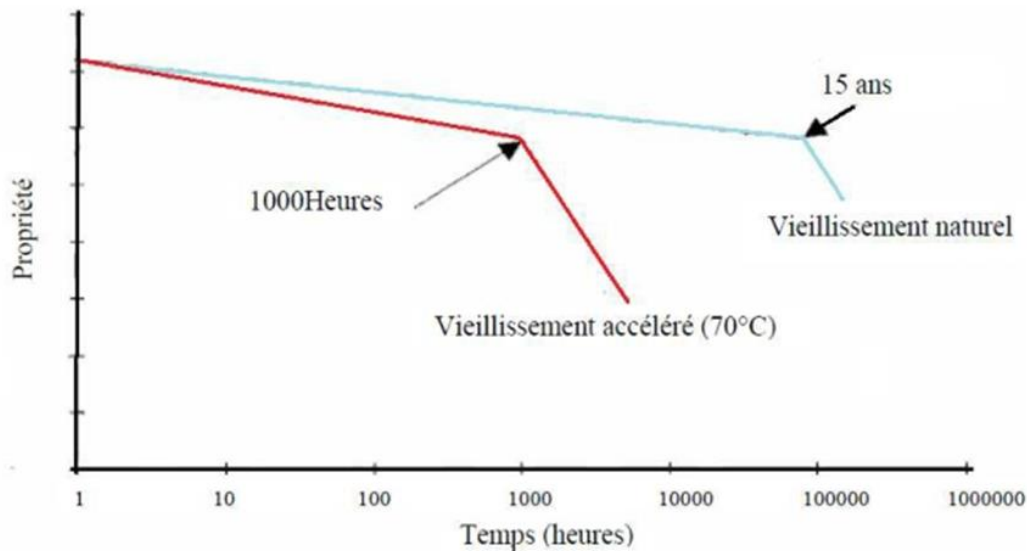


Figure II.7 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithme » [10]

II.12. Paramètres influençant sur les propriétés physico-chimiques des composites

II.12.1. Absorption de solvant [1]

L'absorption d'un solvant par des matériaux composites donne naissance à trois types de comportements qui sont

- Interaction physique pure : elle est réversible (du moins du point de vue gravimétrique et en considérant un composite à matrice polymère insoluble dans l'eau).
- Réaction chimique conduisant à une augmentation de la masse sèche : par exemple une réaction d'addition.
- Réaction chimique conduisant à une diminution de la masse sèche : par exemple une réaction de dégradation (coupure de la chaîne principale) en milieu liquide avec extraction des produits de réaction.

Le phénomène d'absorption de solvant par un matériau composite entraîne donc des modifications des propriétés de ce matériau.

II.12.2. Absorption d'eau [1]

Les matrices des matériaux composites sont très sensibles au vieillissement atmosphérique et surtout à l'humidité. Des essais de vieillissement naturel exposent directement les éprouvettes ou la structure aux agents atmosphériques (intempéries) pendant une durée et sous un climat donné.

L'eau diffuse dans le matériau et dans l'interface crée des micro vides, ce qui entraîne une faible cohésion fibre matrice et diminuant ainsi les caractéristiques mécaniques du matériau. Une autre altération du matériau par l'eau est à signaler : l'abaissement de la température de transition vitreuse T_g du polymère.

II.13. Comportement des structures composites exposées à un fluide

Les composites à base de résine polymérique ont des propriétés physico-chimiques variables pouvant avoir une importance capitale sur la cinétique d'absorption des fluides. La cinétique d'absorption des fluides est très complexe, car ces derniers peuvent interagir avec les constituants du composite, ce qui rend la cinétique dépendante du type de fluide en contact, sa concentration et sa structure.

II.13.1. Diffusion Fickienne [10]

Le modèle le plus simple pour la diffusion d'un solvant dans un solide est donné par la loi de Fick (1855). Le gradient de concentration de solvant induit un flux φ qui lui est proportionnel, c'est donc le moteur de diffusion.

La vitesse de diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion D . La première loi de Fick est donnée par l'équation (II.2) :

$$\vec{\varphi} = -D \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (\text{II.2})$$

Où :

D : coefficient de diffusion du milieu en mm^2/s .

C : concentration du solvant au sein du milieu.

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible. La seconde loi de Fick fait intervenir le temps. On considère que l'eau pénètre librement et sans interaction avec les composants. Elle combine la loi de conservation de la masse avec la première loi de Fick. La conservation de la masse est donnée par l'équation (II.3) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\vec{\phi}) \quad (\text{II.3})$$

La seconde loi de Fick est donnée par l'équation (II.4) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(-D \overrightarrow{\text{grad}} C) \quad (\text{II.4})$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle suivant x , et que D est indépendant de la concentration, on a :

$$\vec{\phi} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.6})$$

En fait, la diffusion fickienne est caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules d'eau.
- Un seuil d'absorption d'eau asymptotique M_s atteint pour un temps infini correspond à l'équilibre et s'exprime généralement en pourcentage. Il caractérise le gain de masse.

Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique.

La représentation schématique de la courbe $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$ C'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement, est donné figure II.8 :

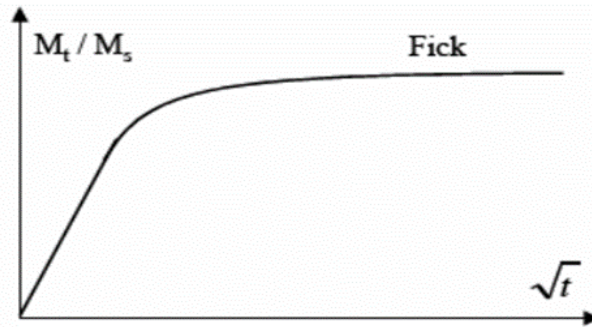


Figure II.8 : Courbe d'absorption Fickienne [10]

Les lois de Fick permettent donc, à partir d'une hypothèse physique simple, de calculer les cinétiques de diffusion à l'aide de deux paramètres accessibles expérimentalement. Cette simplicité explique leur très large utilisation pour la modélisation des transports d'eau dans les polymères et composites [20].

II.13.2. Diffusion non Fickienne [10]

Les cinétiques d'absorption d'eau de polymères ou composites à matrice polymère présentent dans de nombreux cas des écarts par rapport au comportement fickien. Dans certains cas, ces écarts prennent l'allure d'une déviation négative de la courbe de sorption (courbe 4, Figure II.9). Ce phénomène résulte de l'élimination de matière due à l'hydrolyse de la résine, des microcavités formées sont aussitôt occupées par l'eau (pression osmotique) de plus faible densité que la résine.

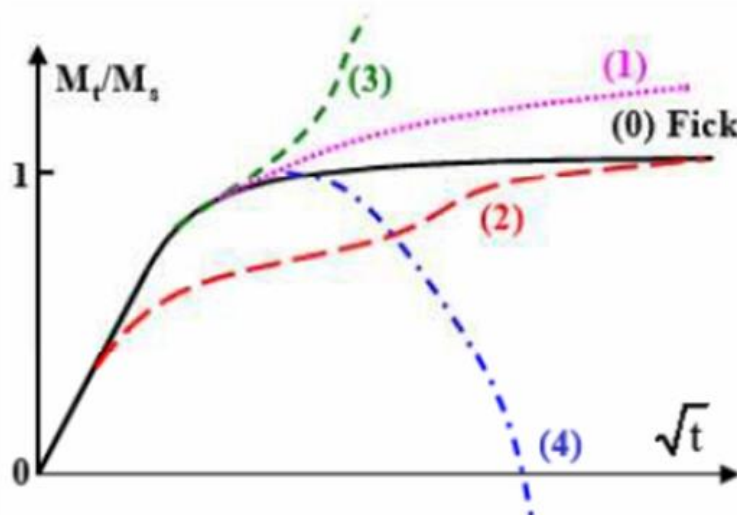


Figure II.9 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne [10]

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

Des déviations positives (courbes 1, 2 et 3 de la figure II.9) peuvent également apparaître à partir de l'instauration d'un pseudo-palier de saturation (résines polyester), elles sont dues en fait que lors de l'hydrolyse, d'une résine polyester par exemple, chaque coupure se traduit par l'incorporation d'une molécule d'eau dans le réseau et par la formation de fonctions hydrophiles (alcool et acide) qui vont augmenter la quantité d'eau que va pouvoir absorber le réseau ($\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$).

- La courbe (0) correspond au comportement Fickien.
- La courbe (1), caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré [21]. L'équilibre n'est jamais atteint.
- La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir [10 ;22 ;23].
- La courbe (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, qui est généralement accompagnée de déformations importantes et d'endommagements au sein du matériau [10 ;24].
- Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau après une certaine durée de vieillissement [25 ;23 ;16]. Ce cas de figure peut être attribué à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes polymères et évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau.

II.14. Le polyéthylène Téréphtalate (PET)

Le PET est un thermoplastique polyester. C'est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique globale.

Le PET est un polymère de grande diffusion utilisé dans de nombreuses applications. La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité [27 ;28].

II.14.1. Synthèse de PET

Le PET est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure II.10 suivante :

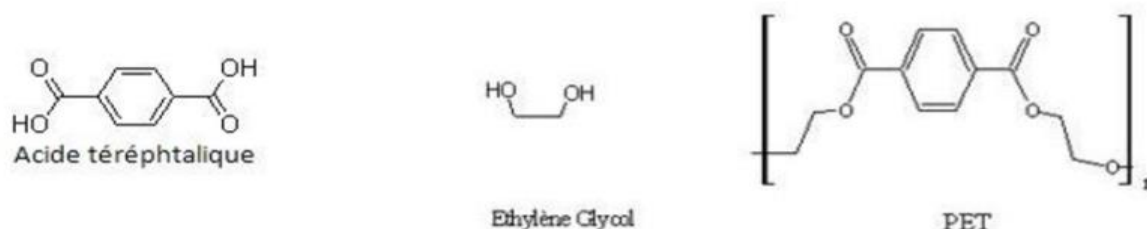


Figure II.10 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate [29]

Industriellement, le PET est majoritairement obtenu par un procédé continu appelé voie d'estérification directe [30]. Il s'agit dans un premier temps de la réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol avec élimination de l'eau jusqu'à l'obtention d'un degré de polymérisation moyen en nombre, DP_n , de l'ordre de 5 à 10 monomères/chaîne. Cette estérification a lieu à chaud (260°C à 280°C) et sous pression (de 2 à 6 bars).

La polycondensation elle-même se poursuit alors sous vide. Compte tenu de la compétition entre les réactions de dégradation et de polycondensation, un catalyseur doit être utilisé. [31].

II.14.2. Mode de transformation

II.14.2.1. Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles

Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'étuver soigneusement les matières premières (granulés, chips) pour minimiser l'hydrolyse. La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air ou d'azote sec et chaud (120 à 135°C) pendant 2 à 6 heures (2 à 3 h pour la résine vierge, 3 à 4 h pour la résine ré-broyée recyclée et 4 à 6 heures pour la résine humide) dans des trémies asséchantes [32].

Le procédé s'effectue en deux étapes : le moulage (ou injection) et le soufflage : - Injection du PET fondu dans un moule pour former une préforme très amorphe. Au cours de l'injection, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

à la température de fusion. Les réactions de dégradations citées auparavant peuvent alors se produire. - Soufflage de la préforme (bi-étirement radial et axial) à 110-125°C [32].

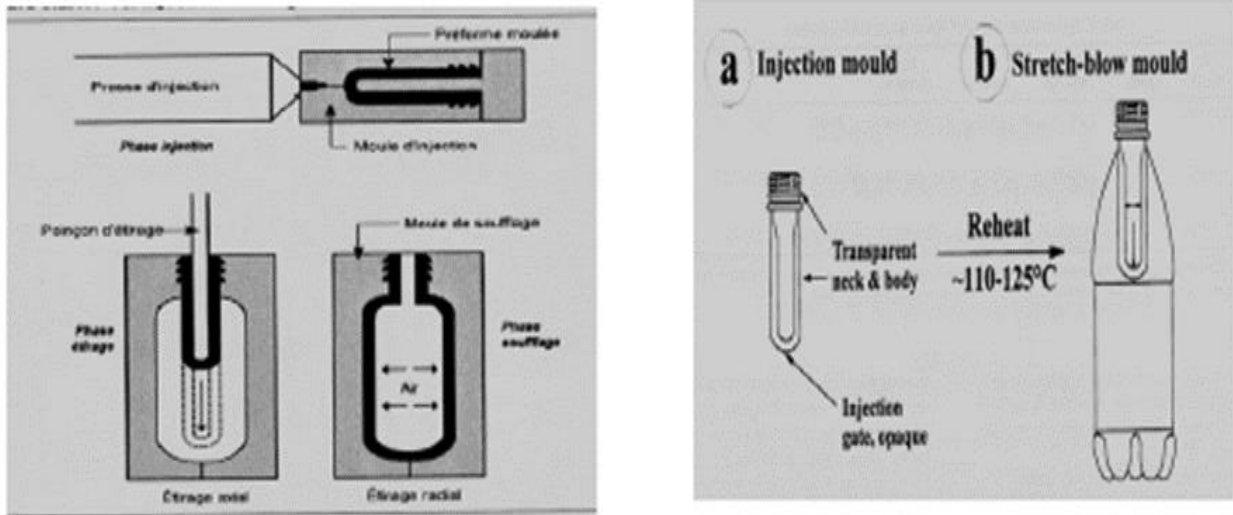


Figure II.13 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET [33]

Des procédés de traitement permettent d'améliorer les propriétés barrières des bouteilles à l'oxygène, au gaz carbonique ou aux arômes :

- Dépôts plasma à l'intérieur des bouteilles. Ces procédés tendent à réduire aussi la migration,
- Revêtements époxy à l'extérieur,
- Formulations nano-composites à base de nano-charges lamellaires (argiles) [33].

II.14.3. Propriétés de PET

II.14.3.1. Propriétés physiques

➤ La viscosité

Une des propriétés importantes du PET est sa viscosité intrinsèque. Elle dépend de la longueur des chaînes de polymère. Plus les chaînes sont longues, plus le matériau est dur et donc sa viscosité augmente. Selon sa viscosité, le PET ne va pas être utilisé dans le même domaine. Le tableau II.1 représente les applications de PET en fonction de sa viscosité.

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

Tableau II.1 : Applications du PET en fonction de sa viscosité [34]

Application	Indice de viscosité (ml/g)
Fibres	55-68
Films	57-66
Bouteilles	72-85
Fils industriels	80-90

II.14.3.2. Propriétés chimiques

Le PET absorbe naturellement l'eau à hauteur de 0,16 %, Ce phénomène est d'importance lorsque l'on dépasse la température de transition vitreuse du polymère ($T_g = 75^\circ\text{C}$) : il se produit des réactions d'hydrolyse de la fonction ester au sein du polymère ce qui entraîne une chute du poids moléculaire et de la viscosité, et donc la dégradation partielle du PET.

Lorsque les produits à base de polymères sont exposés au rayonnement ultraviolet, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents, soit dans le polymère même, soit dans ses additifs ou ses impuretés. Cette absorption peut provoquer une photolyse qui correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. La longueur d'onde à partir de laquelle ce phénomène est observé dépend de la structure chimique du polymère (polypropylène : 330 nm, polyamide : 340 nm, polyéthylène téréphtalate : 310 nm) [35]. La photolyse peut déclencher un processus de photo-oxydation de nature radicalaire, en chaîne.

II.14.3.3. Propriétés mécaniques

➤ Cristallisation

La température de cristallisation du PET est l'un des facteurs qui a son importance pour la fabrication de fibres. En effet, on cherche à élever cette température au maximum. La température de cristallisation du PET est variable ($160 - 180^\circ\text{C}$) et peut dépendre de certains facteurs [36] a montré par exemple, que la température de cristallisation augmentait si le PET est branché, en comparaison avec un PET linéaire, et peut alors atteindre 190°C .

Il est possible d'obtenir des taux de cristallinité allant jusqu'à 90 % grâce à des traitements sous pression [37].

Tableau II.3 : Paramètres de la maille du PET [38]

$a = 4,56 \text{ nm}$	$\alpha = 98,6^\circ$
$b = 5,94 \text{ nm}$	$\beta = 118^\circ$
$c = 10,75 \text{ nm}$	$\gamma = 112^\circ$

Tableau II.4 : Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection [39 ;40]

Propriétés	PET vierge	PET recyclé
Module d'Young (MPa)	2140- 1610	3000-1430
Contrainte à la rupture (MPa)	50-47	30-24
Allongement à la rupture (%)	40-32	270-57
Force à l'impact (J/m, ASTM D256)	90-12	20-15

II.14.4. Recyclage et valorisation de PET

II.14.4.1. Les différents modes de recyclage et valorisation

➤ Valorisation énergétique

La valorisation énergétique consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne sont donc pas réutilisables.

Pour le cas du PET et étant donné qu'il est produit uniquement à partir de gaz naturel ou de pétrole, sa combustion complète (800 - 1000°C) a pour effet de produire de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de carbone. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET varie entre 13 MJ/Kg (déchets d'emballage) et 45 MJ/Kg (matériau pur), contre 44 MJ/Kg pour le fuel et 29 MJ/Kg pour le charbon. De nombreux pays ont adapté ce mode de valorisation car il constitue une solution à la valorisation de PET fortement contaminés. Mais cette technique est vivement critiquée car elle contribue à l'effet de serre par émission de dioxyde de carbone comme il a été mentionné, et génère des produits solides tels que des mâchefers (20 à 30 % en poids) et des cendres volantes (3 à 4 % en poids) [41].

➤ **Recyclage chimique**

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des monomères ou des oligomères par une dépolymérisation partielle ou complète du polymère. Ces produits de dégradation sont ensuite réutilisés pour la synthèse d'un nouveau PET ou d'autres polymères comme les polyuréthanes ou les polyesters insaturés.

Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés : l'hydrolyse, la méthanolyse, la glycolyse ou la diolyse [42 ;43].

➤ **Recyclage mécanique**

La valorisation des plastiques par voie fondue est une méthode simple, peu dommageable pour l'environnement et demandant peu d'investissements par rapport au recyclage chimique. Elle a pour but l'utilisation des matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet.

L'inconvénient majeur du recyclage mécanique du PET est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui comme nous l'avant décrit auparavant engendre ou catalyse les réactions de dégradation responsables de la diminution de la masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de viscosité du matériau et donc de la perte de ses propriétés mécaniques, de la production d'oligomères cycliques et linéaires, de l'augmentation du taux de cristallinité du polymère pour un même procédé de transformation, du jaunissement de la résine et parfois même du blocage de l'extrudeuse dû à l'oxydation en température des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre [44, 45].

Le processus du recyclage mécanique consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler, à les collecter et à les trier. Concernant les bouteilles en PET, elles sont regroupées en balles, puis transportées vers une usine de recyclage où elles sont broyées en paillettes. Les impuretés constituées de différents polymères, papiers, métaux et souillures (bagues sécurité de bouchons, étiquettes, colle, terre, ...) présentes avec les bouteilles sont éliminées par des lavages successifs à l'eau, par aimantation (métaux ferreux) et par différence de flottaison (polyoléfines...). En effet, le PET ayant une densité supérieure à 1,3 (amorphe) à

1,4 (cristallin), il pourra être séparé dans l'eau de polymères tels que les polyoléfines (densités inférieures à 1). La partie se trouvant sous l'eau est constituée en très grande partie de PET dans laquelle on peut trouver du PVC (densité 1,3 environ) en faible quantité. Ce PVC peut être écarté de la filière de recyclage par des buses pneumatiques après détection par des systèmes électroniques (détection de la couleur, RX...). Si cette quantité est inférieure à 1%, le PET collecté est généralement considéré comme apte au recyclage. Il est alors transformé en produits finis ou bien en granules ou billes ayant une qualité homogène et en fin commercialisés en concurrence avec les granulés de la résine vierge. Malheureusement cette valorisation a ses limites car le matériau concerné ne peut être indéfiniment recyclé à cause de sa dégradation accélérée par la présence de contaminants et perd progressivement ses propriétés [45].

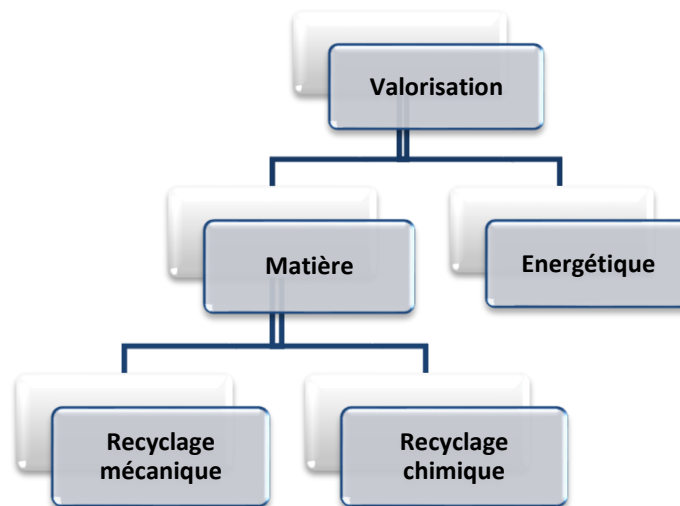


Figure II.14 : Schéma de principe de la valorisation [46]

II.14.4.2. Valorisation mécanique des bouteilles en PET

a) Collection : Les bouteilles en plastique sont collectées de plusieurs endroits. Elles peuvent provenir des centres de collecte sélective, des chutes de production dans les industries et de points d'apports volontaires. Ces bouteilles en plastique sont rassemblées sous forme d'un grand cube compacté (balles).

b) Déballage (ouverture des balles) et déchiquetage : Les bouteilles compactées sous forme des balles sont dissociées dans un déchiqueteur à vis ou dans un tambour de déballage. Lorsque les déchets sont de taille importante (grosses bouteilles), ils sont déchiquetés par des cisailles rotatives. À l'issue du déchiquetage, appelé aussi prébroyage.

- c) **Tri manuel des bouteilles** : Etape clé dans une stratégie de recyclage du PET, la purification par tri dépend étroitement de la typologie du déchet rencontré et des impuretés et corps étrangers présents dans le flux de déchets. Cette étape s'opère avant le broyage, le tri s'effectue d'une manière manuelle, les impuretés rencontrées sont généralement : PVC, PEHD, les bouteilles huilées, les métaux, PET coloré, le papier, etc.
- d) **Prélavage des bouteilles** : Cette étape permet le nettoyage des bouteilles, en éliminant les souillures internes et externes (restes de liquide alimentaire, de détergent, de pollutions diverses, organiques et minérales...).
- e) **Broyage** : Au cours de cette opération, le déchet va subir une réduction de taille (écailles) lui permettant d'accepter les traitements ultérieurs dans de bonnes conditions, les broyeurs les plus couramment rencontrés sont les broyeurs à couteaux. Plusieurs lames sont fixées sur un rotor.
- f) **Prélavage par friction** : Le broyé (paillettes) issu de l'étape précédente, subit un lavage par l'eau ainsi, un système de friction à l'aide d'une brosse assure une élimination importante des impuretés non dégagées lors du lavage.
- g) **Première séparation par densité (flottation)** : C'est une étape importante puisqu'elle sépare des paillettes du PET et d'autres impuretés par différence de densité, par exemple ; les bouteilles en PET d'eau ou de soda et les bouchons sont en PEHD ou PP (polyoléfinés). Le PET et polyoléfinés doivent être séparés car, ils sont de nature chimique différente, la présence de polyoléfinés dans les paillettes du PET perturbent le procédé de recyclage, entraînant des défauts de qualité des déchets à traiter et voir même l'impossibilité de production des produits finis. [47].
- La séparation du PET et du PVC est très problématique, car ces deux matériaux ont des densités proches. M. PACI et al [48] ont ainsi démontré que la présence de 100 ppm de PVC dans un lot de PET recyclé peut entraîner une accélération de sa dégradation (thermique, hydrolytique), fragilité mécanique importante « points noirs de dégradation de PVC » et sa décoloration au cours de la transformation à l'état fondu. Cela explique pourquoi la séparation de ces deux polymères est une nécessité.

- h) Lavage :** Cette étape est cruciale de procédé, le lavage s'effectue dans une cuve pleine d'eau chaude contenant du détergent, cette cuve est dotée d'un système d'agitation (vice), qui aide à débarrasser une portion importante des souillures, donc cette étape agit sur le degré de propreté des écailles. A noter que, lors du lavage les facteurs ; température de l'eau, concentration de détergent et le temps de séjour des paillètes dans la cuve influent sur la qualité des écailles, donc cette opération nécessite des conditions opératoires bien définies.
- i) Deuxième séparation par flottation :** Cette étape a le même principe comme celle de la première, le but est d'assurer une bonne séparation et d'éliminer presque toutes les impuretés qui peuvent être échappées lors de la première séparation.
- j) Rinçage :** Ce rinçage s'effectue dans un grand bassin contenant une eau propre et un système de malaxage, l'objectif de cette opération est d'éliminer toutes traces d'impuretés restantes.
- k) Essorage, tamisage et séchage :** Le séchage, couplé à l'étape d'essorage, est le plus souvent pratiqué en flux d'air chaud des résistances électriques permettent la production d'air chaud. Les particules essorées sont agitées mécaniquement par brassage dans le courant d'air chaud dont la température est réglée en fonction de la nature du polymère traité et de la forme géométrique des particules.

L'étape de séchage est très importante car le PET ne doit pas contenir plus de 200 ppm d'humidité résiduelle [49] pour éviter toute dégradation hydrolytique catastrophique en cours de transformation. Le but du tamisage est d'avoir des écailles de même taille (paillètes homogènes).

II.14.5. Transformation des bouteilles du PET en fibre :

Après avoir transformé les bouteilles du PET en paillètes, ces dernières vont subir une transformation en fibres, le processus de transformation passe par plusieurs étapes :

a) Déshumidification (séchage) :

Les effets de l'humidité de l'air sur le PET sont connus. Ainsi, il est nécessaire de travailler avec des taux d'humidité inférieurs à 50 ppm pour tout procédé de mise en œuvre du PET. Si le matériau contient un taux supérieur, des phénomènes nuisibles apparaissent pendant la

mise en œuvre telle qu'une diminution de la masse molaire entraînant une augmentation de la vitesse de cristallisation [50]. Pour cette raison, les écailles en PET doivent être séchées avant extrusion afin que le taux d'humidité soit inférieur ou égal à 0,005 % en masse. Le séchage des écailles en PET s'effectue dans une enceinte appelée tank à une température de 130°C-150°C, sachant que l'opération s'effectue sous vide et le temps de séjour dans le sécheur est de 6 à 8 h. Le tank est une citerne dotée d'un système d'agitation, chauffage et aspiration de la vapeur (sous vide) qui favorise des bonnes conditions de chauffage et de cristallisation des écailles, il a une capacité de 1 tonne et demi. La figure suivante montre un tank.



Figure II.15 : Tank où se déroule le séchage

b) Extrusion (extrudeuse mono vis) du PET

L'extrusion monovis est un mode de mise en œuvre permettant de travailler sur le matériau à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température de 260°C (figure II.16). Le polymère (PET) à l'état solide (paillettes) issu de séchage est introduit par l'intermédiaire d'une trémie. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la zone de compression. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filière) donnera la forme finale à l'extrudé. La vitesse de rotation des vis et le profil de température sont des paramètres très importants pour les matériaux extrudés [51].

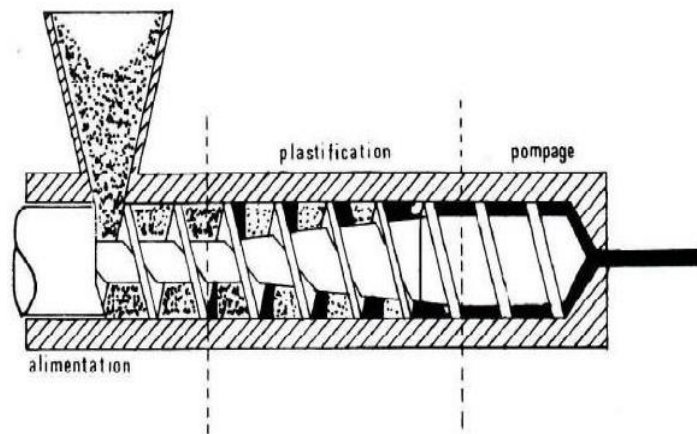


Figure II.16 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis [51]

c) Le filage

Le filage se fait par fusion. Le polymère fondu va préalablement passer au travers de différents filtres qui ont pour but d'éliminer toutes les impuretés du polymère. Il est ensuite envoyé sous pression sur une plaque filière en inox qui comporte de 500 à plusieurs milliers d'orifices calibrés. Chacun d'entre eux est distant de ses voisins de quelques millimètres pour éviter les collages brins à brins lorsque le polymère n'est pas encore refroidi en surface.

d) Le refroidissement sous filière

La solidification des filaments individuels est obtenue par une véritable trempe thermique, qui doit assurer une chute rapide de la température des filaments d'une amplitude de 200 °C environ, entre le point de sortie de l'orifice de la filière 260 °C environ et 80 °C (transition vitreuse T_g) sur une longueur de l'ordre du mètre, avant le point de convergence des filaments individuels en un fil qui sera enroulé dans des futs spéciaux. Ce refroidissement est assuré par une puissante soufflerie qui dirige un courant d'air à une température d'environ 20 °C selon une direction transversale par rapport au chemin de filage (c'est-à-dire horizontale).

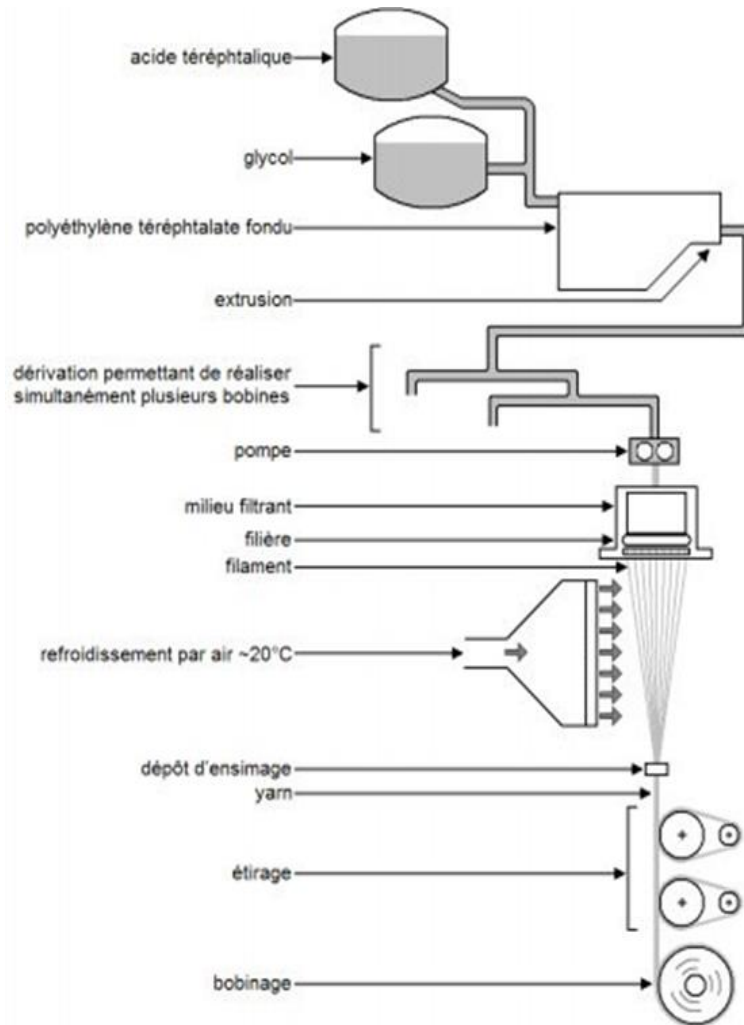


Figure II.17 : Processus de fabrication des fibres synthétiques (exemple du filage à l'état fondu du polyéthylène téréphtalate) [52]

e) L'ensimage textile

L'ensimage textile est une opération qui permet de protéger les fils et fibres textiles, qui sont soumis durant toute leur élaboration et leur transformation à de multiples contraintes thermiques et / ou mécaniques.

Il consiste à déposer à la surface des fibres un produit complexe dont la fonction est triple : Anti-staticité, lubrification et cohésion inter-brins.

f) Etirage

Le processus d'étirage réduit le diamètre des filaments de 1 ou 2 mm à quelques microns. Il permet de modifier l'arrangement chaotique des molécules longues en une orientation ordonnée suivant l'axe des fibres. Ce changement de forme induit immédiatement des

conséquences sur la résistance et le module d'Young des fibres. Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain taux d'étirage. Il est nécessaire de les étirer à une température supérieure à la température de transition vitreuse (Usuellement, situe dans la gamme de 90 à 100°C). Celle-ci est déterminée précisément en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée.

g) Frisage (Crêpage), séchage et coupe

Pour pouvoir limiter l'aspect des fibres, une augmentation de « voluminosité » est nécessaire. L'opération s'appelle le frisage ou la texturation. Celle-ci consiste à comprimer à chaud le câble pour fibres dans une « boîte friseuse ». Pour occuper tout le volume disponible, les brins se replient sur eux-mêmes, cette ondulation est fixée thermiquement. Le câble continu « frisé » est ensuite séché et coupé pour produire la fibre constituée de brins de quelques centimètres de long, la longueur des brins est ajustée selon l'utilisation finale de la fibre.

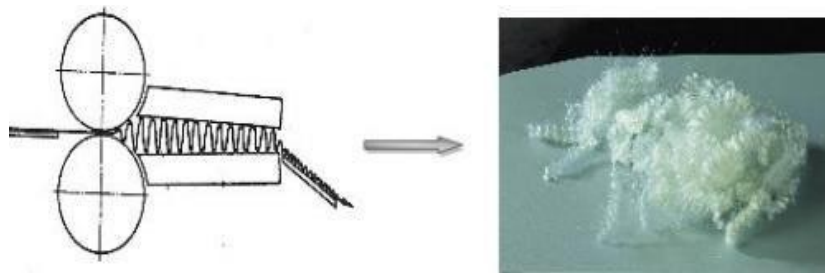


Figure II.18 : Dispositif de machine de frisage de fibre (Crimper)

h) Mise en balle

Les fibres synthétisées durant ce procédé vont être mises en balles pour minimiser leur volume et d'être vendues pour des industries de textiles.

II.14.6. Caractéristiques et propriétés des fibres de PET

La molécule de PET contient des noyaux aromatiques la rendant moins flexible. La conséquence de cette rigidité moléculaire accrue est une augmentation du module des fibres du PET [53].

- Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C [54].

Chapitre II : Dégradation des matériaux composites

- À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante.
- Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction.
- Les fibres PET ont une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs.
- La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée.
- Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, dû à leur faible absorption d'eau (0.5%).
- Les fibres PET présentent d'excellentes propriétés telles qu'une résistance à la rupture et un module élastique élevés, une résilience élastique modérée, une bonne résistance thermique et à la lumière [54].

II.15. Conclusion :

La durée de vie d'un matériau composite est en relation avec le milieu de fonctionnement, les sollicitations environnementales et les sollicitations mécaniques qui sont exercées sur lui durant son fonctionnement. La dégradation d'un matériau composite peut être l'effet d'un vieillissement naturel, ou d'un fonctionnement sous certaines conditions (humidité, température). Des vieillissements accélérés sont établis pour prévoir l'évolution des propriétés mécaniques et structurales de ces matériaux. Différentes techniques de caractérisation sont exposées dans le chapitre prochain, ces techniques sont utilisées pour la caractérisation physico-chimique et mécanique de nos échantillons en matériaux composites.

Partie expérimentale

Chapitre III : Technique d'élaboration et de caractérisation.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les constituants choisis pour l'élaboration du matériau composite, le mode d'élaboration adopté ainsi que les techniques de caractérisations physico-chimiques et mécaniques de notre matériau composite.

III.2. Matériaux et matériels utilisés :

L'élaboration de nos échantillons s'est effectuée au niveau de l'entreprise privée de construction navale sise à AZEFFOUNE, willaya de Tizi-Ouzou, nommée « AZEFFOUN MARINE ».

III.2.1. Les matériaux d'élaboration

Pour l'élaboration de notre matériau composite nous avons utilisé :

- Une résine polyester, nommée LORNESTER H511 TA, utilisé par la société de construction navale citée en haut.

Tableau III.1 : La fiche technique de la résine

Propriétés mécaniques de la résine	
Résistance en traction	40-60 Mpa
Dureté Barcol	40-45
Résistance en flexion	80-100 Mpa
Méthode d'application	Application manuelle
Densité	1,09-1,11 kg/dm ³
Temps de durcissement	45-60 mins

- Un durcisseur adéquat pour la polymérisation et le durcissement de notre résine, C'est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommé et sans modifier la position finale de l'équilibre thermodynamique de cette réaction. Le dosage à respecter pour ce catalyseur est de 1 à 2% en masse.

Chapitre III : Technique d'élaboration et de caractérisation.

- Une charge de fibre de Polyéthylène Téréphtalate (PET) recyclé, vendu sur le marché pour la literie, connu sous le nom de la ouate. La charge se trouve sous forme de mat, une surface bien limitée de $700*500 \text{ mm}^2$ afin d'attribuer une masse surfacique aux mats, l'épaisseur de l'échantillon utilisé dans notre étude est de 10mm.

La figure III.1 présente les matériaux d'étude.



Figure III.1 : Les matériaux utilisés pour l'élaboration du matériau composite
a) La résine polyester, b) Le durcisseur et c) La charge, la ouate.

III.2.2. Le matériel d'élaboration

III.2.2.1. Le moule

Pour élaborer des éprouvettes normalisées pour essais de flexion et de compression nous avons fabriqué des moules.



Figure III.2 : Moules utilisés pour l'étude

III.2.2.2. La cire

Pour éviter que la résine colle sur le moule, faciliter le démoulage, nous avons appliqué plusieurs couches fines de cire.

III.2.2.3. La balance

Nous avons utilisé une balance pour peser nos mélanges, des dosages bien précis doivent être respectés. Pour mesurer aussi le gain de masse, lors de l'essai d'absorption du milieu, une balance de précision a été utilisée.

III.2.2.4. Le débulleur

C'est un rouleau métallique utilisé pour bien étaler la résine et pour éliminer les bulles d'air pouvant créer des défauts pour notre matériau.

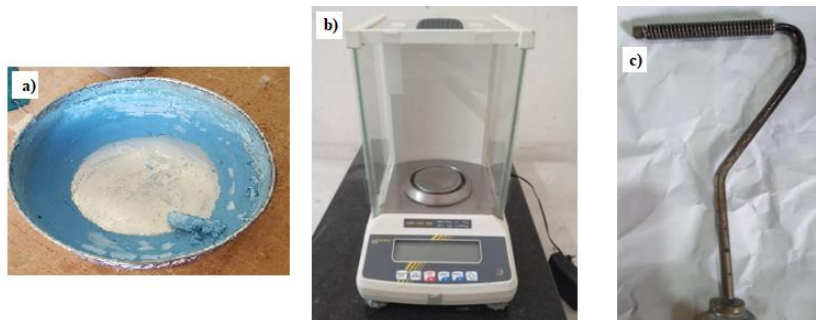


Figure III.3 : Le matériel utilisé pour l'élaboration du matériau composite
a) La cire, b) la balance et c) le débulleur.

III.2.3. Etapes suivies pour l'élaboration du matériau d'étude

Pour la préparation de notre matériau, nous avons suivi les étapes mentionnées ci-dessous pour l'élaboration ainsi que d'autres étapes nécessaires pour l'usinage des éprouvettes normalisées.

III.2.3.1. Etapes suivies pour l'élaboration des plaques du matériau d'étude

- **1^{ère} étape :** Préparation du moule et les couches de renforts.
- **2^{ème} étape :** Application de la cire.
- **3^{ème} étape :** Application de la charge sur moule.
- **4^{ème} étape :** Peser et mélanger soigneusement la résine avec le durcisseur.
- **5^{ème} étape :** Versement d'une quantité de la résine mélanger avec le durcisseur sur les moules qui contient la charge et une autre quantité sur des moules sans renforts.

- **6^{ème} étape :** Etalement de la résine à l'aide du rouleau.
- **7^{ème} étape :** Laisser le matériau composite élaboré ainsi durcir le temps nécessaire.

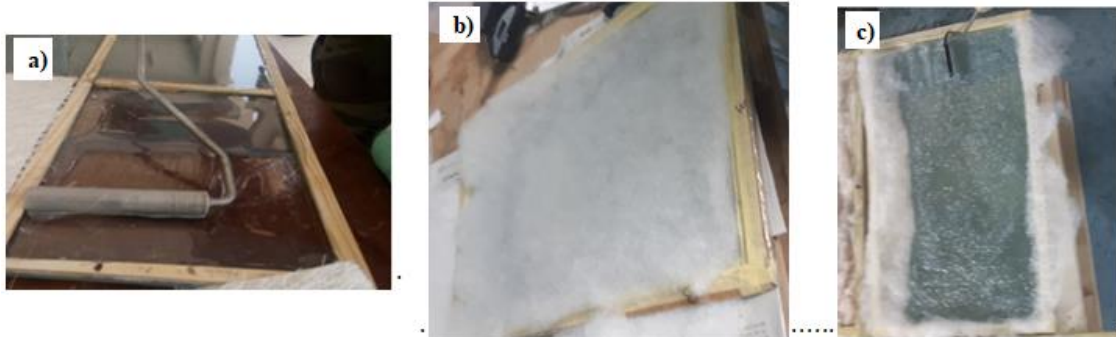


Figure III.4 : Quelques étapes de l'élaboration du matériau composite
a) Etalement de la résine, b) Pose de la charge en PET et c) Versement de la résine sur la charge.

III.2.3.2 Etapes suivies après l'élaboration des plaques en matériaux d'étude

Après un temps de repos de nos plaques de matériau d'étude, nous avons découpé des éprouvettes normalisées pour l'essai de flexion et l'essai de compression.

- Le découpage s'est fait avec une scie circulaire diamanté.
- Un polissage de l'état de surface des échantillons a été mène à l'aide d'une polisseuse.
- Traitement thermique de relaxation à 40°C, pendant 24 heures, des éprouvettes dans une étuve de marque MAMMERT.
- Numérotation et mettre les éprouvettes dans chaque milieu : à sec dans l'étuve, dans l'eau de mer, dans l'eau distillée et dans l'eau de javel, à une température de 60°C.

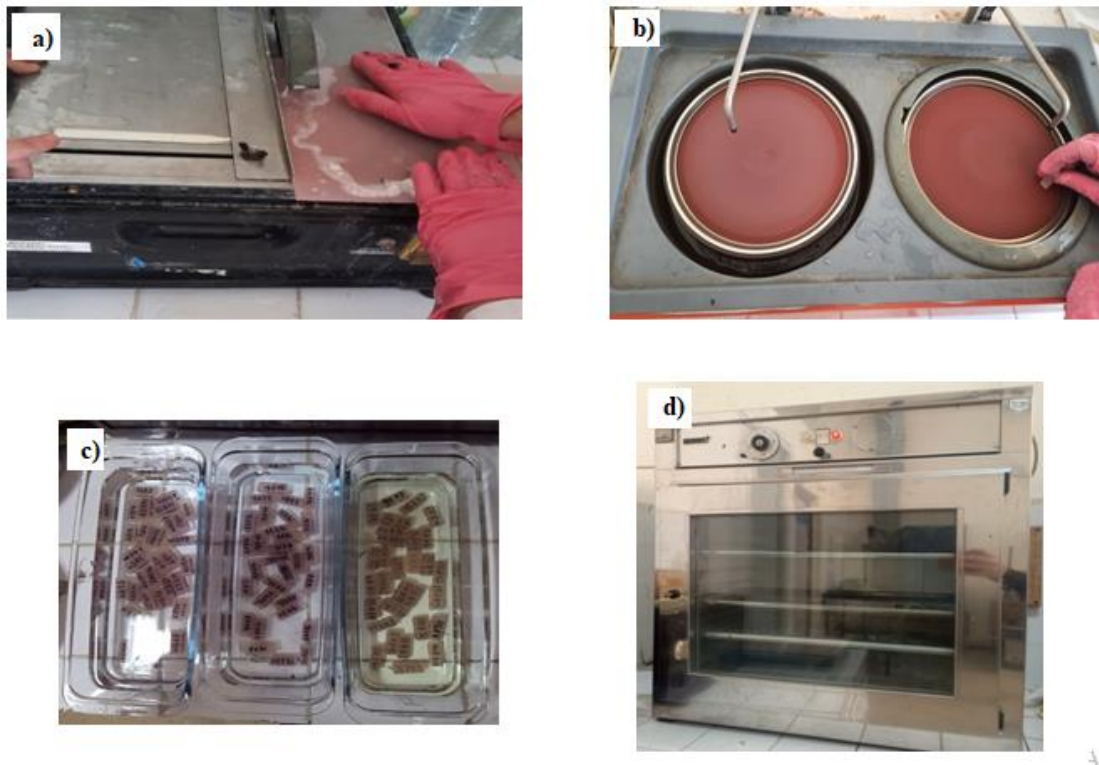


Figure III.5 : Etapes suivies pour finaliser l'élaboration des éprouvettes d'étude
a) Découpage, b) Polissage, c) Numérotation des éprouvettes allant dans différents milieux de vieillissement et d) Mise en étuve à 60°C.

III.3. Caractérisation du matériau composite

Notre étude consiste en l'analyse de la dégradation de la résine polyester et de notre matériau composite élaboré (résine polyester chargé en fibre de PET recyclé), suivre l'évolution de ses caractéristiques :

- Physiques : état de surface des échantillons,
- Chimique : voir si l'absorption du milieu, diffusion du milieu vers l'échantillon, a une incidence sur la masse et sur la structure moléculaire de ce dernier)
- Mécaniques (suivre l'évolution des caractéristiques de contraintes et de déformations en fonction du vieillissement et du milieu de vieillissement).

Pour ce faire, nous avons mené les caractérisations citées ci-dessous.

III.3.1. Caractérisation physico -chimique

Nous avons effectué une caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à la Transformée de Fourier (IFTR), pour déterminer les fonctions chimiques existant dans notre résine polyester,

dans notre fibre PET, et dans notre matériau composite (résine / fibre de PET recyclé), une observation au microscope optique des surface de nos échantillons, vieillis dans les différents milieux à l'intérieure de l'étuve, des pesées de masse des échantillons sont menées, au cours du temps et en considérant le milieu de vieillissement, pour déterminer l'absorption de nos échantillons pour les différents milieux.

III.3.1.1. Spectroscopie Infra Rouge à la Transformée de Fourier (IFTR)

C'est une technique très utilisée en industrie pour l'analyse des pollutions ou le contrôle en ligne des procès (également pour trier des matériaux en vue du recyclage).

Cette technique permet d'identifier les composés organiques quel que soit leurs état (liquide, solide ou gazeux).

Cette technique a connu un renouveau avec l'apparition des appareils à transformée de Fourier.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F) permet de caractériser des produits par le spectre d'absorption des fréquences propres des groupements fonctionnels qui les composent. Elle est une technique utilisée pour la détection de signaux faibles et les spectromètres I.R.T.F présentent plusieurs avantages par rapport aux spectromètres classiques (dispersifs), une plus grande rapidité, une meilleure précision et un rapport signal bruit élevé.[1]

❖ Principe [1]

La spectroscopie en général est une méthode d'analyse basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ce dernier peut être défini par :

- Sa fréquence γ , exprimée en (Hz).
- Sa longueur d'onde λ , exprimée en unité de longueur.
- Son nombre d'onde $\bar{\gamma} = \frac{1}{\lambda}$, exprimé en (cm^{-1}).

La spectroscopie infrarouge concerne les changements des niveaux d'énergie vibrationnelle des atomes, dus à l'absorption d'une radiation électromagnétique. Lorsque l'on envoie une lumière infrarouge d'une fréquence déterminée sur une matière, les molécules de cette matière vibrent (interaction entre la matière et le rayonnement).

L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances inter atomiques ou les angles normaux de liaisons, tel que les différentes liaisons présentes dans un composé (C-C, C=C, C-O, O-H, NH, etc.) ont des fréquences vibrationnelles différentes. La présence de ces liaisons dans un échantillon peut être détectée par l'identification des fréquences caractéristiques des bandes d'absorption infrarouge.

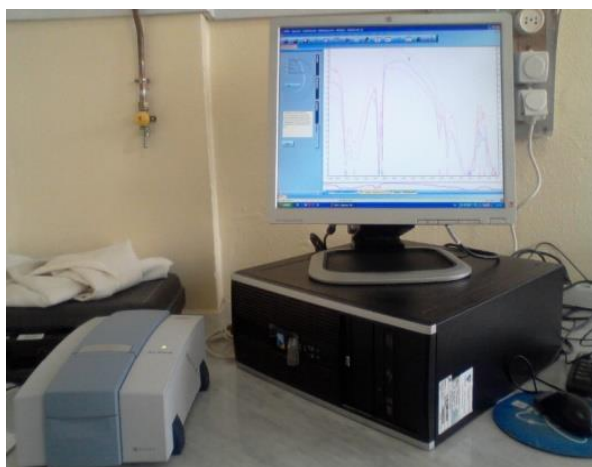


Figure III.6 : Appareil de spectroscopie IFTR

III.3.1.2. Observation au microscopique optique

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet : l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques.

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini. On peut déduire de ce simple schéma que le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants.

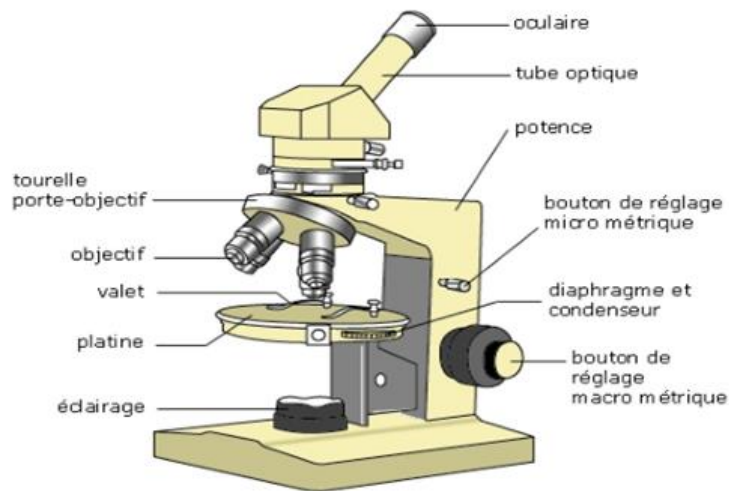


Figure III.7 : Schéma d'un microscope optique monoculaire

- *Quelques caractéristiques de microscopes optique* : Technique simple, moins lourd, plus répondu, faisceaux lumineux, lentilles en verre, grossissements 2000 fois, résolution limitée.

III.3.1.3. Absorption du milieu de vieillissement

Les échantillons de matériau composite sont immergés dans l'eau distillé et d'autres dans l'eau de mer et l'eau de javel, à une température déterminée (60°C). La masse d'eau absorbée est obtenue par la variation pondérale observée. Il est à noter qu'il n'est pas possible de transposer le pouvoir d'absorption d'eau de la résine seule sur le comportement de la matière renforcée en raison de l'influence exercée par le renforcement de la fibre et par la mise en œuvre. Cet essai s'effectue sur des temps longs, la durée pour atteindre un régime permanent se compte en semaines, voire en mois.

III.3.2. Caractérisation mécanique

Pour connaître le comportement du matériau composite dans des conditions bien précises, nous avons recours à un certain nombre d'essais : L'essai de compression pour déterminer la contrainte à rupture. L'essai de flexion nous permet de déterminer le module élastique en flexion et la flèche.

III.3.2.1. Essai de compression

L'essai de compression consiste à appliquer à vitesse constante un effort de compression parallèle au plan de stratification sur un barreau parallélépipédique disposé verticalement. Il

Chapitre III : Technique d'élaboration et de caractérisation.

détermine la contrainte à rupture en compression. Mais pour cet essai la résistance du matériau composite unidirectionnel dépend de multiples facteurs tels que la fibre, la matrice, la résistance interfaciale et le taux de vide [55]. Cet essai détermine la contrainte et la déformation à la rupture en compression,

Pour cet essai nous avons utilisé la norme **NFT 51.101** qui définit les formules et les dimensions des éprouvettes,

La machine utilisée est une machine de compression **IBERTEST** (laboratoire pédagogique de Génie civil UMMTO, Figure III.14), l'essai s'est déroulé à une température ambiante.



Figure III.8 : Machine de compression IBERTEST

Cet essai détermine la contrainte à la rupture en compression qui est définie par la formule :

$$\sigma = \frac{F_r}{a \cdot h} \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

σ : Contrainte en MPa.

F_r : Charge en Newton (N).

a : Longueur de l'éprouvette en mm.

h : Hauteur de l'éprouvette en mm.

Et la déformation à rupture qui est définie par la formule :

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (\text{III. 2})$$

ε : Déformation

h_0 : Hauteur initiale en mm.

Δh : Déformation relative mm.

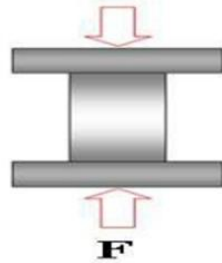


Figure III.9 : Essai de compression

La vitesse de compression est conventionnellement la vitesse d'approche des deux plateaux de la machine lorsqu'elle fonctionne à vide. La vitesse à utiliser est fonction de la hauteur de l'éprouvette selon la relation :

$$v = 0,3 \cdot h_0 \quad (\text{III. 3})$$

v : Vitesse d'essai en millimètre par minute.

h_0 : Hauteur initiale de l'éprouvette en millimètres.

Pour les éprouvettes de compression : Nous avons choisi cette forme de prisme carré en fonction de l'épaisseur finale de notre matériau élaboré. La norme **NFT 51.101** donne une relation entre la hauteur de l'éprouvette et sa base carrée :

$$h = 2,9 \cdot a \quad (\text{III. 4})$$

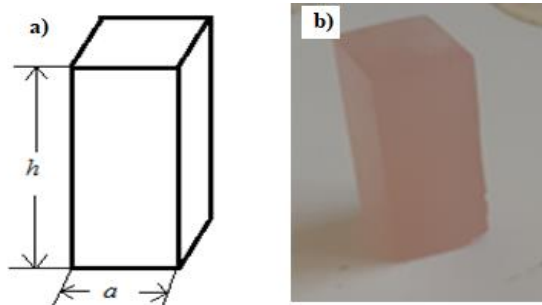


Figure III.10 : Eprouvette de compression de forme prismatique carrée

a) Schéma de l'éprouvette, b) Eprouvette élaborée pour l'étude.

Chapitre III : Technique d'élaboration et de caractérisation.

Tableau III.2 : Dimensions (en mm) des éprouvettes de compression, selon **NFT 51.101**

Longueur l	Largeur a	Hauteur h
10	10	29

III.3.2.2. Essai de flexion trois points

L'essai de flexion est un test mécanique statique qui fait partie de la famille des essais indépendants du temps. La simplicité du montage de l'éprouvette et de sa géométrie, le rend facile à mettre en œuvre. Il nous permet d'extraire la contrainte et la flèche à la rupture ainsi que le module de Young en flexion. Le principe de cet essai consiste à déformer un barreau rectangulaire reposant sur deux appuis par l'intermédiaire d'une panne située à égale distance des appuis et se déplaçant à une vitesse constante. On enregistre la courbe contrainte-déplacement [56].

La flexion a été sélectionnée parce qu'en pratique ces composites étudiés sont sollicités, surtout, en flexion. Pour cet essai nous avons utilisé une machine de traction Zwick/Roell Z010 (laboratoire Boumerdes, Figure III.11), l'essai s'est déroulé à une température ambiante.

Tableau III.3 : Dimensions (en mm) des éprouvettes de flexion trois points, selon **ISO 14125**

Longueur l	Distance entre appuis L	Largeur b	Hauteur h
100	80	15	4

figureIII. 11 représente la machine de flexion trois points ainsi que l'éprouvette de flexion.

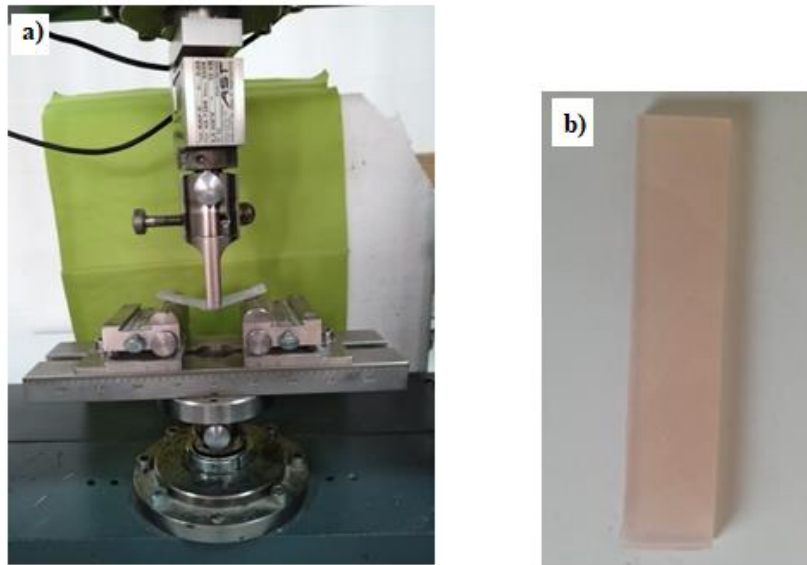


Figure III.11 : Essai de flexion trois points

a) La machine de flexion trois point, b) Eprouvette de flexion.

Les conditions de l'essai de flexion sont notées ci-dessous :

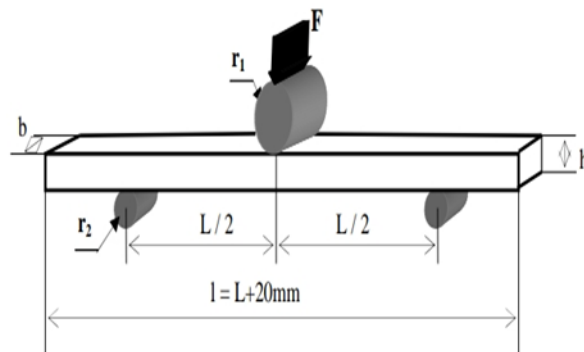


Figure III.12 : Eprouvette de flexion

r_1 : Rayon de cylindre de la panne (5mm).

r_2 : Rayon des cylindres d'appuis (2,5mm).

L : Longueur entre appuis.

l : Longueur totale de l'éprouvette.

Cet essai de flexion trois points, permet de déterminer :

- La contrainte de flexion à rupture σ_r :

$$\sigma_r = \frac{3 F_r L}{2 b h^2} \quad (\text{III.6})$$

- La déformation de flexion à rupture :

$$\varepsilon_r = \frac{6 Y_r h}{L^2} \quad (\text{III.7})$$

- Le module d'élasticité de flexion E_f :

$$E_f = \frac{L^3}{4bh^3} \alpha \quad (\text{III.8})$$

Avec :

F_r : Charge à la rupture en Newton (N).

Y_r : la flèche en mm.

L : Portée en mm.

b : Largeur de l'éprouvette en mm.

h : Epaisseur de l'éprouvette en mm.

α : Pente de la partie rectiligne de la courbe effort-déformation $\alpha = \frac{F_r}{Y_r}$

III.3.2.3. La microdureté

L'essai de microdureté est un essai effectué sous très faible charges ($F < 0,2$ daN) avec des pénétrateurs de taille submillimétrique de forme pyramidale. Les empreintes résultantes font quelques microns. Les essais de microdureté Vickers sont effectués sur un appareil microduromètre qui comporte une colonne de microscope permettant de localiser la phase à soumettre à l'indentation. De ce fait, lorsque le choix de la charge et la zone à indenter sont réalisés, le pénétrateur se déplace pour cibler la phase voulue et se retire après 20 secondes d'indentation. Une empreinte de forme pyramidale est tracée sur la surface de l'échantillon. La mesure des deux diagonales à l'aide de deux droites permet de calculer la valeur de la microdureté à l'aide d'un programme placé sur l'appareil.

La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, etc. Elle permet d'apprécier des corps fragiles.

Chapitre III : Technique d'élaboration et de caractérisation.

La dureté s'exprime par :

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (\text{III.9})$$

Avec :

F : Force appliqué sur la surface en Newton (N) et maintenu pendant un temps précis.

d : Moyenne des diagonales de l'empreinte en mm.



Figure III.3: Microduromètre

III.4. Conclusion

Chaque matériau a ces caractéristiques, pour les déterminer il y a plusieurs méthodes et essais qui sont disponible. Le choix des méthodes et des essais est basé sur les milieux et les conditions d'utilisation du matériau et les moyens disponibles, chaque essai et chaque méthode à ses avantages et ses inconvénients.

Les résultats obtenus à partir de ces différents essais font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV : Résultats discussion

IV.1. Introduction

Après l'élaboration de nos échantillons (éprouvettes normalisées en résine seule pour essais de flexion et de compression, éprouvettes normalisées en résine chargée de PET recyclé pour essai de compression), les échantillons ainsi élaborés sont vieillis dans l'étuve pendant des temps de vieillissement :

$$t_1=24h, t_2 =48h, t_3= 72h, t_4=72*2=144h, t_5= 72*3= 216h \text{ et } t_6= 72*4= 288h.$$

Pour chaque temps de vieillissement des mesures et des caractérisations sont faite pour nos échantillons.

Des éprouvettes témoins de flexion et de compression, restent sans aucun vieillissement, elles ont subies toute fois le traitement thermique de relaxation (séjour de 24h à la température de 40°C).

Nous avons effectué différents essais mécaniques.

La caractérisation physico - chimique menée, consiste en :

- Des analyses par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier,
- Des observations au microscope optique de nos échantillons avant et après les essais de vieillissement, des observations aussi sont faite lors des essais de compression des échantillons.
- L'étude de la variation de l'absorption de nos échantillons dans les différents milieux de vieillissement

La caractérisation mécanique s'est faite a travers des essais :

- De flexion à trois points
- Des essais de compression
- De microdureté

Les différents résultats obtenus sont discutés dans ce qui suit.

IV. 2. Résultats de la caractérisation physico-chimique

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie IRTF, les observations au microscope optique et l'analyse des courbes d'absorption dans les différents milieux de vieillissements sont donnés dans ce qui suit.

IV.2.1. Résultats de la caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Nous avons effectué des analyses IRTF pour nos échantillons, nous recherchons les différentes fonctions chimiques qui existent dans nos matériaux composites. Cette analyse nous permet de chercher l'influence de l'ajout de la charge de PET recyclé sur le spectre de la résine seule, aussi l'influence du vieillissement de nos échantillons dans différents milieux est analysée.

Sur l'axe des abscisses, les valeurs du nombre d'onde vont de 500 Cm^{-1} jusqu'à 4000 Cm^{-1} , cet intervalle est divisé en deux partie :

Entre 4000 Cm^{-1} et 1500 Cm^{-1} : ces bandes ou ces pics correspondent à l'absorption IR par des liaisons simples (liaisons simples singulières entre 4000 Cm^{-1} et 2500 Cm^{-1}), par des liaisons triples (entre 2500 Cm^{-1} et 2000 Cm^{-1}), ou par des liaisons doubles (entre 2000 Cm^{-1} et 1500 Cm^{-1}).

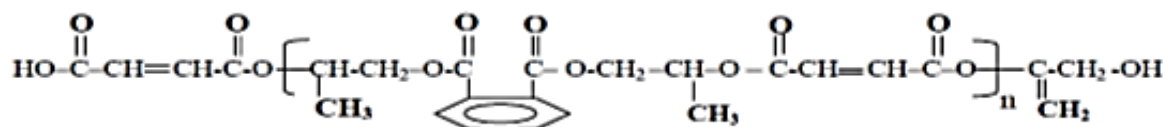
Ces pics ou bandes sont caractérisés par leurs positions (abscisse), leur intensité et leur largeur.

Entre 1500 Cm^{-1} et 500 Cm^{-1} : cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis.

On s'intéresse aux bandes entre 4000 et 1500 Cm^{-1} et on relève l'abscisse et l'allure de la bande (largeur, intensité).

Chapitre IV : Résultats discussion

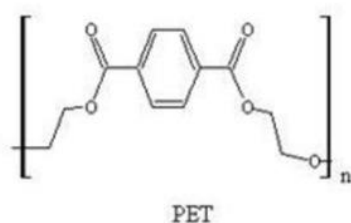
La formule chimique du polyester est représentée ci-dessous :



Dans la formule chimique du polyester nous trouvons les fonctions suivantes :

- 1) fonction carboxylique (COOH)
- 2) cycles aromatique
- 3) fonction alcool
- 4) des groupements méthyle
- 5) des doubles liaisons C=C et C=O
- 6) des liaisons -C-O-C-

La formule chimique du PET est donnée ci-dessous :



Dans la formule chimique du PET nous trouvons les fonctions suivantes

- 1) Un cycle aromatique
- 2) Des liaisons -C-O-C-

L'analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier nous a permis de comparer les spectres obtenus pour les différents échantillons immergés dans différents milieux de vieillissement : eau de javel, eau distillée, eau de mer, et un séjour en à l'aire libre.

➤ Influence de la charge en PET recyclé sur spectre IR de la résine

La figure IV.1 est la superposition des spectres IR de la résine seule (spectre en noire) et le spectre de la résine chargée (spectre en rouge).

Les deux spectres résine seule et résine chargée en PET ont les mêmes pics de transmittance, la superposition des deux spectres n'est pas vérifiée, car les énergies transmises pour la résine seule sont plus importantes que les énergies transmises pour la résine chargée. L'énergie absorbée pour la résine chargée, est plus grande que l'énergie absorbée par la résine seule, donc la présence de la charge PET a favorisé l'absorbance d'énergie pour toutes les liaisons existant dans le spectre.

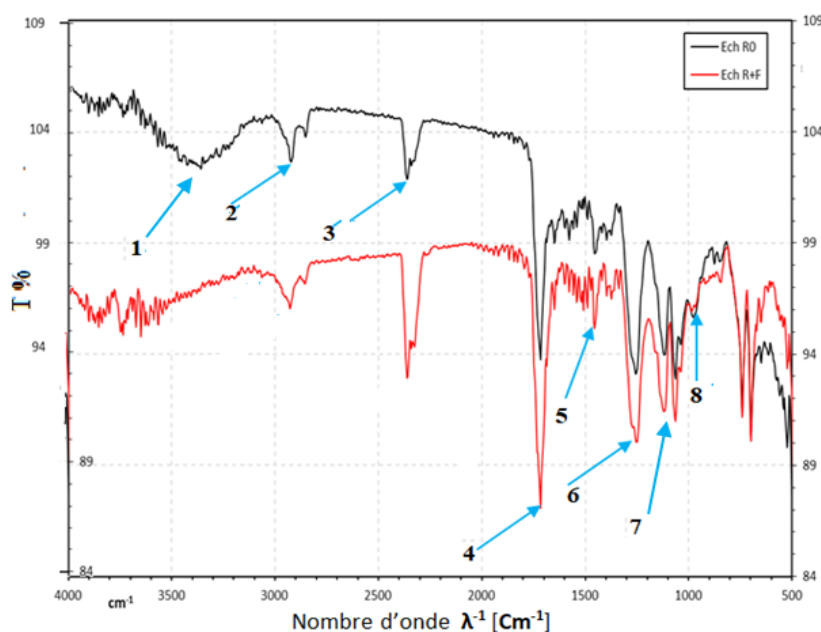


Figure IV.1 : Superposition des spectres IR de la résine seule (noire) et de la résine chargée en PET recyclé (rouge)

Les pics de vibrations repérés dans le spectre de la résine seule sont :

- 1- Un pic -O-H, alcool liée à $3200-3400 \text{ Cm}^{-1}$
- 2- Un pic alcane -C-C à 2986 Cm^{-1}
- 3- Un pic acide à 2380 Cm^{-1}
- 4- La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est déterminé à 1731 Cm^{-1}
- 5- un pic à 1400 cycle aromatique
- 6- liaison C-O est déterminée à 1283 Cm^{-1} .
- 7- Quand à la série de bandes entre 1000 et 1076 Cm^{-1} , elle correspond aux déformation symétrique C-O-C.
- 8- Les bandes de transmittance située à 986 Cm^{-1} correspond à l'élongation C=C du polyester.

Sur la figure IV.1, on voit que le spectre IR de la résine chargée en fibre de PET possède les mêmes pics que le spectre de la résine seule. La formule chimique du PET possède les mêmes fonctions chimiques que la résine polyester.

Un déphasage entre les deux spectres est observé sur la figure IV.1, la transmittance de la résine seule est plus importante que de la transmittance de la résine chargée. Le faisceau lumineux traverse la résine seule (transparente) mieux que la résine chargée.

➤ **Influence du temps de vieillissement, dans le milieu, sur le spectre IR du matériau composite**

L'influence du vieillissement du matériau composite sur les fonctions chimiques constituant ce dernier est analysé à travers les spectres des figures IV.2 (vieillissement dans l'eau de javel), IV.3 (vieillissement dans l'eau distillée), IV.4(vieillissement dans l'eau de mer) et IV.5 (vieillissement à l'aire sec dans l'étuve) :

Vieillissement dans l'eau de javel :

Trois échantillons immergés dans l'eau de javel sont analysés par spectroscopie IR, pour évaluer l'effet du vieillissement sur ces éprouvettes, on notera que les différents spectres ont tous les mêmes pics, cela veut dire que le vieillissement dans ce cas a le même effet pour un séjour de 24h (a), un séjour de 72h (b) et un séjour de 216h (c).

La transmittance dans le cas du spectre b) où le séjour dans l'eau de javel est de 72h est la plus importante, donc l'absorbance de l'énergie du faisceau IR est plus faible. Les particules du milieu (du solvant, eau de javel), ont joué le rôle d'obstacle empêchant le faisceau IR d'arriver à la liaison atomique.

Pour le séjour de 216 h (spectre c), nous remarquons que la transmittance est plus faible que celle de 72h, donc le faisceau IR pénètre mieux l'échantillon, pour pouvoir être absorbé par la liaison chimique. Nous supposons dans ce cas, que l'eau de javel a détérioré l'échantillon et que des parties importantes de la masse de l'échantillon se sont détachées de ce dernier, permettant au faisceau IR d'être mieux absorber par les liaisons atomiques.

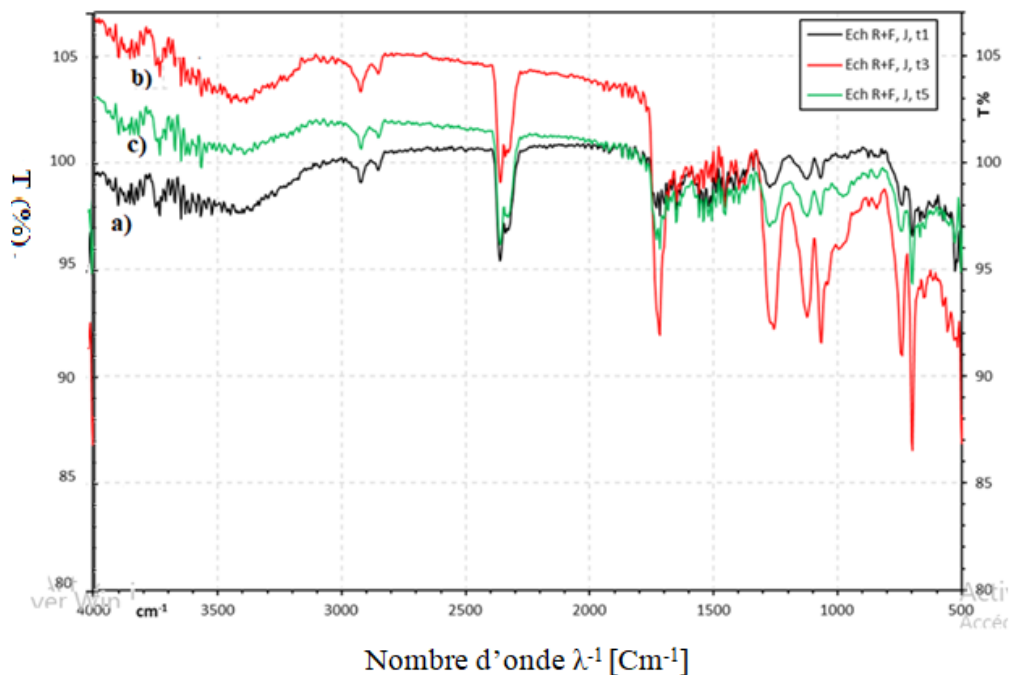


Figure IV.2 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps d'immersion dans l'eau de javel

Viellissement dans l'eau distillée :

Les spectres IR de trois échantillons de matériaux composites, résine polyester chargée en fibre de PET recyclé, vieillis dans l'eau distillée (le spectre noire échantillon vieilli 24 h, le spectre rouge échantillon vieilli 72 h et le spectre vert échantillon vieilli 288 h), sont représentés dans la figure IV.3.

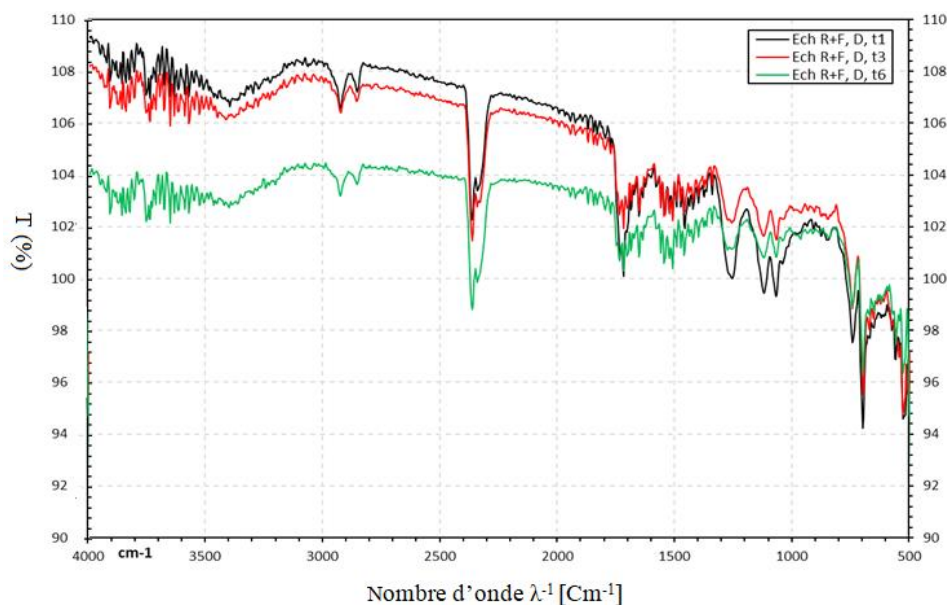


Figure IV.3 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps d'immersion dans l'eau distillée

- Nous constatons que les trois spectres ont la même allure, ils possèdent les mêmes pics, donc les fonctions chimiques existant dans le matériau composite ne sont pas influencées par le temps de séjour dans ce milieu, les spectres se superposent, mais n'ont pas la même valeur de transmittance.
- Nous constatons, dans le cas du vieillissement dans l'eau distillée, que la transmittance est inversement proportionnelle au temps de vieillissement, plus le séjour dans le milieu (eau distillé) est long plus la transmittance est faible. Plus l'eau distillée pénètre dans l'échantillon, plus les liaisons atomiques transmettent moins d'énergie, donc absorbent plus d'énergie.

Vieillissement dans l'eau de Mer :

- 1- La superposition des spectres IR des échantillons de matériaux composites vieillis dans l'eau de mer ; Spectre a) $t_1=24h$, spectre b) $t_3=72h$ et spectre c) $t_6=288h$, montre que les trois spectres ont la même allure, donc la plupart des liaisons chimiques sont conservées durant le vieillissement, à l'exception du pic à 1731cm^{-1} , pic identifiant la fonction ester, qu'on ne retrouve pas dans le spectre c), de l'échantillon vieilli 288h dans l'eau de mer. Cette zone est repérée par un cercle sur la figure IV.4.

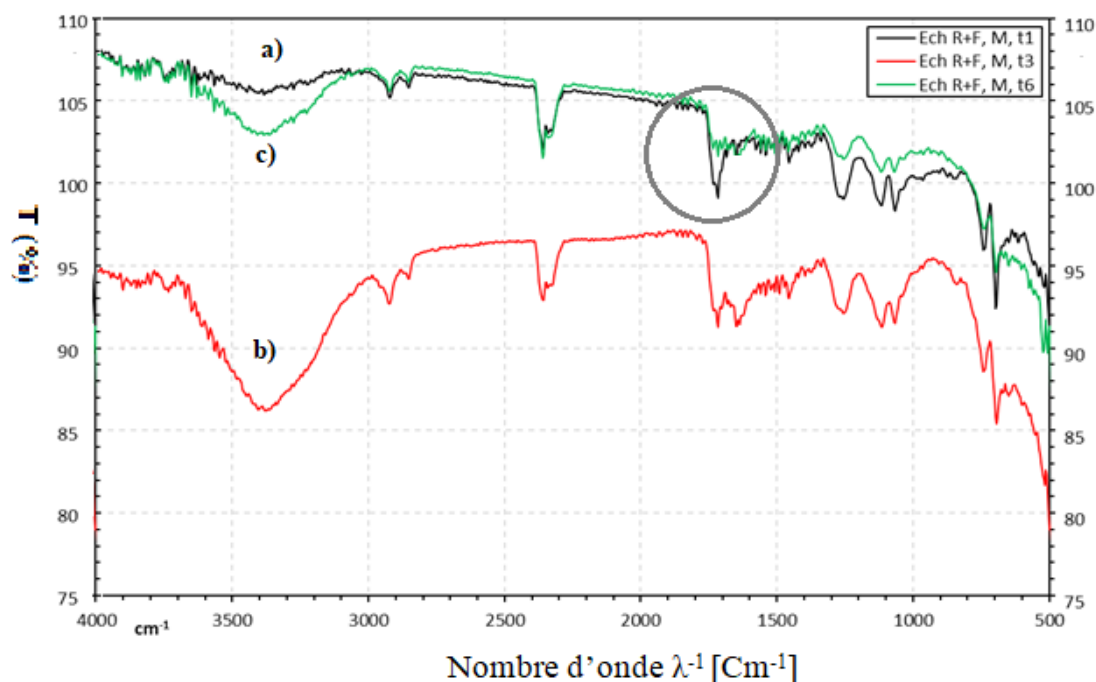


Figure IV.4 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps d'immersion dans l'eau de mer

Sur la figure IV.4, nous observons que la transmittance est minimale pour le vieillissement à 72h, donc le faisceau IR est absorbé en grande quantité par la liaison, à 288h de vieillissement la transmittance est presque identique à celle de t_1 , on supposera que l'eau de mer infiltrée dans le matériau composite pendant ce temps s'est accumulée formant une barrière empêchant le faisceau IR d'arriver aux liaisons chimiques, pour pouvoir être absorbé.

Vieillessement dans le milieu sec :

La figure IV.5 représente la superposition du spectre IR du matériau composite, vieilli à l'intérieur de l'étuve portée à la température de 60°C.

Le matériau composite dans ce cas subit un vieillissement à sec, nous examinons les spectres de deux échantillons, un échantillon ayant subi un vieillissement de $t_1=24h$ et un deuxième ayant subi un vieillissement de $t_6= 288h$. les pics des deux spectres se superposent parfaitement, et la transmittance aussi des deux échantillons est presque identiques.

Remarque : nous n'avons pas analysé le spectre IR d'un temps de vieillissement intermédiaire (entre t_1 et t_6) exemple pour t_3 pour pouvoir affirmer une quelconque influence.

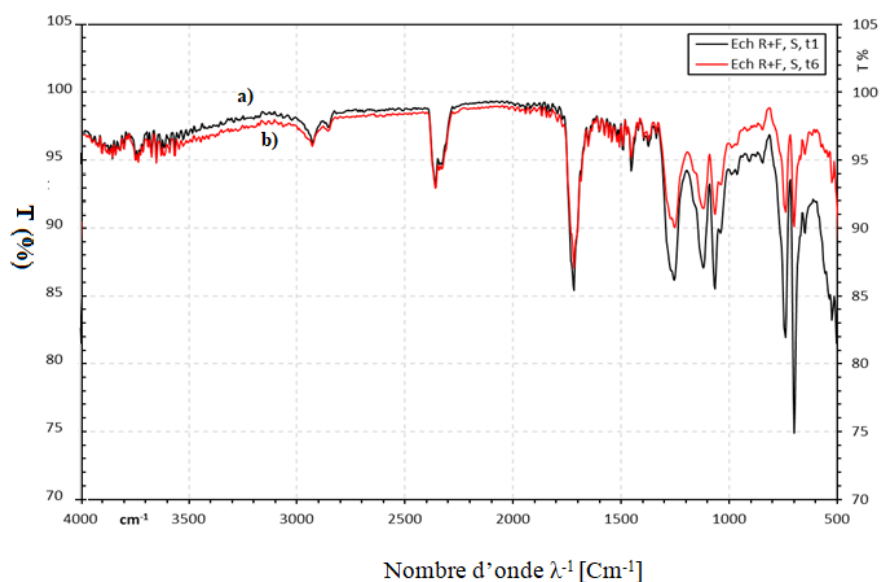


Figure IV.5 : Superposition des spectres IR de la résine chargée en PET recyclé pour différents temps à l'air sec

➤ Influence du milieu de vieillissement, pour un même temps de vieillissement, sur le spectre IR du matériau composite

La figure IV.6 est la superposition des spectres IR des échantillons de matériaux composites vieillis, à un même temps $t_1=24h$, mais dans les différents milieux de vieillissement : à sec dans l'étuve, dans l'eau distillée, dans l'eau de mer et dans l'eau de javel.

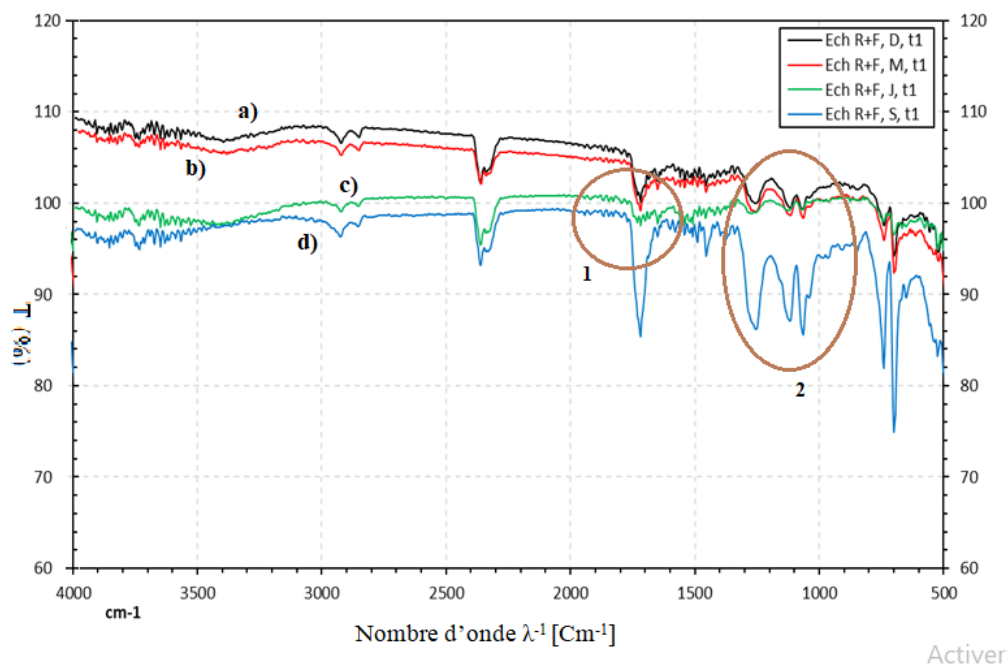


Figure IV.6 : Superposition des spectres IR du matériau composite vieilli à $t_1 = 24h$ et pour différents milieux de vieillissement

Trois spectres sur les quatre se superposent parfaitement, les liaisons atomiques ne sont pas influencées par le milieu (à sec, eau distillée et eau de mer). Le vieillissement dans l'eau de javel a détérioré certaines liaisons de la molécule de la matrice et de la charge. Cela s'observe dans les régions entourées sur la figure IV.6, région 1, où il y a disparition du pic à $1731cm^{-1}$, pic identifiant la fonction ester et en région 2, où il y a disparition de la série de bandes entre 1000 et $1076 cm^{-1}$, correspond aux déformations symétrique C-O-C.

IV.2.2. Résultats de l'observation au microscope optique

Des observations au microscope optique ont été menées sur nos échantillons, l'état de surface des échantillons (flexion et compression) a été analysé avant les essais, les faciès de rupture des éprouvettes de flexion ainsi que l'état des éprouvettes de compression après les essais ont été observé. La variation de l'état de surface durant le vieillissement dans les différents milieux est analysée.

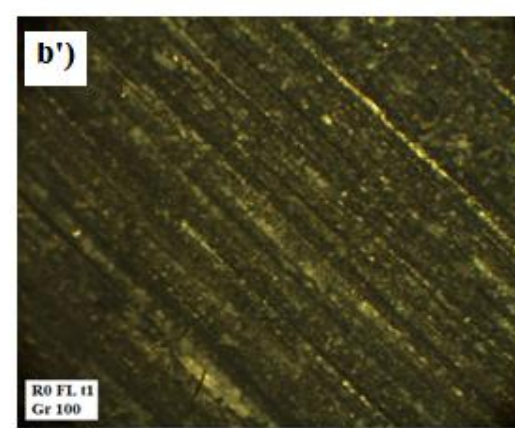
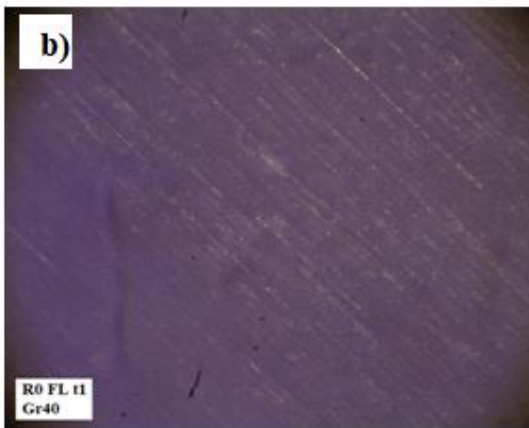
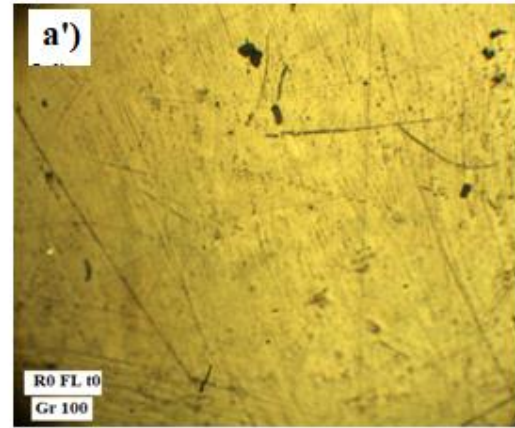
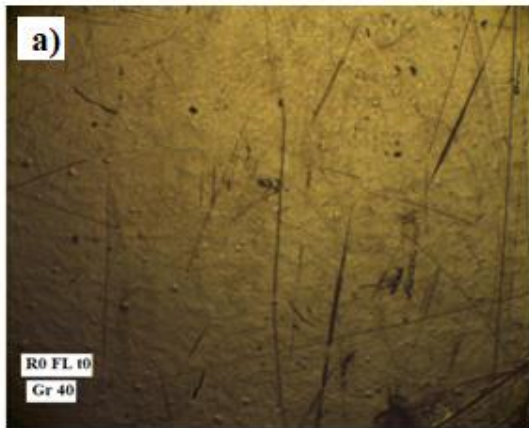
IV.2.2.1. Résultats de l'observation au microscope optique de la résine seule

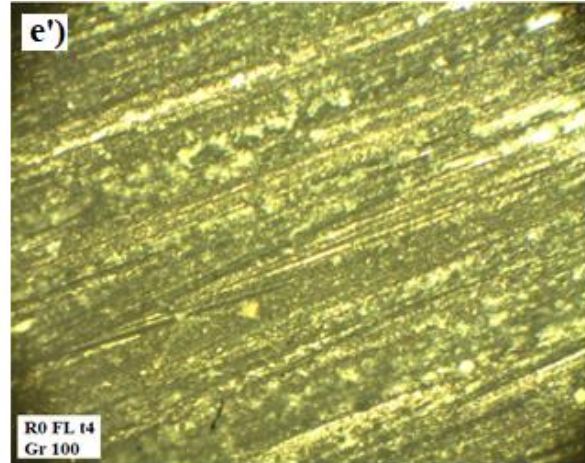
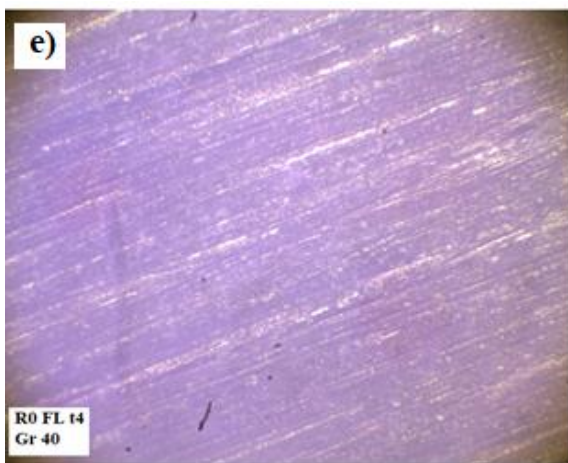
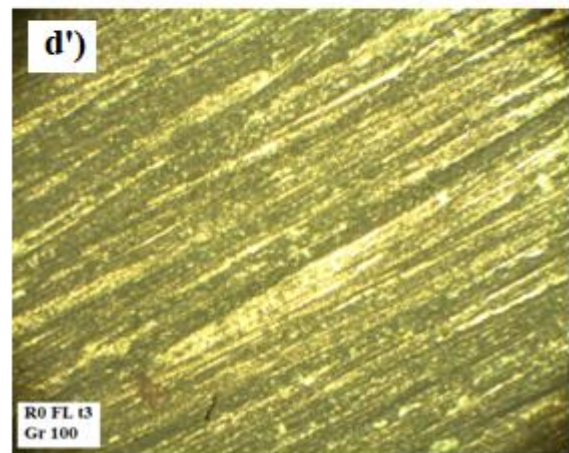
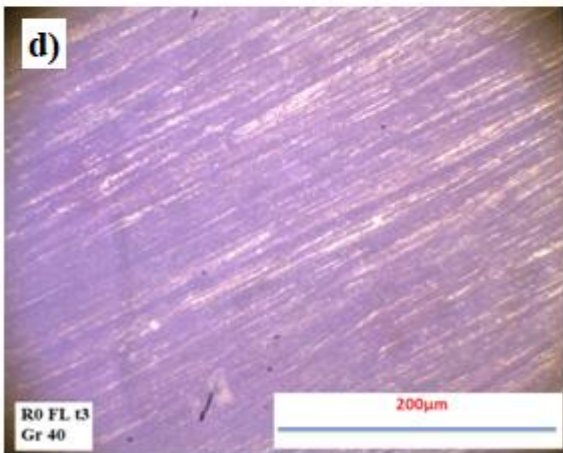
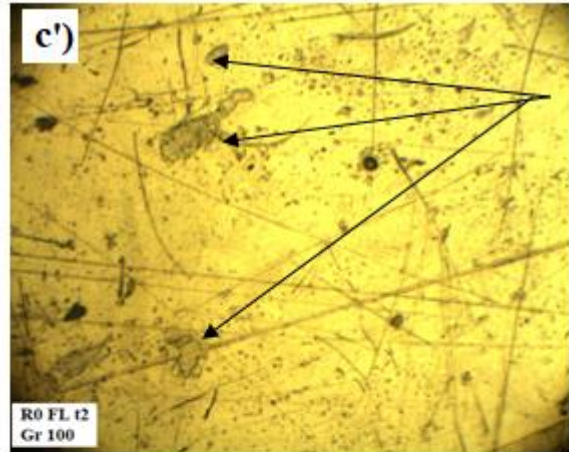
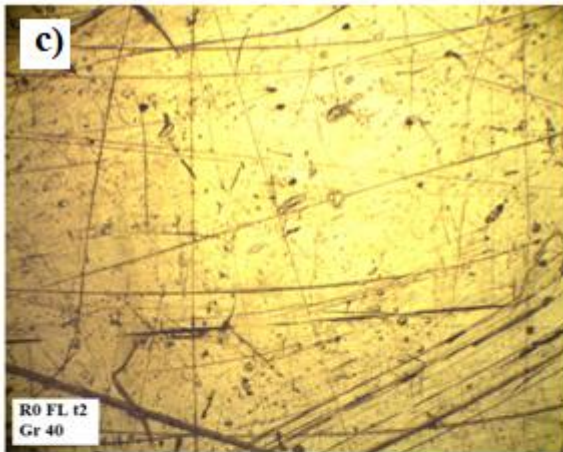
Les éprouvettes de résine seule ont été élaborées en vue d'effectuer des essais de flexion et des essais de compression.

➤ **Observation des éprouvettes de flexion (en résine seule)**

Nous allons observer l'évolution de l'état de surface des éprouvettes de flexion dans le temps

Les éprouvettes de flexion sont vieilles dans l'étuve à sec à la température de 60°C.





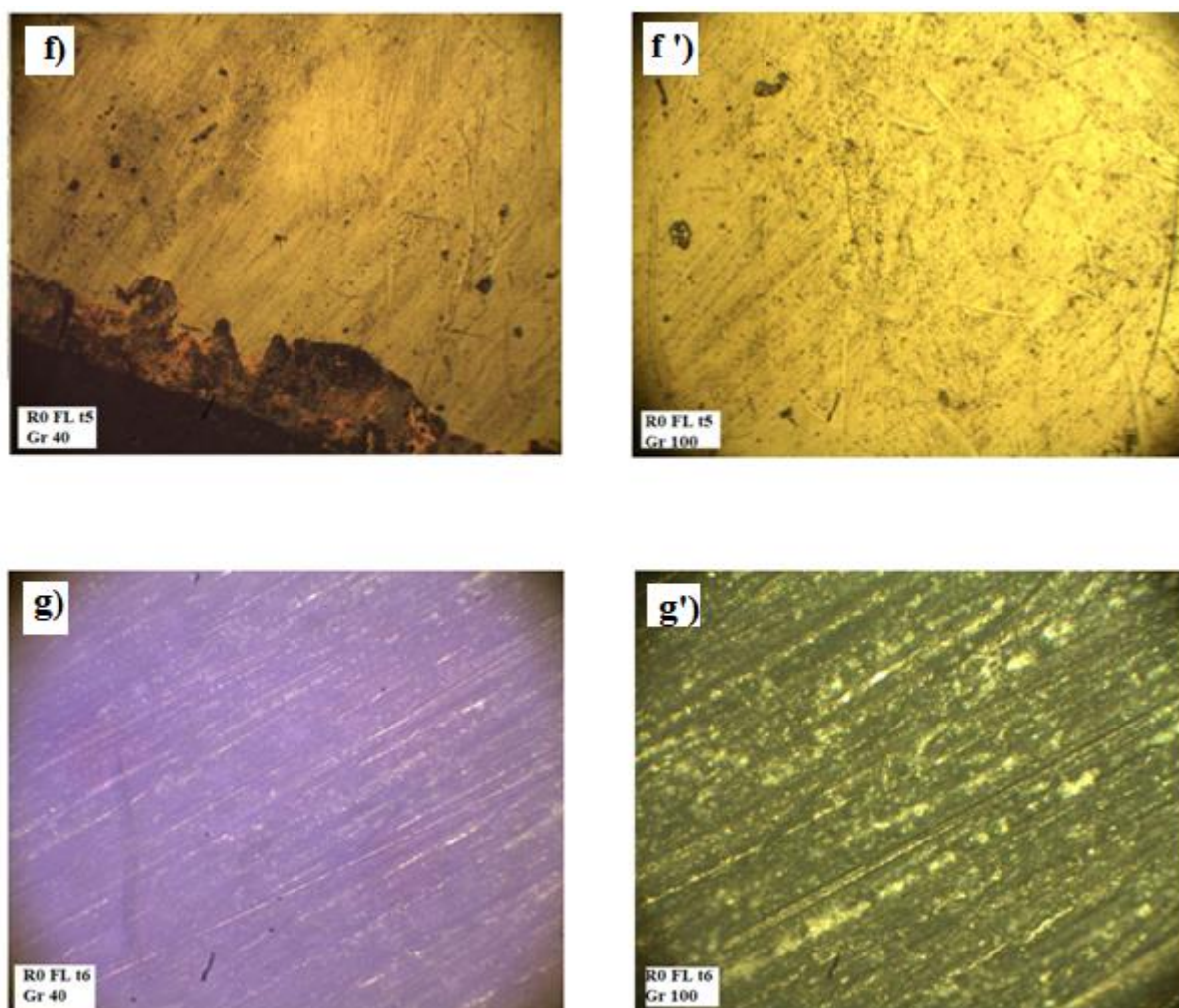


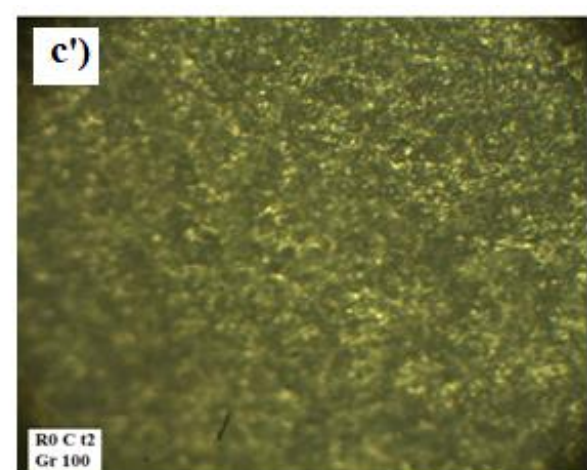
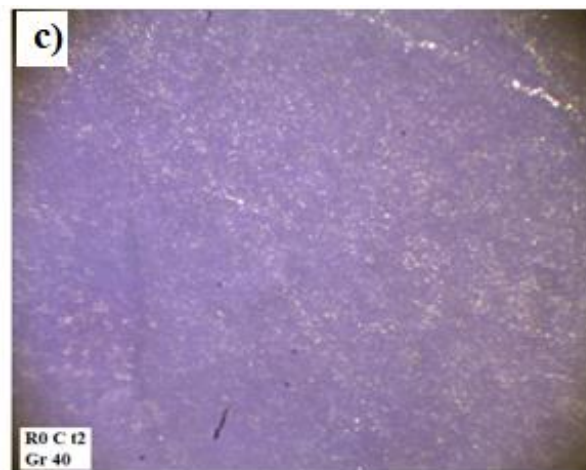
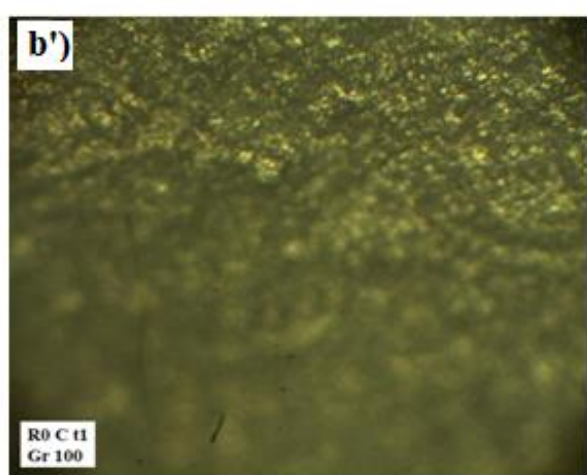
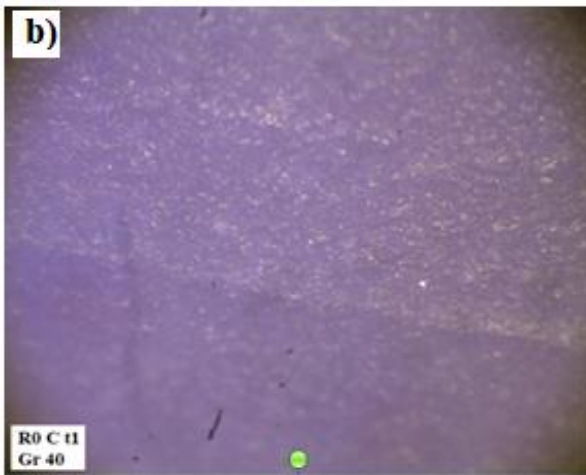
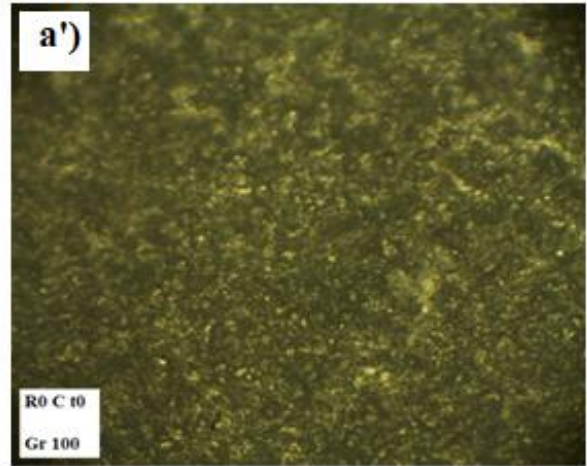
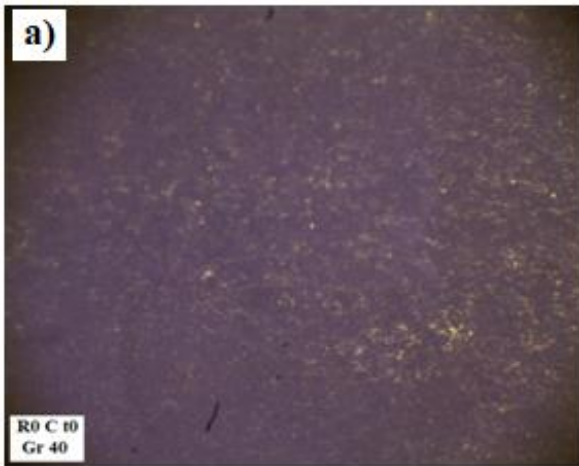
Figure IV.7 : Observation au microscope optique de la surface des éprouvettes en flexion de la résine seule pour les différents temps de vieillissement.
Grossissement à gauche Gr 40, à droite Gr100.

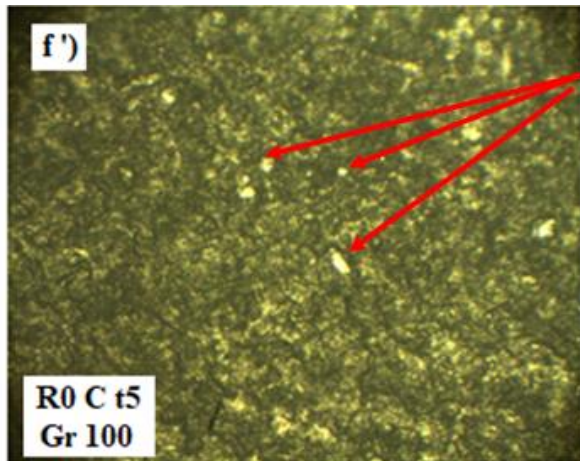
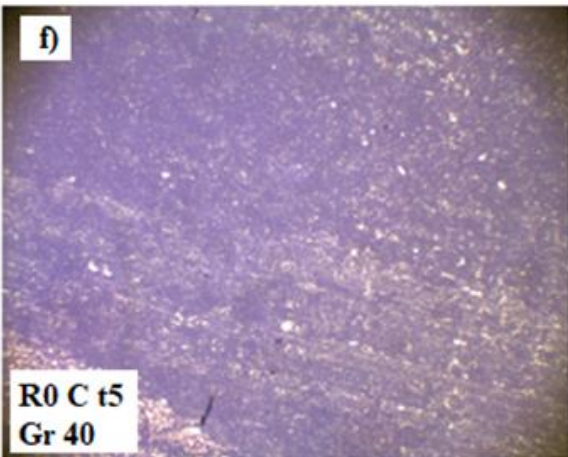
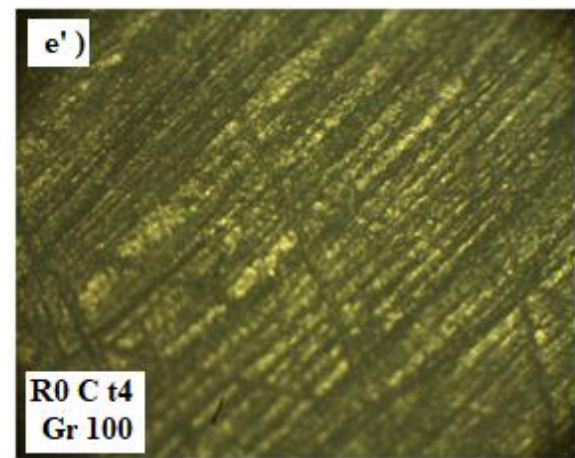
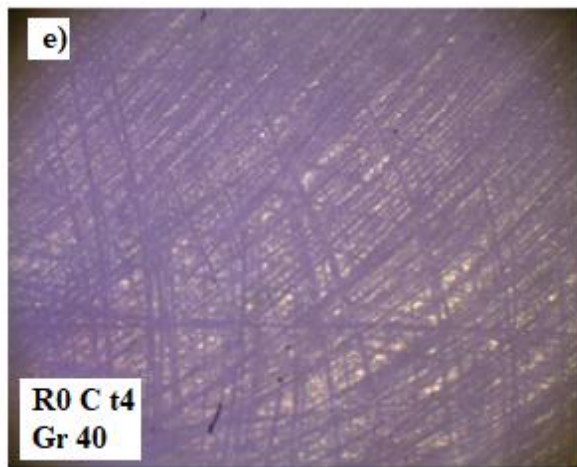
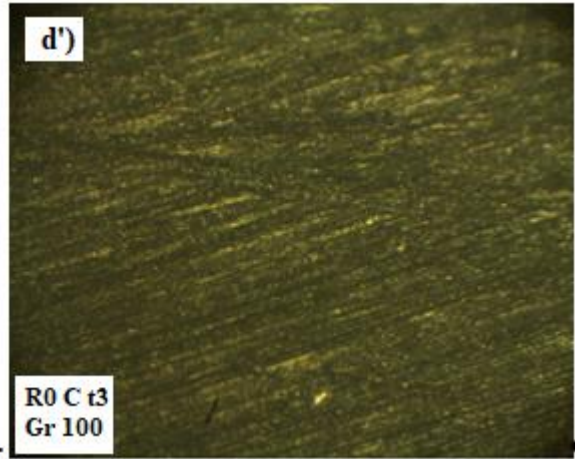
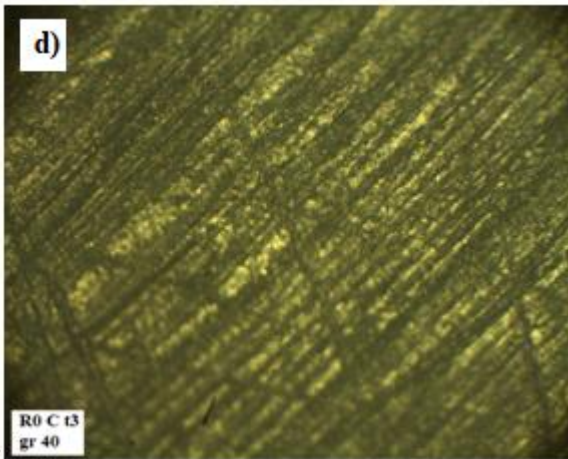
La figure IV.7 regroupe les observations au microscope optique de la surface des éprouvettes de résine seule, vieilles dans l'étuve à 60° C, à l'aire sec (les éprouvettes de résine seule, pour la flexion, ne sont pas elles immergées dans les différents bains).

Les éprouvettes de flexions ont une forme rectangulaire 100mmx 15mm et de 4 mm d'épaisseur.

- à t_0 , avant le vieillissement dans l'étuve, la surface de l'éprouvette de flexion paraît lisse, la résine à un aspect homogène, dépourvu de porosité, seul quelques défauts du au mode d'élaboration (moulage par contact) sont visibles sur cette surface.
- à t_3 , 72h dans l'étuve à 60° C, de la porosité apparaît sur la surface de l'éprouvette.
- plus l'éprouvette vieillie (t_4 , t_5 et t_6) plus état de surface devient d'aspect non homogène et la quantité de porosité augmente.

➤ Observation des éprouvettes de compression (en résine seule) dans l'étuve à sec





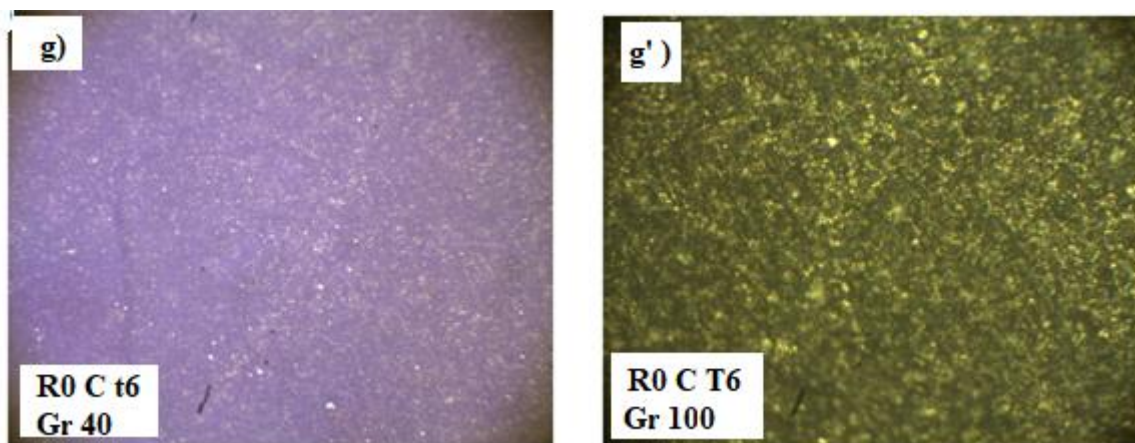


Figure IV.8 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression de la résine seule pour les différents temps de vieillissement

On remarque à travers de la figure IV.8, que l'état de surface des éprouvettes de compression n'a pas subi une grande défaillance aux cours du vieillissement, ce n'est qu'à t_5 (216h), que la surface commence à changer d'aspect.

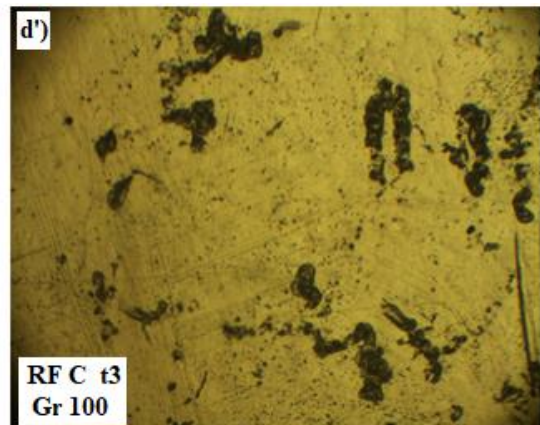
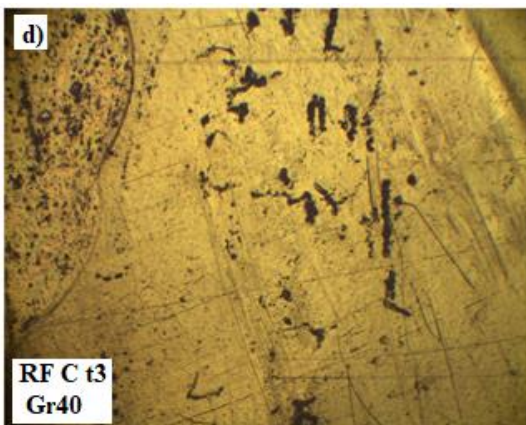
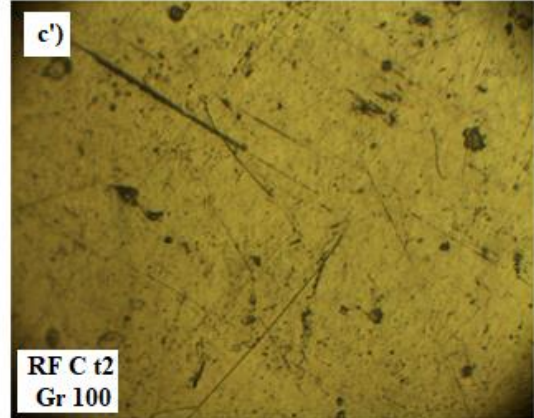
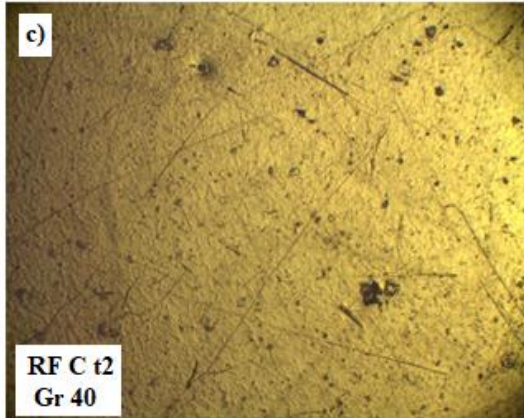
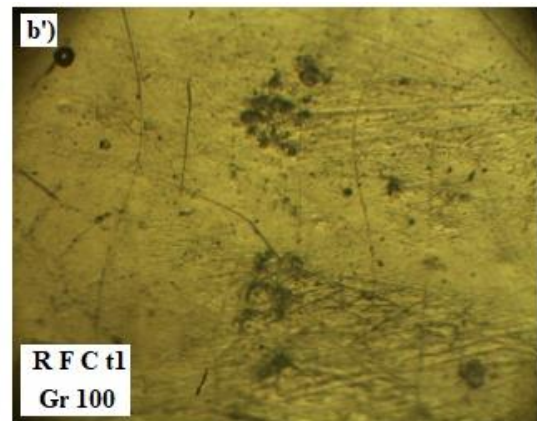
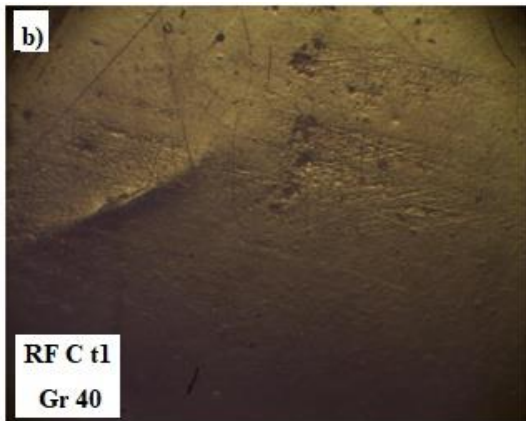
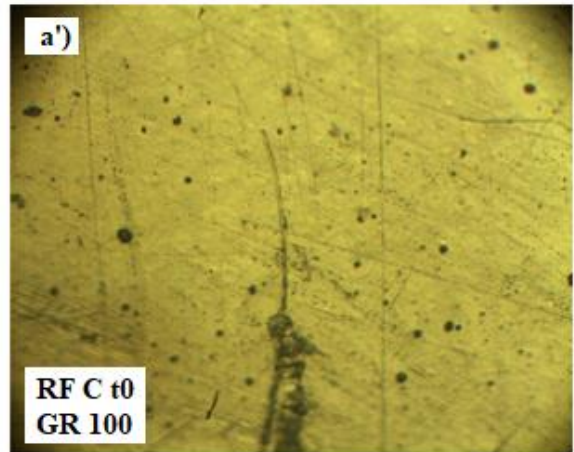
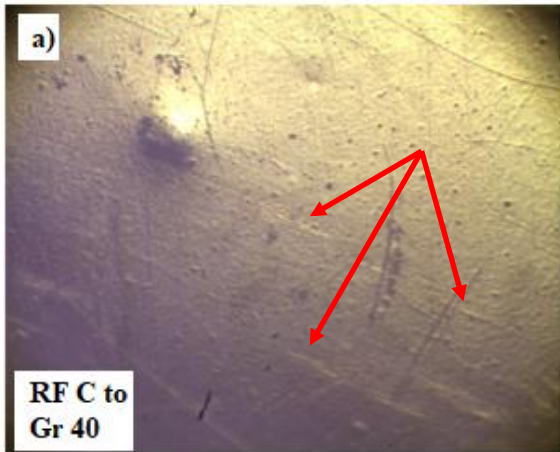
➤ **Observation des éprouvettes de compression du matériau composite dans les différents milieux de vieillissement**

L'ajout des fibres de PET recyclé à la résine fait augmenter le volume du matériau composite, c'est pour cela que les éprouvettes sont élaborées sous forme de parallélépipède. Nous observons l'évolution de l'état de surface des éprouvettes plongées dans les différents bains de vieillissement.

a) Observation au MO des éprouvettes de compression du matériau composite vieilles dans l'étuve à l'aire sec

Sur la figure IV.9 on donne les observations de l'état de surface des échantillons vieillis dans l'étuve à sec et à la température de 60°.

Sur l'échantillon non vieilli, nous observons des lignes sur la surface, se sont les fibres de PET recyclé qui apparaissent, (figure IV.9 a) et a')). L'état de surface des échantillons vieillis ne vari pas considérablement avec le vieillissement.



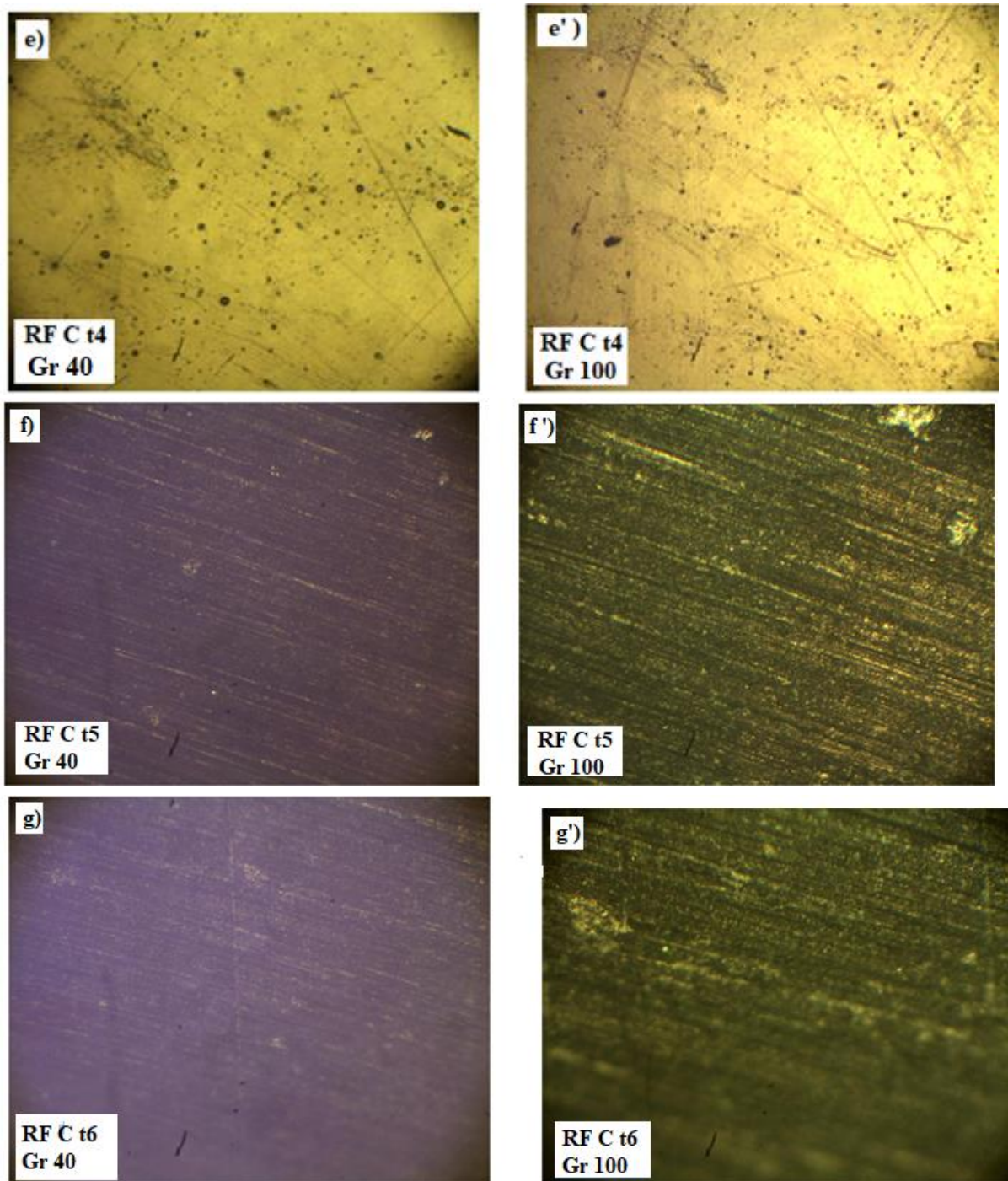
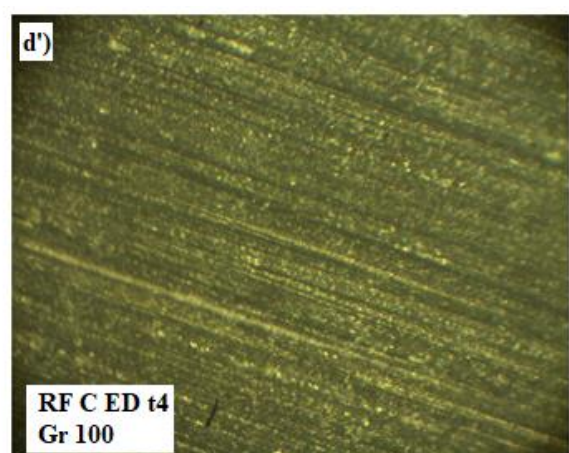
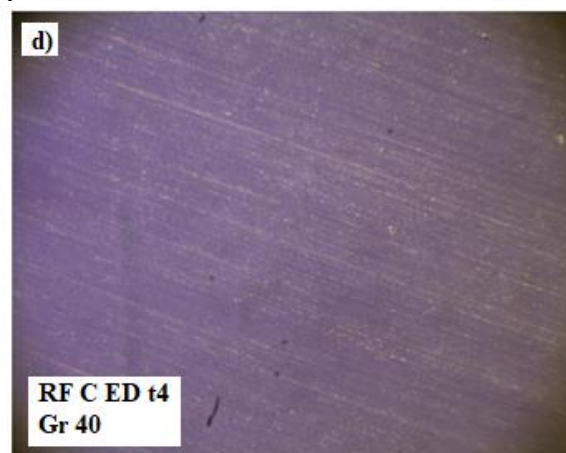
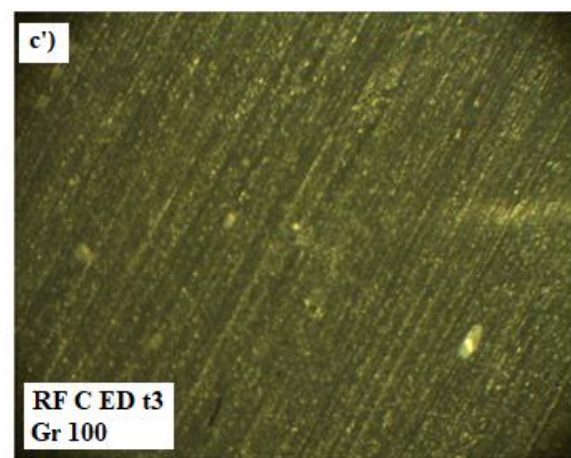
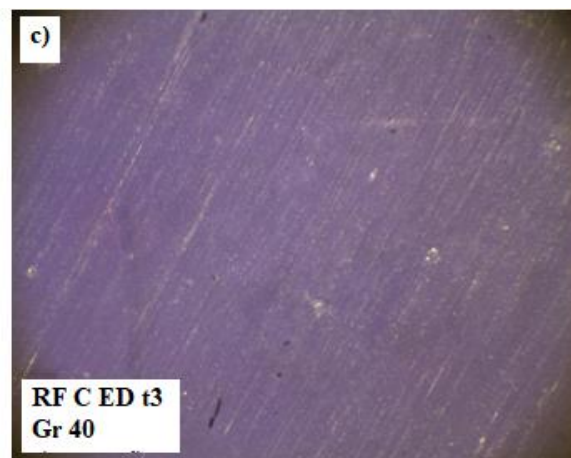
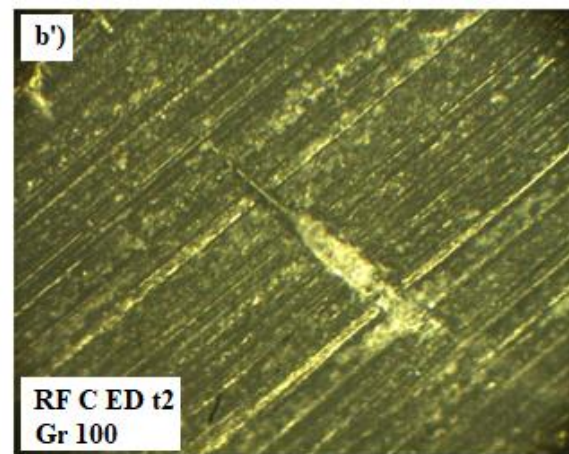
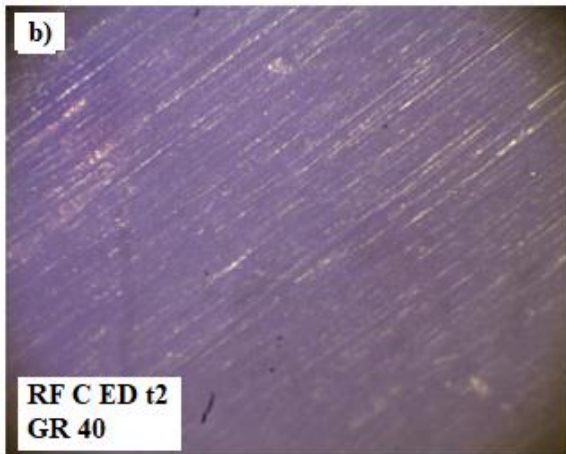
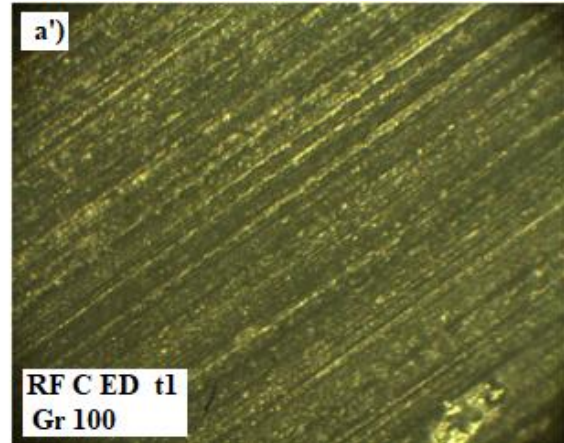
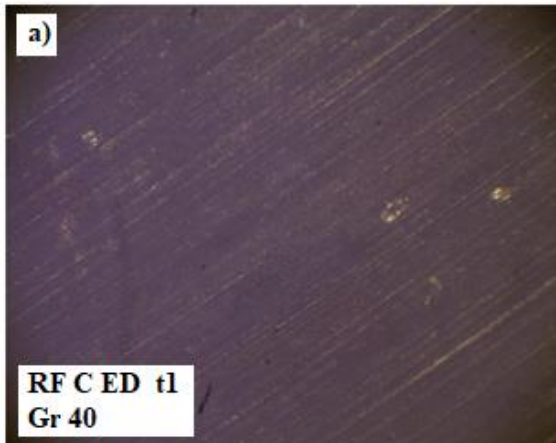


Figure IV.9 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve à l'air sec

b) Observation au M.O des éprouvettes de compression du matériau composite vieilles dans l'eau distillée

Sur la figure IV.10, on donne les observations de l'état de surface des échantillons vieillis dans l'étuve à sec la température de 60° dans un bain d'eau distillée.



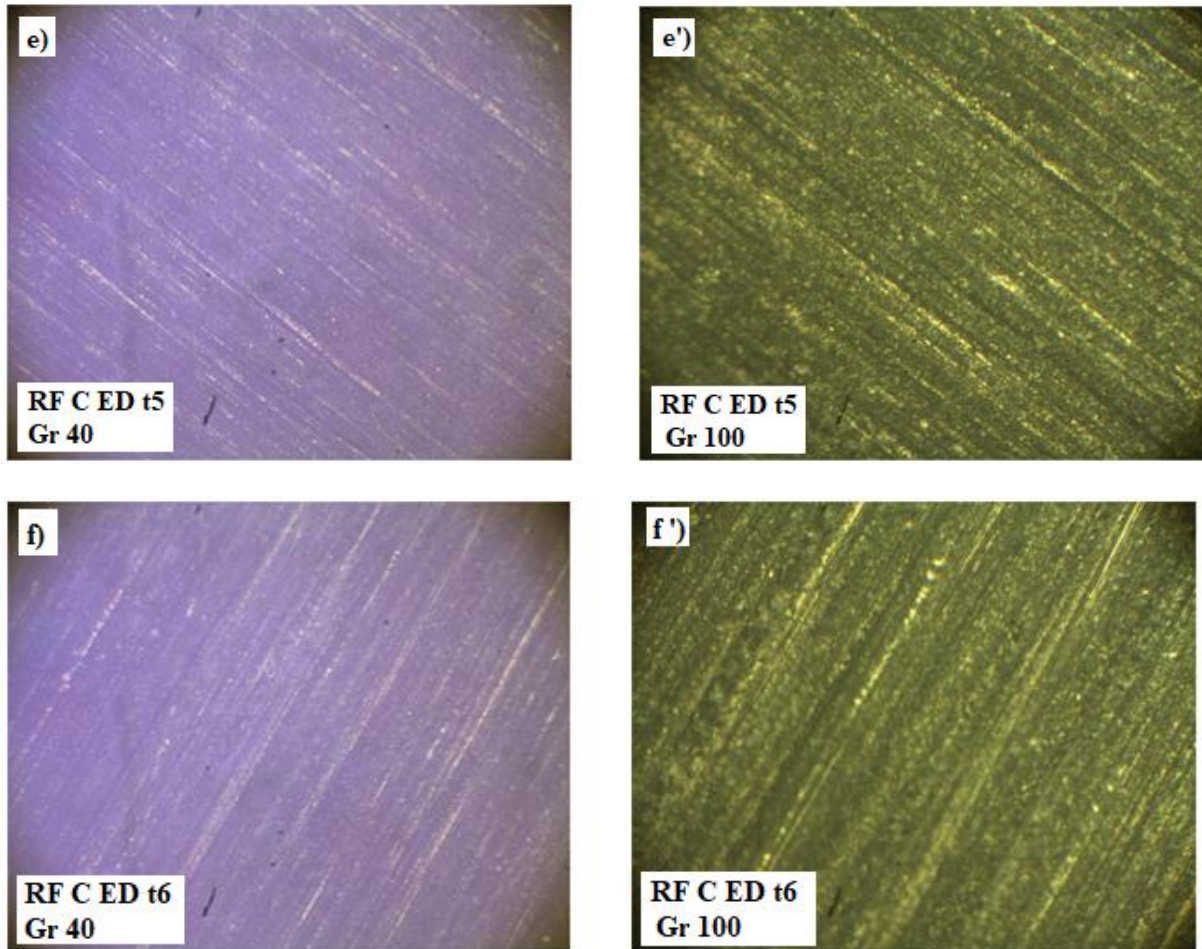
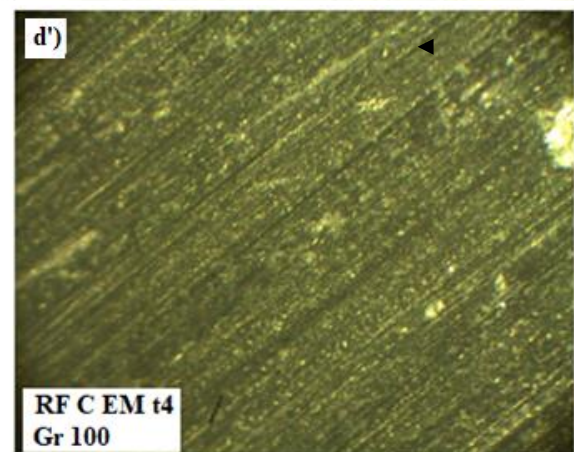
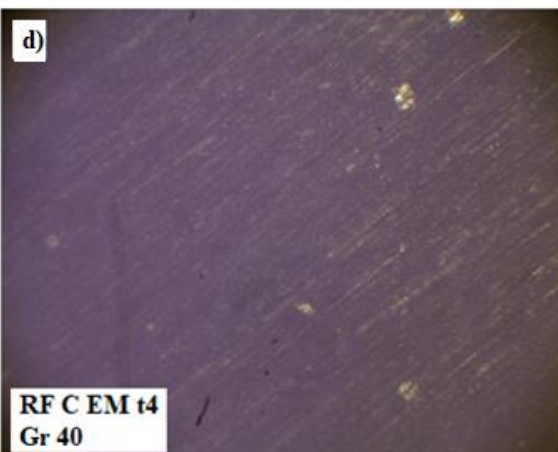
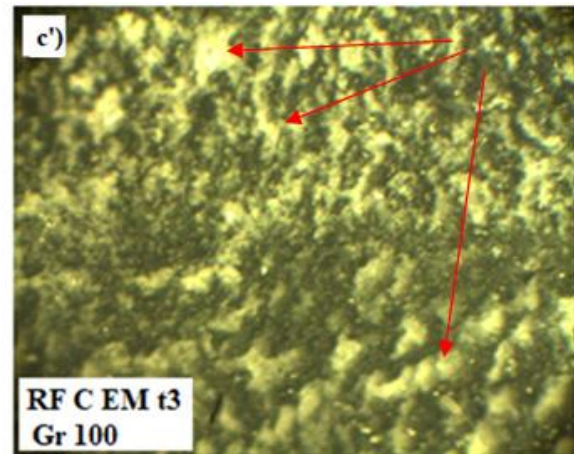
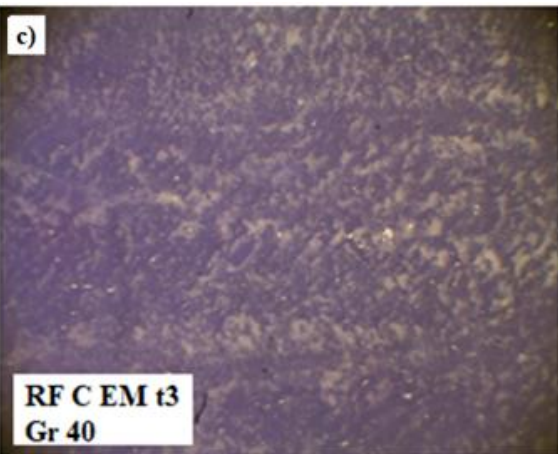
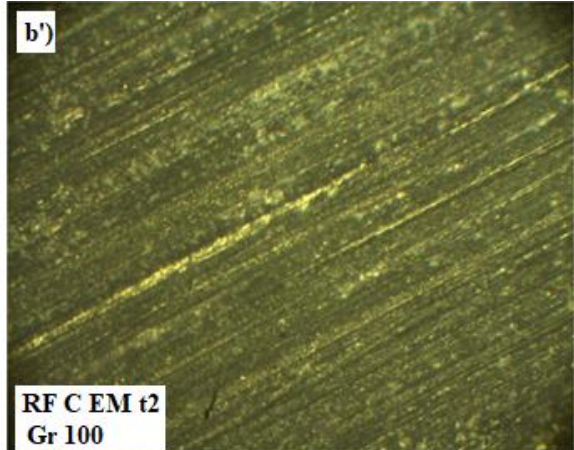
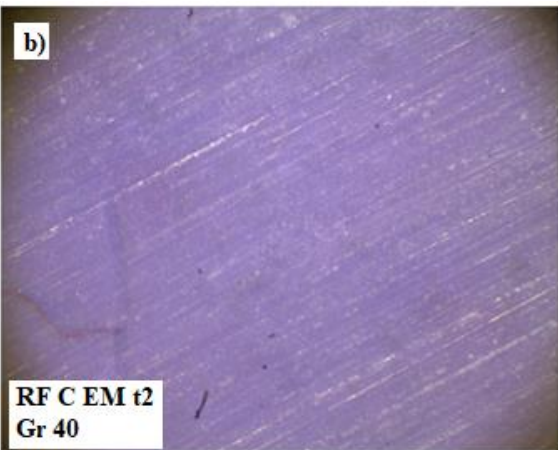
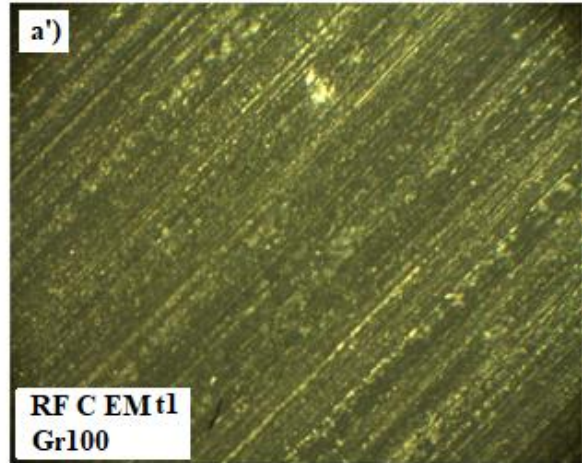
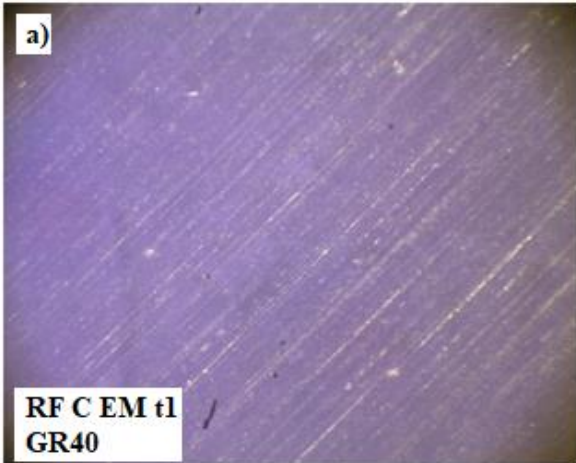


Figure IV.10 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve dans l'eau distillée

c) Observation au M.O des éprouvettes de compression du matériau composite vieilles dans l'eau de mer

Les échantillons vieillis dans l'étuve à la température de 60° C dans l'eau de mer subissent des dégradations au niveau de la surface notamment à t3 où le vieillissement de 72h, figure IV.11 c) et c'). Creuse la surface en créant des zones blanches. A prés un vieillissement de 288h à l'eau de mer, les zones creuses, blanche deviennent de plus en plus grandes et nombreuses figure IV.11 f) et f').



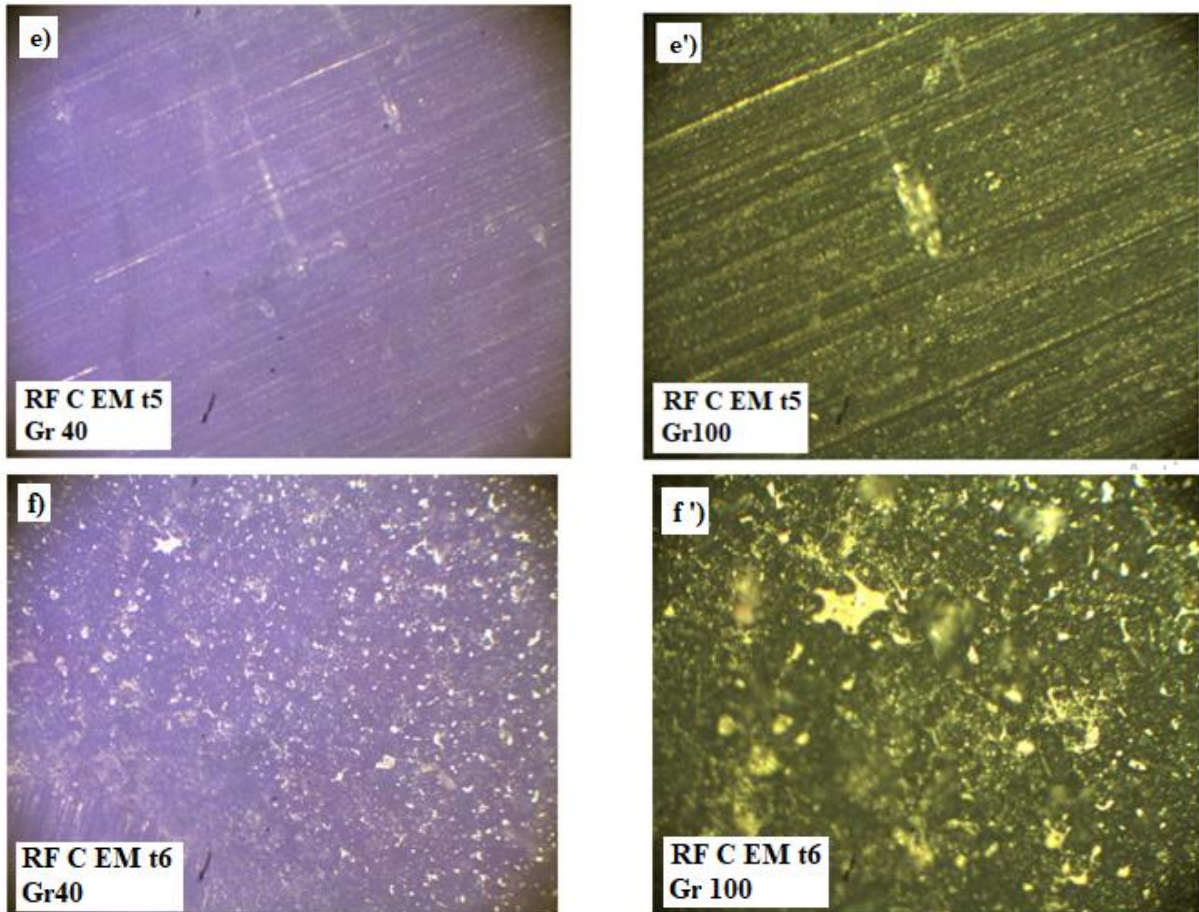
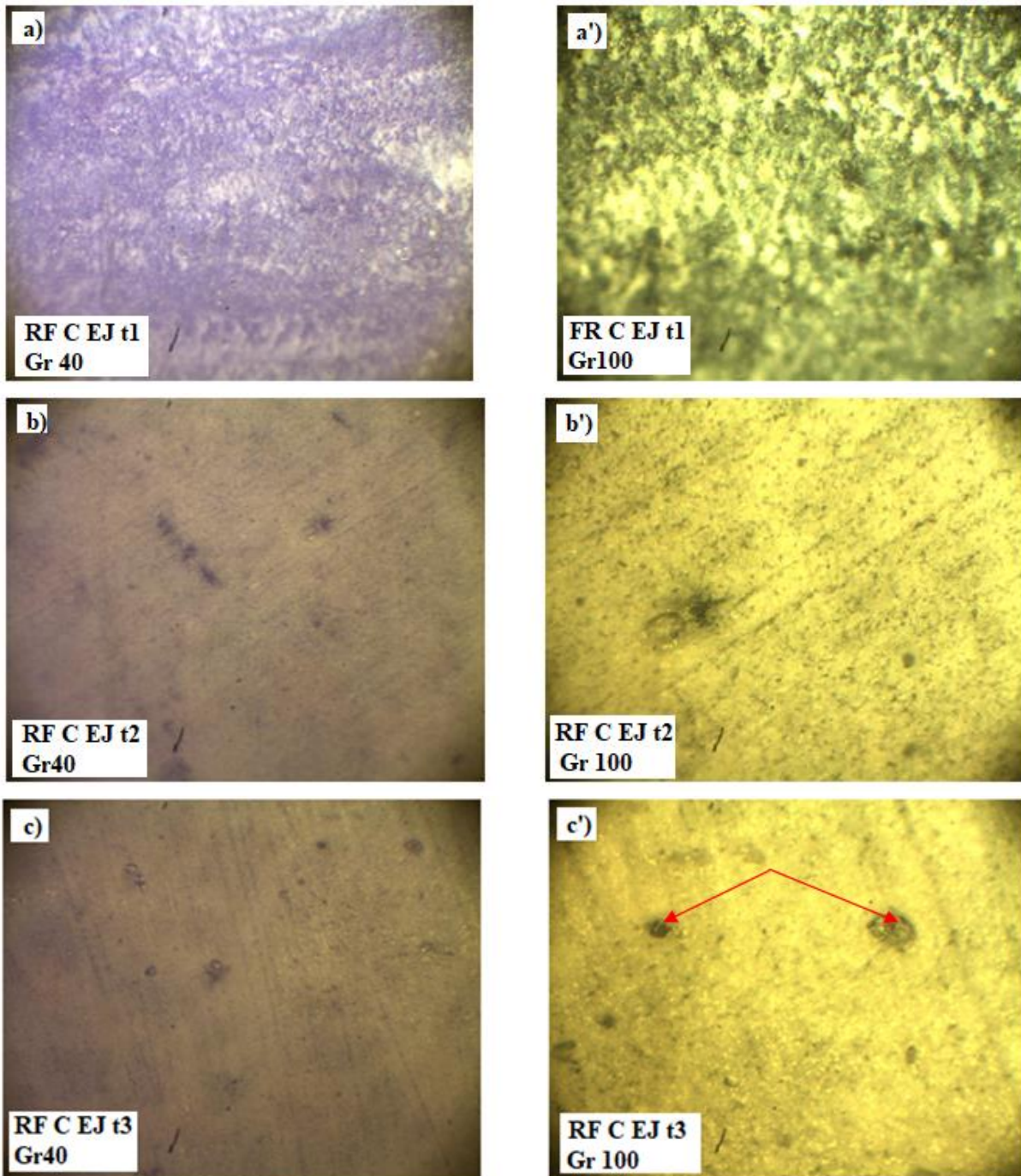


Figure IV.11 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve dans l'eau de mer

d) Observation au M.O des éprouvettes de compression du matériau composite vieilles dans l'eau de javel

La figure IV. 12 est la représentation de l'état de surface des échantillons en matériaux composites plongés dans un bain d'eau de javel, dans l'étuve à 60° C.



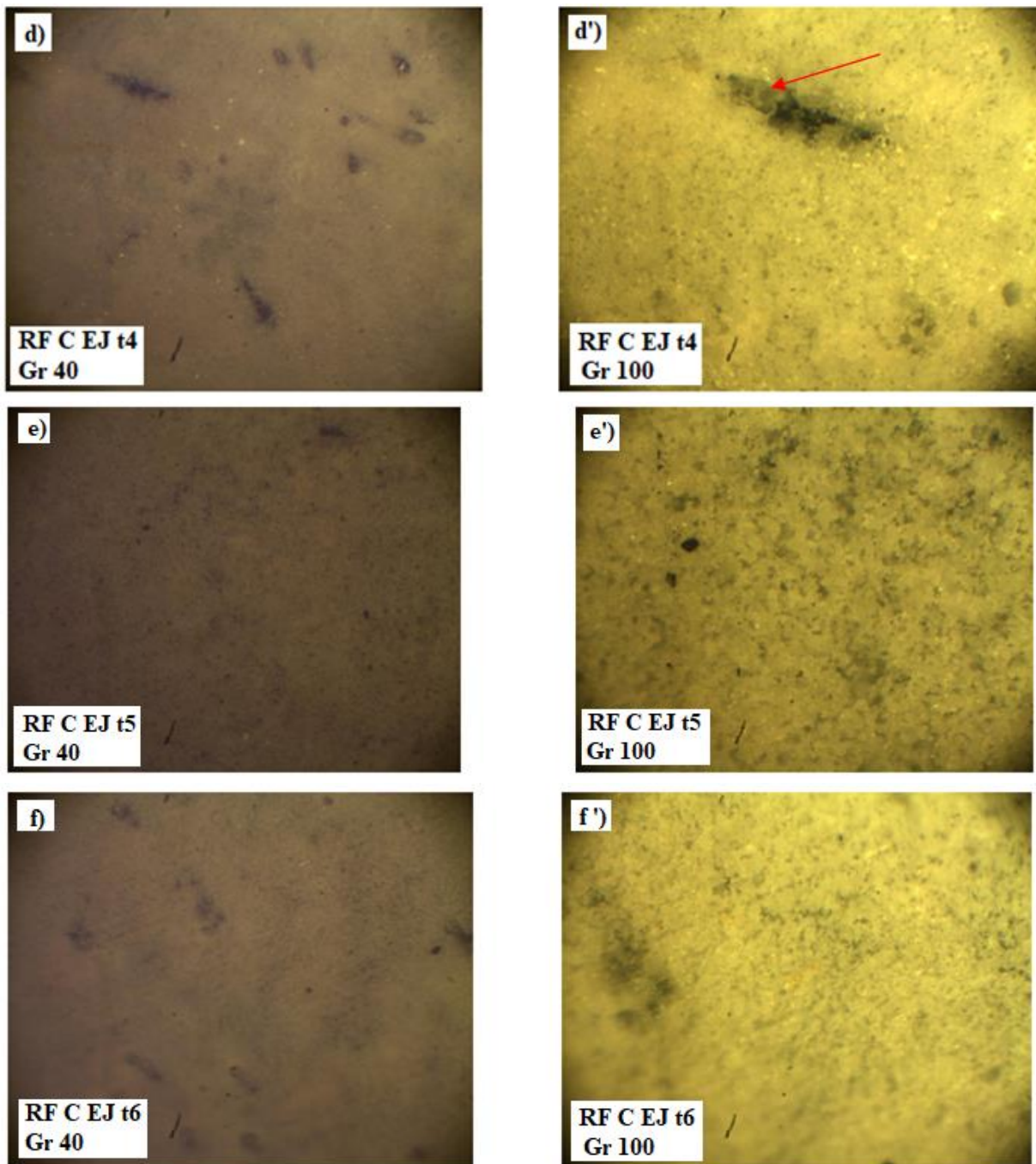


Figure IV.12 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli dans l'étuve dans l'eau de Javel

La surface des échantillons plongés dans l'eau de javel subit des dégradations importantes dès le premier vieillissement ($t_1= 24h$) comme le montrent les figures IV.12 a) et a'), la surface est attaquée par ce solvant agressif, cette attaque continue, des quantités de matière du matériau composite sont détachées de la masse de l'échantillon et forment des résidus au fond du bain de vieillissement, (figure IV. 12 d')).

Dans la figure IV.13, nous regroupons les observations au microscope optique, des échantillons vieillis à $t_1 = 24h$, pour les différents milieux de vieillissement. En a) c'est l'état de surface de la résine seule, b) l'état de surface du matériau composite résine plus fibre de PET recyclé, ces deux premiers cas concernent le vieillissement à sec, les deux états de surfaces sont très différents. Pour les micrographies c) d) et e), le vieillissement s'est effectué respectivement : dans l'eau distillée, dans l'eau de mer et dans l'eau de javel. Nous notons une ressemblance dans l'état de surface du vieillissement en eau distillée et en eau de mer. Le vieillissement dans l'eau de javel est le plus sévère vis-à-vis de l'état de surface, car il s'effectue avec arrachement de particule de matière du matériau composite.

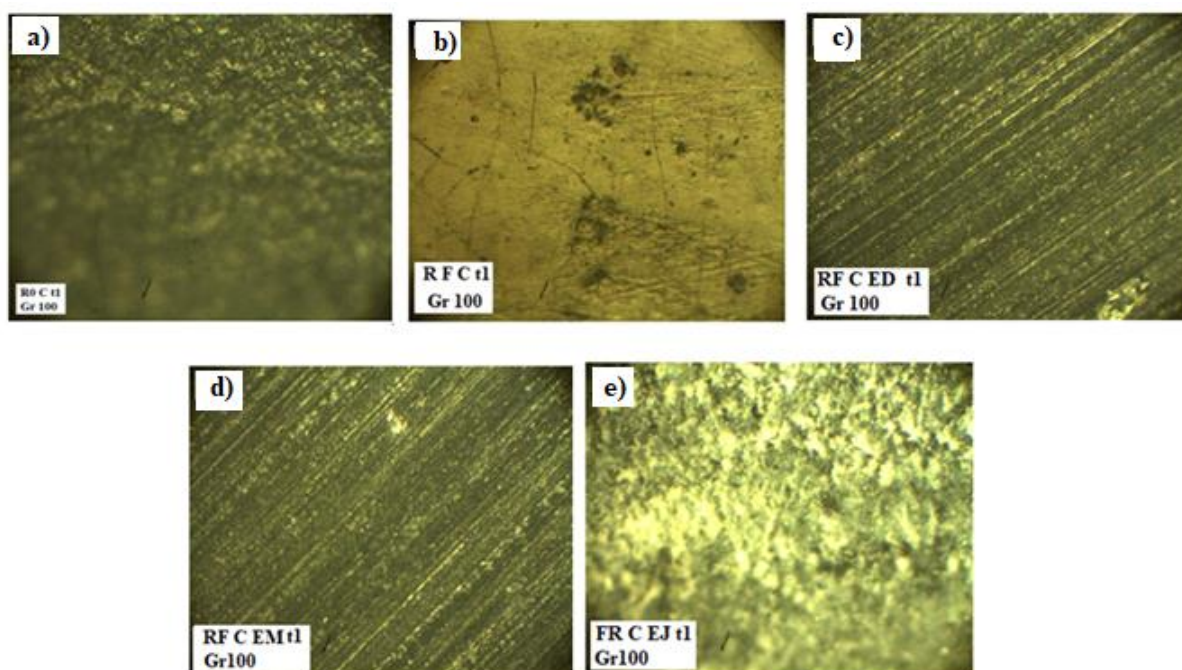


Figure IV.13 : Observations au M.O de la surface des éprouvettes en compression du matériau composite vieilli à $t_1 = 24h$ pour tous les milieux de vieillissement

IV.2.3. Résultats de l'absorption du solvant

Les échantillons de résine, chargée en fibre de PET (PET recyclé sous forme de mat), sont immergés dans différents milieux (eau distille, eau de javel, eau de mer) et séjournés dans une étuve à $60^{\circ}C$.

Dans cette partie, nous allons déterminer la cinétique d'absorption de différents solvants du matériau étudié en fonction du temps à une température de $60^{\circ}C$.

La teneur massique d'absorption W (en %) est donnée par l'équation (V.1).

Chapitre IV : Résultats discussion

$$W(\%) = \frac{M - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

M : la masse de l'échantillon immergé dans le solvant à l'instant t.

M₀ : la masse initiale de l'échantillon avant l'immersion.

Les résultats obtenus sont regroupés au tableau IV.1 et l'évolution du taux d'absorption des solvants en fonction du temps sont représentée dans les figures IV.14, IV.15 et IV.16.

Tableau IV.1 : Taux d'absorption et coefficient de diffusion (D) selon différents solvants

Milieu	D(%/h)	Temps(h)	0	24	48	72	144	216	288
Mer	0.12	W(%)		0.3523	0.379	0.5766	0.7148	0.77	1.155
Distillée	1.14		0	0.1615	0.5339	0.6251	0.8824	1.072	1.2689
Javel	0.001		0	-2E-14	0.0029	-0.7523	-0.1281	0.0638	0.4841

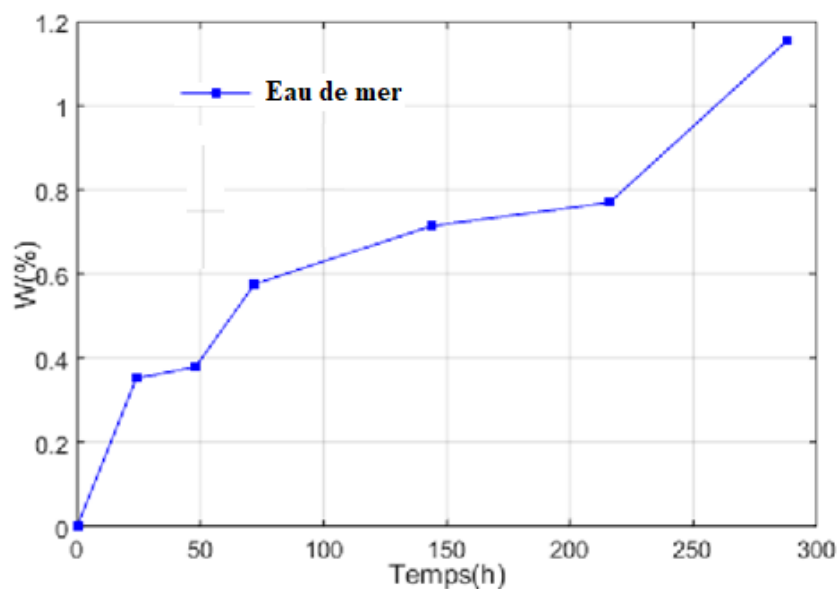


Figure IV.14 : L'évolution du taux d'absorption en fonction du temps dans l'eau de mer

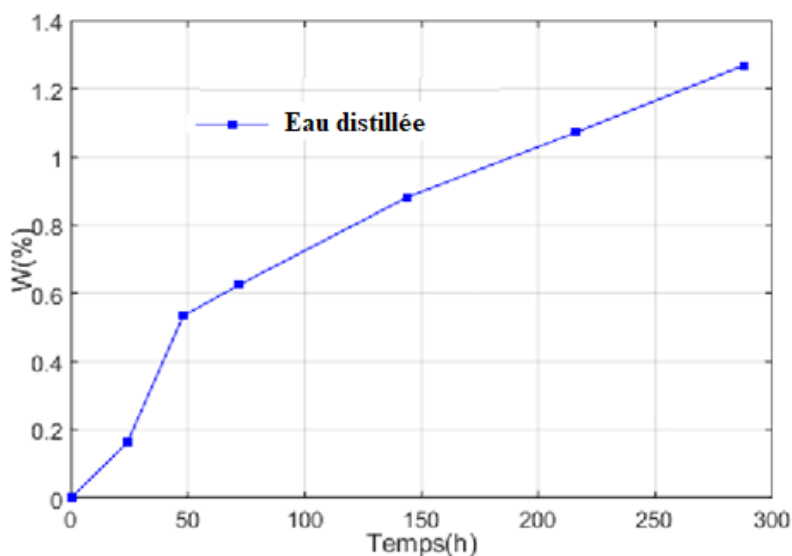


Figure. IV.15 : L'évolution du taux d'absorption en fonction du temps dans l'eau distillée

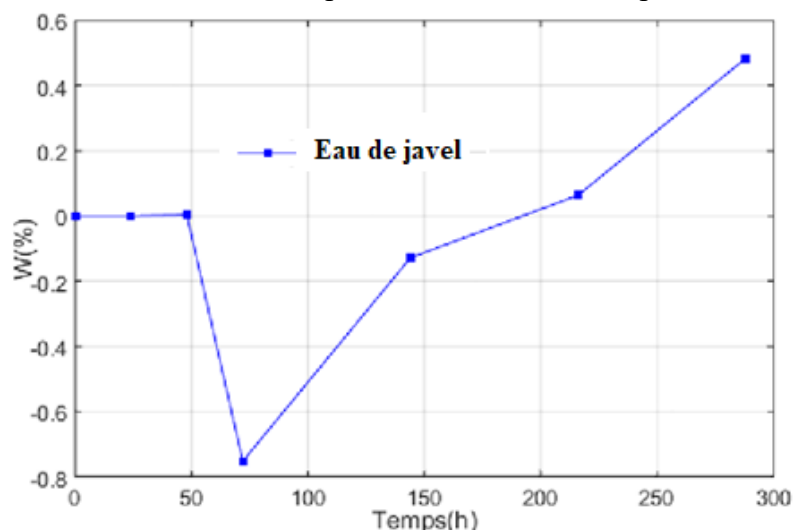


Figure IV.16 : L'évolution du taux d'absorption en fonction du temps dans la javel

Nous constatons, d'après la figure IV.14 et IV.15 que l'allure de la courbe d'absorption de l'eau de mer est la même que celle d'absorption de l'eau distillée. Par contre, La prise en masse des éprouvettes vieilles dans l'eau distillée avec le temps est légèrement plus importante et plus rapide que celle de l'eau de mer. L'eau pure a une vitesse de diffusion dans le matériau composite plus grande que la vitesse de diffusion de l'eau de mer, les éléments dissous dans l'eau de mer (Sodium, magnésium, potassium, chlorure et sulfates) forment un barrage et freinent sa diffusion dans le matériau composite.

La variation du taux d'absorption de l'eau de javel par le matériau composite est illustrée par la figure IV.16, nous remarquons que l'allure n'est pas la même que celle des deux milieux précédents, dans l'eau distillée et dans l'eau de mer, cette fois une diminution de la prise en

masse après 48h est observée. L'immersion dans l'eau de javel pendant 24h et 48h, n'a pas augmenté la masse du matériau composite, mais a régit chimiquement avec la surface des échantillons pour les dégrader et les détacher de la masse de l'échantillon, c'est pour cela qu'à $t=72h$, le taux d'absorption devient négatif, donc nous avons une perte de masse et non pas un gain comme dans les deux cas précédents. Au bout de 288h de vieillissement dans l'eau de javel la prise de masse est de 0,48% seulement.

La comparaison de ces résultats montre que le coefficient de diffusion (D) de l'eau distillée $D=1.14$ (%/h) est supérieur à celui de diffusion de l'eau de mer (contient du sel et d'autres minéraux qui ralentissent la diffusion) $D=0.12$ (%/h) Par contre, le coefficient de diffusion (D) des échantillons vieillis à l'eau de javel est vraiment faible.

IV. 3. Résultats de la caractérisation mécanique

Les échantillons élaborés sont caractérisés mécaniquement par des essais de flexion pour la résine seule et des essais de compression pour la résine seule et pour le matériau composite (résine chargée en fibres de PET recyclé), des essais de microdureté sont effectués pour analyser les surfaces des échantillons pendant le vieillissement.

IV. 3.1. Résultats de l'essai de flexion

L'essai de flexion trois points se basant sur la norme ISO 14125, a été réalisé sur des éprouvettes avec les conditions identiques à celles décrites précédemment. Les courbes force – déplacement enregistrées sont présentées dans la figure IV.17. Nous présentons les résultats des valeurs moyennes, de quelques caractéristiques mécaniques obtenues à partir de cet essai, pour les différents temps de maintien à 60°C, pour les échantillons en résine seule, au tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques en flexion de la résine polyester vieillie à sec en fonction du temps

Temps[h]	T₀	T₁	T₂	T₃	T₄	T₅	T₆
ε [%]	0.017	0.018	0.015	0.014	0.012	0.014	0.014
σ_r [N /mm²]	59.232	71.521	59.140	55.959	47.552	54.777	67.489
E_{pp} [Mpa]	3425.497	4000.367	3989.924	3897.363	3912.29	3919.685	4383.040

Les courbes force-déplacement enregistrées sont présentées par les figures IV.17 et IV18.

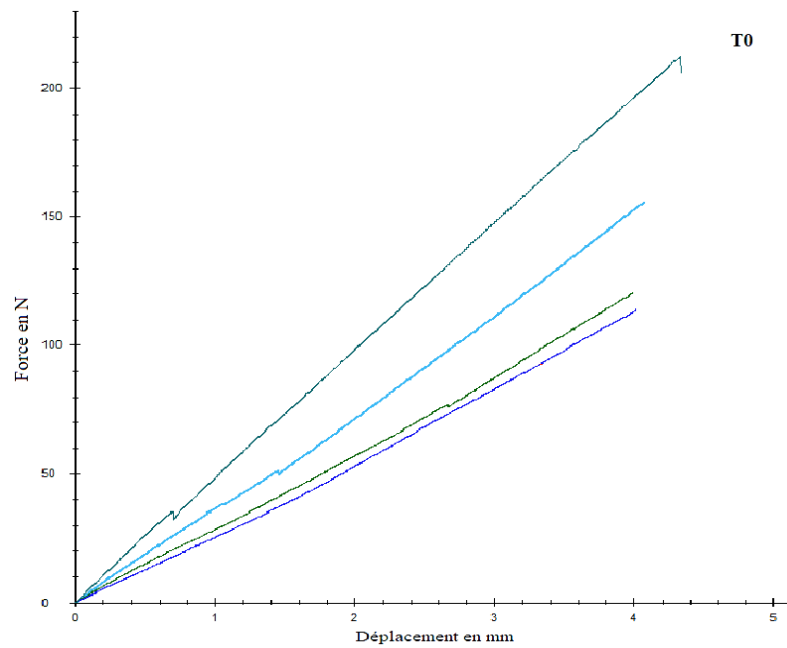


Figure IV.17 : Comportement en flexion de la résine polyester avant le vieillissement

Les courbes Force- déplacement, des éprouvettes de résine seule, vieilles dans l'étuve à sec à la température de 60°C, pour les différents temps de vieillissement, sont représentées dans la figure IV.18.

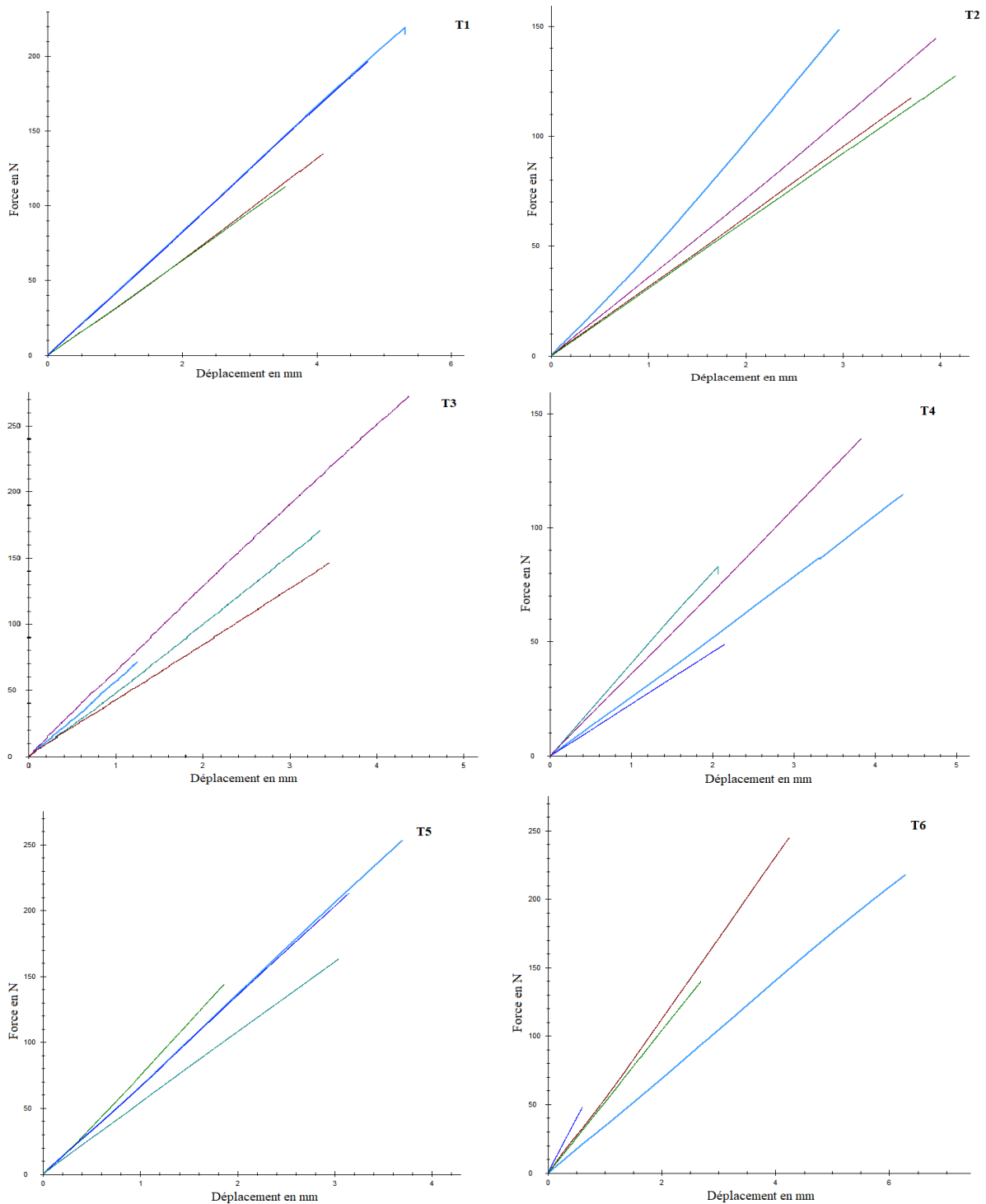


Figure IV.18 : Comportement en flexion de la résine polyester vieillie, à différents temps de vieillissement, à sec, en fonction du temps

Selon les figures de flexion IV.17 et IV.18 l'allure des courbes est la même pour toutes les éprouvettes vieilles et non vieilles est le comportement de la résine est fragile.

Les valeurs moyennes des caractéristiques mécaniques de la résine et du matériau composite vieilli aux différents temps de vieillissement, sont représentées dans le tableau IV.2.ci-dessous.

Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques en flexion de la résine polyester vieillie à sec en fonction du temps

Temps[h]	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
ε[%]	0.017	0.018	0.015	0.014	0.012	0.014	0.014
σ _r [N /mm ²]	59.232	71.521	59.140	55.959	47.552	54.777	67.489
E _{pp} [Mpa]	3425.497	4000.367	3989.924	3897.363	3912.29	3919.685	4383.040

L'évolution des caractéristiques mécaniques de la résine en fonction du temps sont présentées en figure IV.19.

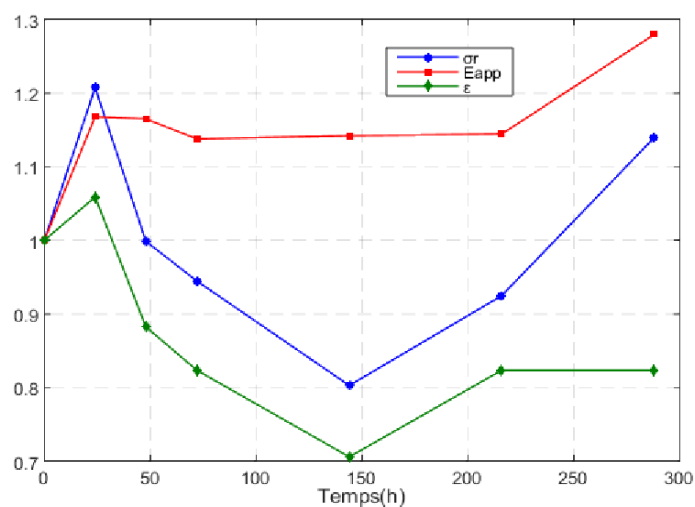


Figure IV.19 : L'évolution des caractéristiques mécaniques de la résine en flexion en fonction du temps

L'évolution adimensionnelle des caractéristiques mécaniques en fonction du temps de la figure IV.19 montre qu'il y a une variation des valeurs de toutes les propriétés ce qui prouve que le comportement de polyester est influencé par le temps du vieillissement.

- On remarque sur la figure IV.19 que le module d'élasticité de la résine seule est amélioré avec le vieillissement à 60° C dans l'étuve.

- 24h de vieillissement fait augmenter toutes les caractéristiques de contrainte et de déformation, le matériau devient très résistant avec une importante déformation à la rupture, passé ce temps, la contrainte à la rupture et la déformation chutent considérablement, jusqu'à t₃ de vieillissement où les contraintes et les déformations sont nettement améliorées.

IV. 3. 2. Résultats de l'essai de compression

L'essai de compression a été mené sur les éprouvettes en résine seule et sur les éprouvettes en résine/ PET recyclé, non vieilles et vieilles.

IV. 3. 2. 1. Résultats d'essais de compression de résine polyester

Les courbes force-déplacement de compression enregistrées sont présentées par les figures IV.20 et IV.21.

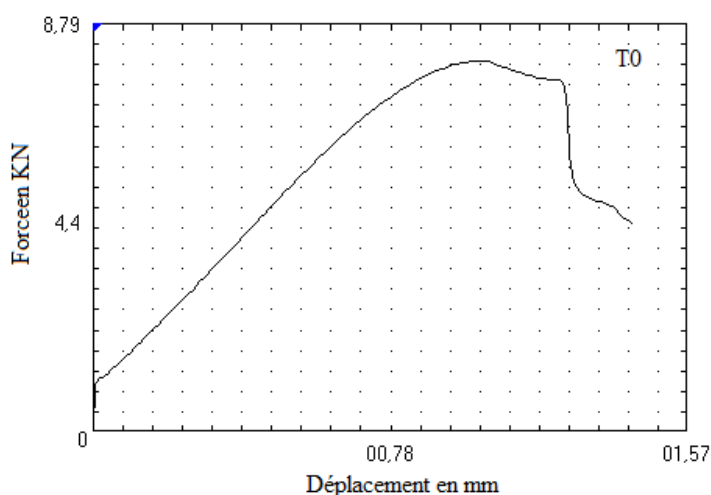


Figure IV.20 : Comportement en compression de la résine polyester

La Figure IV.20 présente le comportement en compression de la résine polyester. On observe que la courbe se compose de deux parties. La première partie de la réponse correspond à la partie linéaire, qui représente le comportement élastique de la résine sur laquelle nous calculons le module d'Young. Cependant la deuxième partie est non linéaire représente le comportement jusqu'à rupture. Nous remarquons également les mêmes allures pour les courbes de la figure IV.21, courbes correspondant à l'essai de compression des éprouvettes en résine vieilles, pour les différents temps de vieillissement.

Nous remarquons sur la figure IV.21 que la partie non linéaire de la courbe diminue avec le vieillissement.

Le tableau IV.3 regroupe les caractéristiques mécaniques de la résine polyester vieillie à sec pour différents temps.

Tableau IV.3. Caractéristiques mécaniques en compression de la résine polyester vieillie

Compression. R0. S. T=60°c							
Temps[h]	0	24	48	72	144	216	288
σ_R [Mpa]	50.42	86.28	75.79	56.10	73.96	66.01	99.97
ϵ_R [%]	2.41	3.65	3.68	2.48	3.20	2.67	4.87
σ_e [Mpa]	46.52	85.78	71.16	44.17	73.08	62.44	99.93
ϵ_e [%]	1.61	2.73	2.44	1.62	3.01	2.31	3.57
E [Mpa]	3592.45	3352.2	3771.12	3890.67	2946	3037.12	3010.05

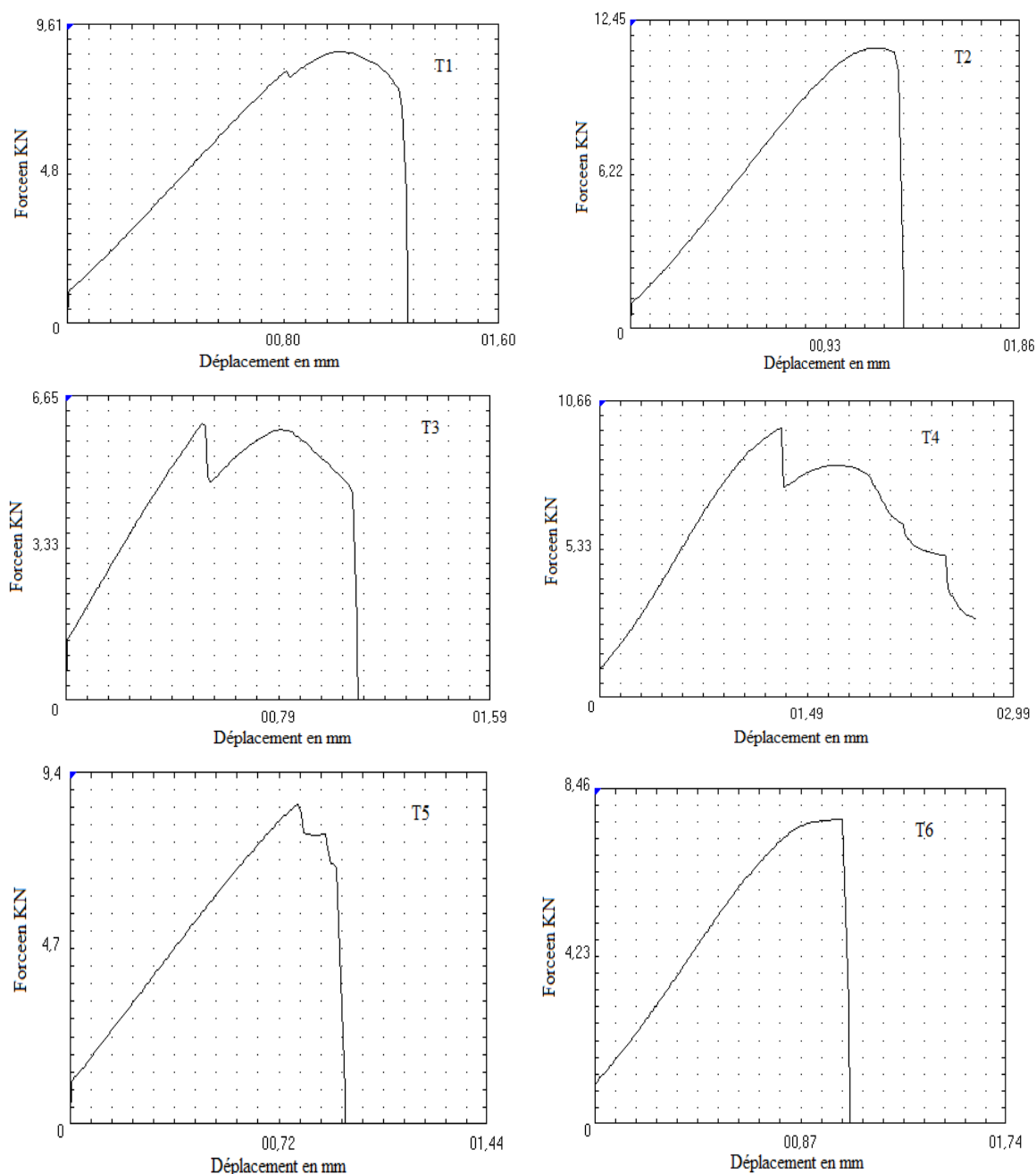


Figure IV.21 : Comportement en flexion de la résine polyester vieillie à sec en fonction du temps.

Chapitre IV : Résultats discussion

La figure IV.22 représente la variation des caractéristiques mécaniques de la résine en fonction du temps. L'évolution des résultats obtenus pour les caractéristiques mécaniques, des éprouvettes vieilles à sec aux cours du temps, montre qu'il y a une amélioration des caractéristiques pour 24h.

Par la suite, une diminution de la contrainte élastique et la contrainte à rupture jusqu'au vieillissement de 72h. Néanmoins nous observons l'inverse pour le module apparent. Après 144h nous observons des baisses de différentes propriétés mécaniques où nous constatons que les valeurs des contraintes se rapproches est cela est dû à la fragilisation du matériau.

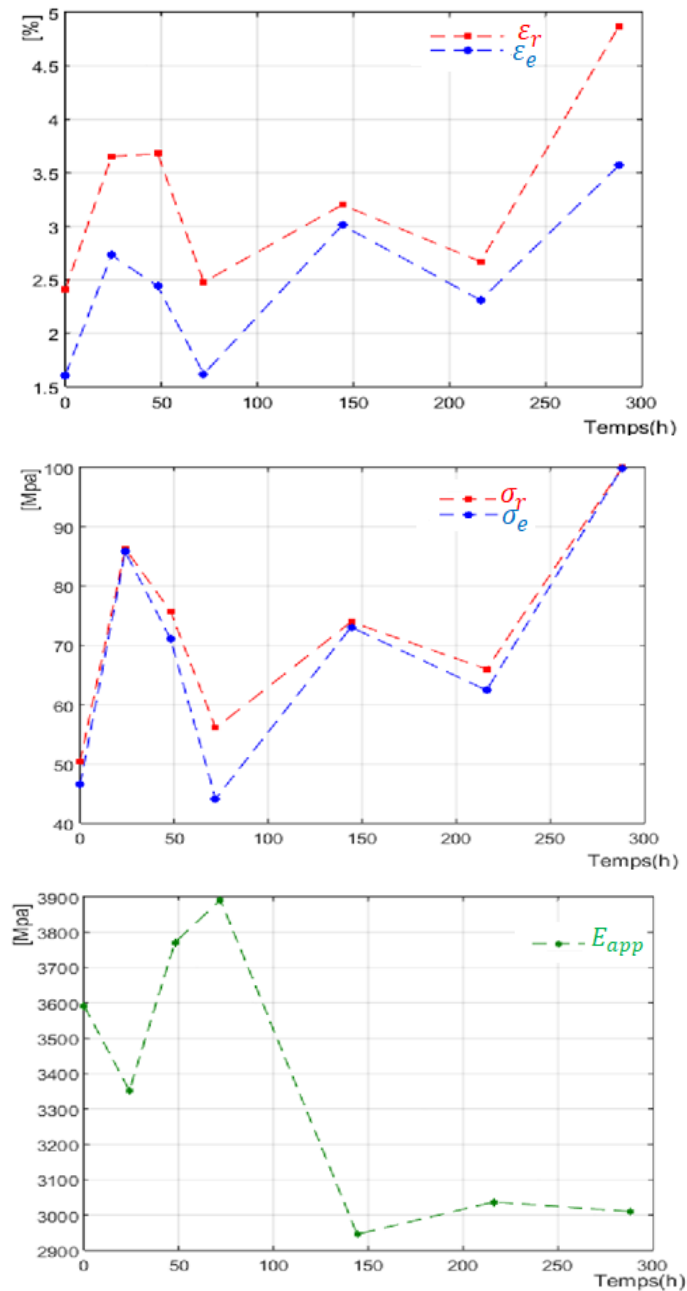


Figure IV.22 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps de la résine seule vieillie à sec en compression

IV 3. 2. 2. Résultats d’essais de compression du composite résine/ fibre PET recyclé

Le matériau composite élaboré a subi des vieillissement dans quatre milieu qui sont : à sec dans l’étuve, dans un bain d’eau distillée, dans un bain d’eau de mer et dans de l’eau de javel, tous ces vieillissement sont analysés et caractérisés.

a) Composite vieilli à Sec dans l’étuve

La figure IV.23 représente la courbe force/ déplacement du matériau composite vieilli à sec dans l’étuve.

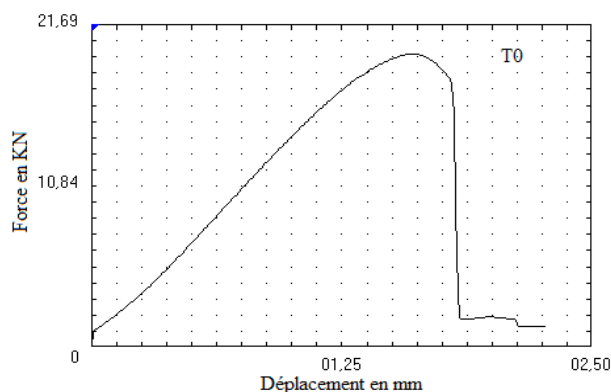


Figure IV.23 : Comportement en compression du composite non vieilli

La Figure IV.23 présente le comportement en compression du composite en PET recyclé /polyester. Nous observons que la courbe se compose de deux parties. La première partie de la réponse correspond à la partie linéaire, qui représente le comportement élastique du la résine sur laquelle nous calculons le module d’Young. Cependant la deuxième est non linéarité représente le comportement jusqu’à rupture. Cependant cette partie diminue avec le vieillissement diminue (voir figure IV.24).

Le tableau IV.4 regroupe les caractéristiques mécaniques du composite vieilli à sec pour une température 60°C à différents temps (T).

Tableau IV.4. Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie à sec

Compression. R+F. S. T=60°c							
Temps[h]	0	24	48	72	144	216	288
σ_R[Mpa]	129.07	101.50	106.54	116.97	138.01	118.58	119.11
ϵ_R [%]	6.33	4.99	4.25	5.43	5.66	5.10	5.89
σ_e[Mpa]	121.03	95.40	106.13	105	77.67	97.71	115.85
ϵ_e [%]	4.52	4.33	4.31	3.75	4.28	5.15	3.49
E [Mpa]	3043.55	2439.02	2689.37	2853.22	3397.60	3058.85	3944.95

Chapitre IV : Résultats discussion

La figure IV.24 regroupe les courbes force/ déplacement pour l'essai de compression du composite vieilli, nous remarquons que le vieillissement n'influe pas sur comportement du matériau, toutes les courbes ont une première partie pseudo linéaire fragile, mais avec une pente moins sévère que dans le cas de la résine seule vieillie. Cette diminution du comportement fragile de la résine est due à l'ajout de la charge de PET recyclé. La deuxième partie de la courbe, concerne le domaine juste avant l'écrasement de l'éprouvette, on remarque que dans cette partie la force atteint des valeurs beaucoup plus importantes que dans le cas de la résine seule, donc on peut dire que la charge PET recyclé, a joué aussi le rôle de renfort.

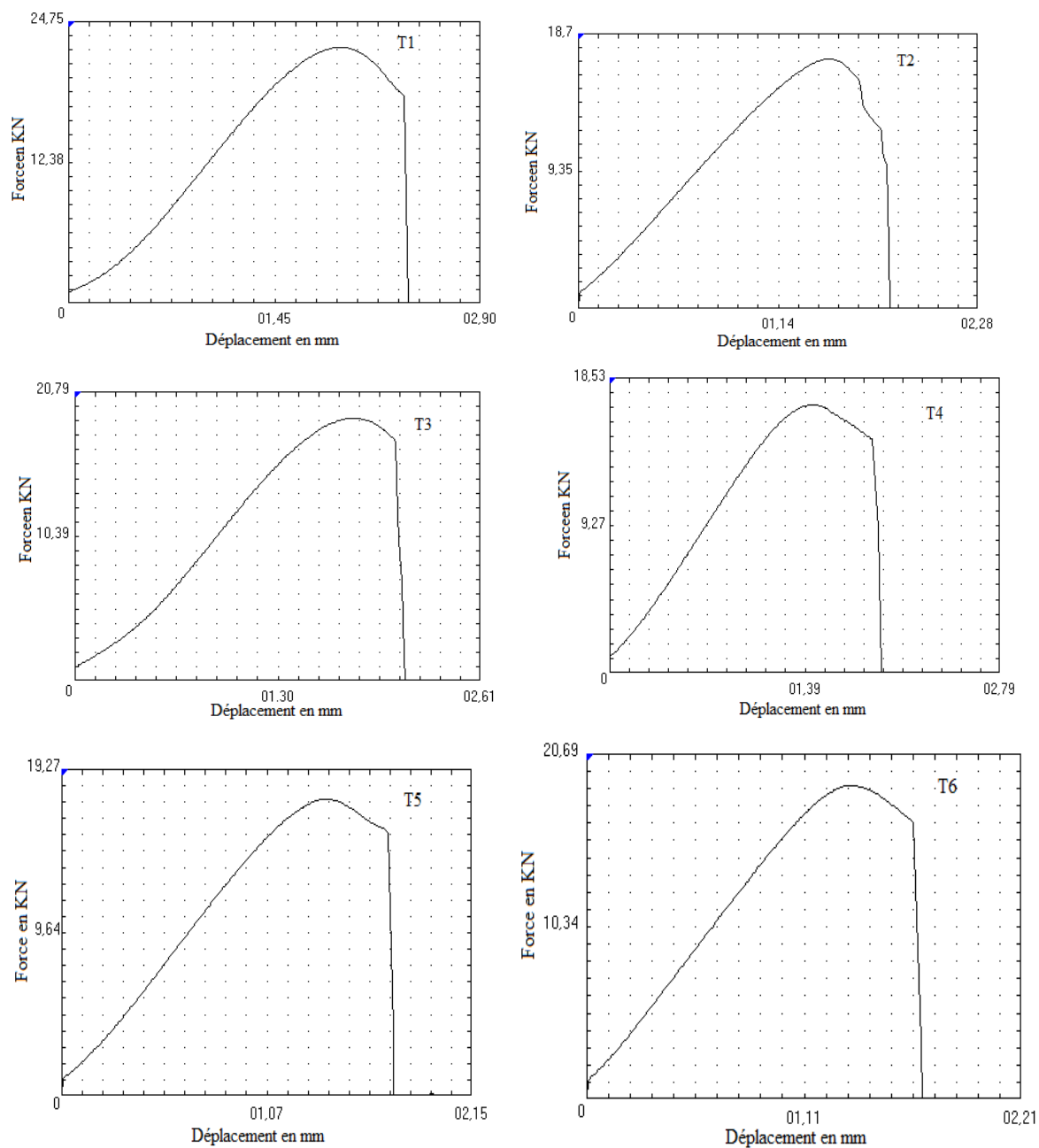


Figure IV.24 : Comportement en compression du composite vieilli à sec en fonction de temps

La variation des valeurs des caractéristiques mécaniques des éprouvettes vieilles à sec aux cours du temps est présentée sur la figure IV.25.

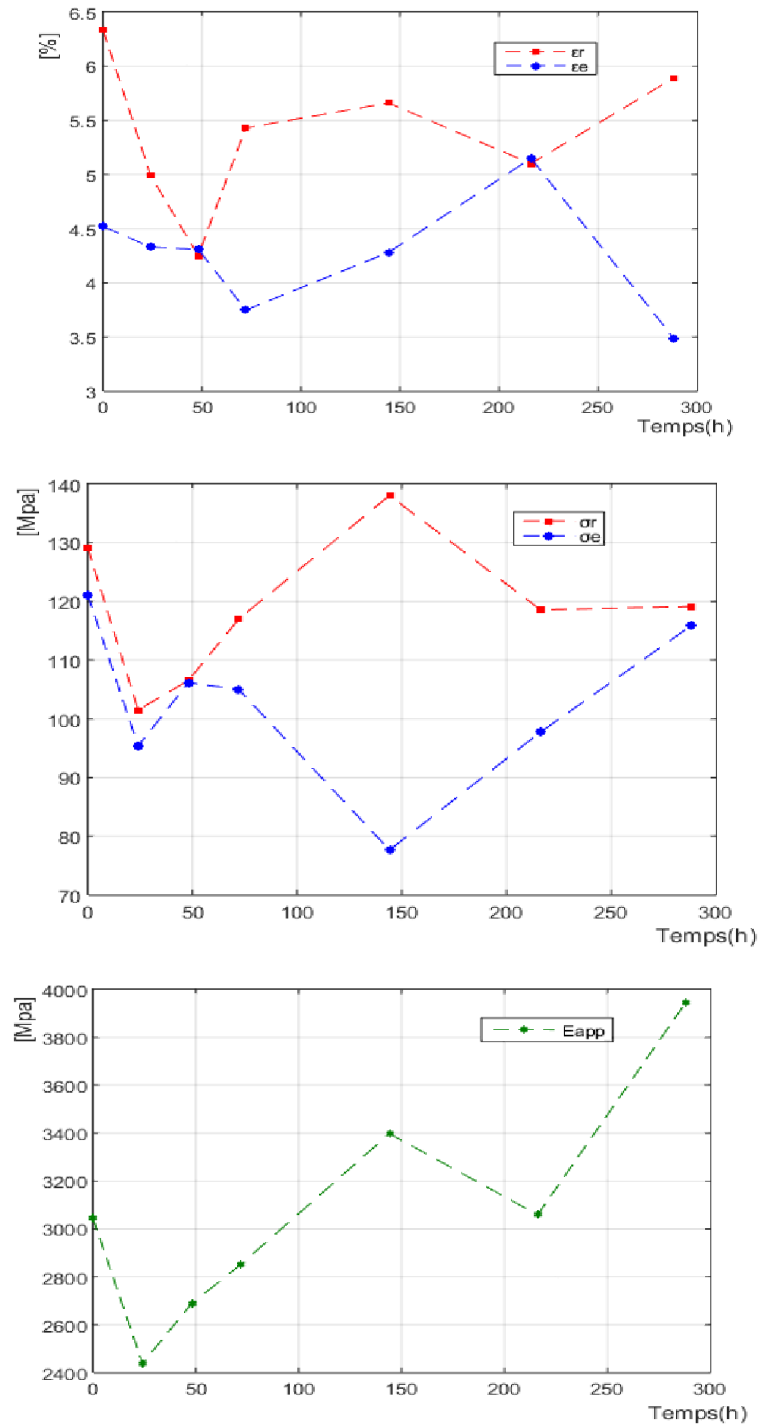


Figure IV.25 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps, du composite vieilli à sec en compression

b) Composite vieilli dans l'eau de mer

Les courbes force– déplacement de compression du composite vieilli dans l'eau de mer en fonction de temps sont présentées par la figure IV.26. Les caractéristiques mécaniques sont regroupées au tableau IV.5

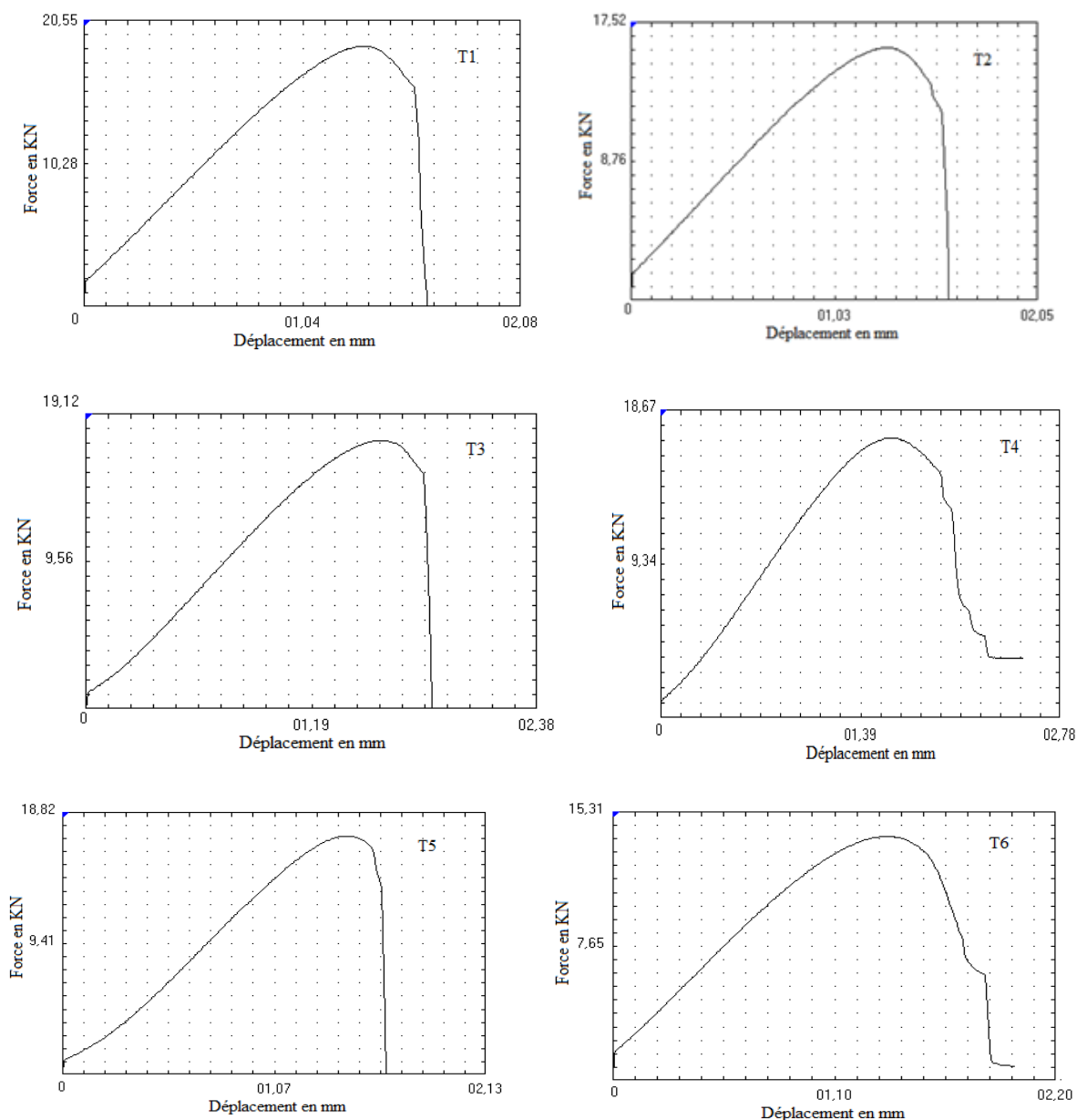


Figure IV.26 : Comportement en compression du composite vieilli dans l'eau de mer en fonction de temps

Chapitre IV : Résultats discussion

Tableau IV.5 : Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieilli dans l'eau de mer

Compression. R+F. M. T=60°C							
Temps[h]	0	24	48	72	144	216	288
σ_R[Mpa]	129.07	109.42	109.07	86.41	110.74	80.56	98.18
ϵ_R [%]	6.33	4.93	4.46	4.81	4.98	3.95	5.040
σ_e[Mpa]	121.03	121.03	104.85	82.75	100.55	80.34	95.91
ϵ_e [%]	4.52	4.03	3.63	3.35	3.44	3.66	3.65
E [Mpa]	3043.55	3321.56	3272.02	2480.15	3240.70	2283.15	2994.57

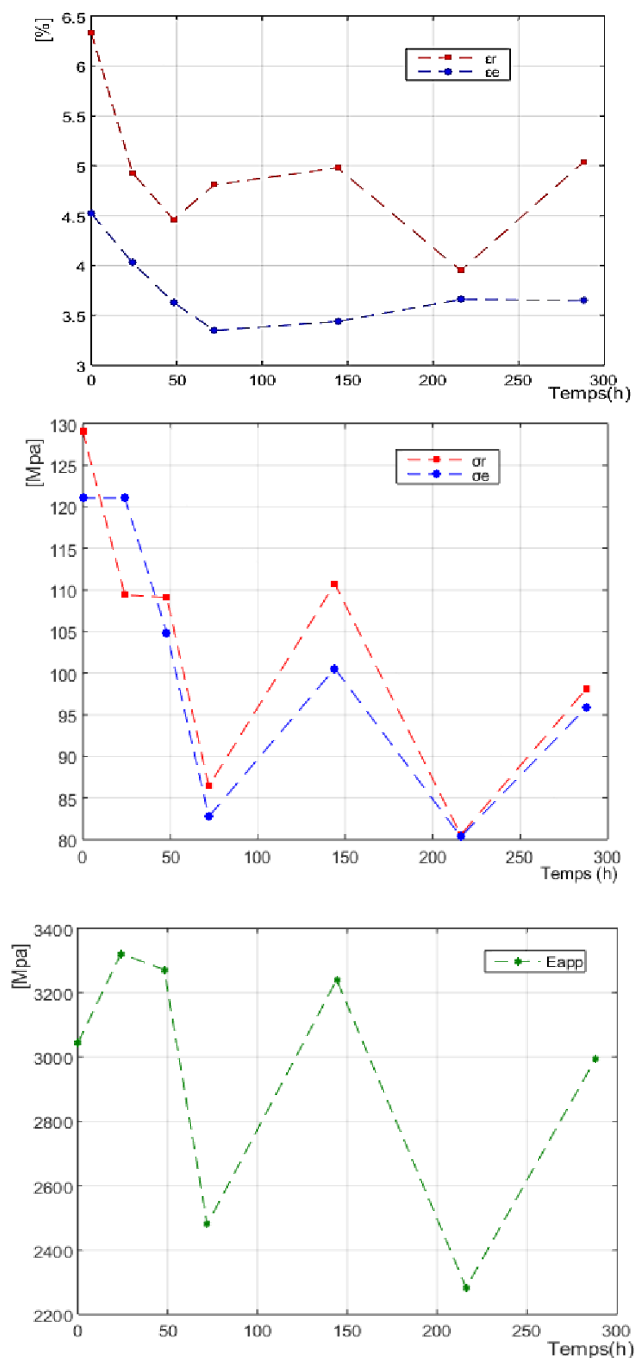


Figure IV.27 : Variation des caractéristiques mécaniques en compression, en fonction du temps, du composite vieilli à l'eau de mer

c) Composite vieilli dans l'eau distillée

Les courbes force– déplacement, en compression du composite vieilli dans l'eau de distillée en fonction de temps sont présentées dans la figure IV.28.

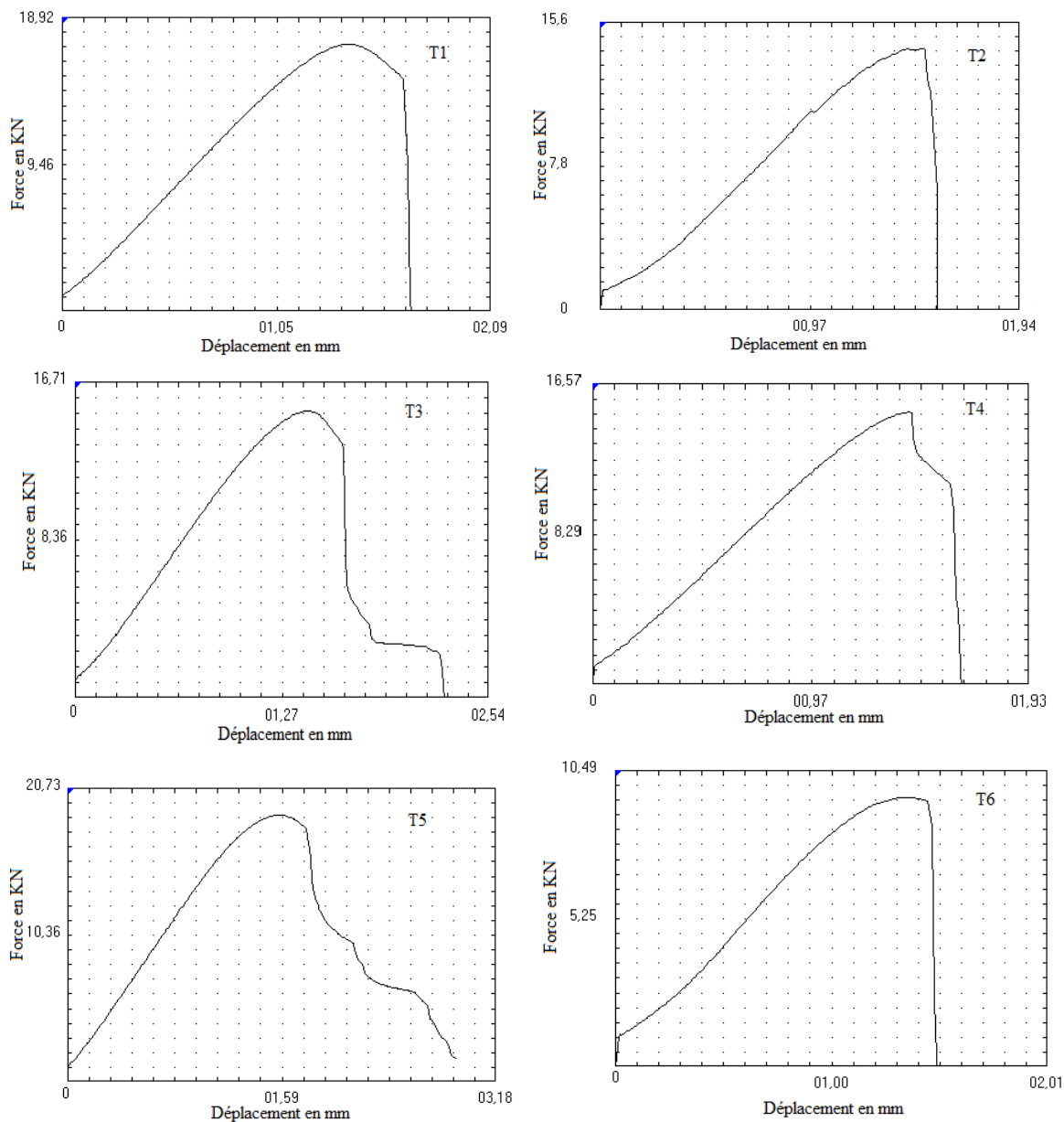


Figure IV.28 : Comportement en compression du composite vieilli dans l'eau en fonction de temps

Le tableau IV.6 regroupe les caractéristiques mécaniques du composite vieilli à 60°C dans l'eau distillée.

Chapitre IV : Résultats discussion

Tableau IV.6. Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie dans l'eau distillée

Compression. R+F. D. T=60°C							
Temps[h]	0	24	48	72	144	216	288
σ_R[Mpa]	129.07	101.23	98.37	126.11	115.36	312.12	94.15
ϵ_R [%]	6.33	4.38	4.62	5.37	4.47	4.37	4.65
σ_e[Mpa]	121.03	92.77	88.43	105.87	106.45	102.67	93.38
ϵ_e [%]	4.52	3.23	3.38	4.25	3.67	4.031	4.012
E [Mpa]	3043.55	2915.87	2709.85	3180.75	3109.07	2732.3	24.98

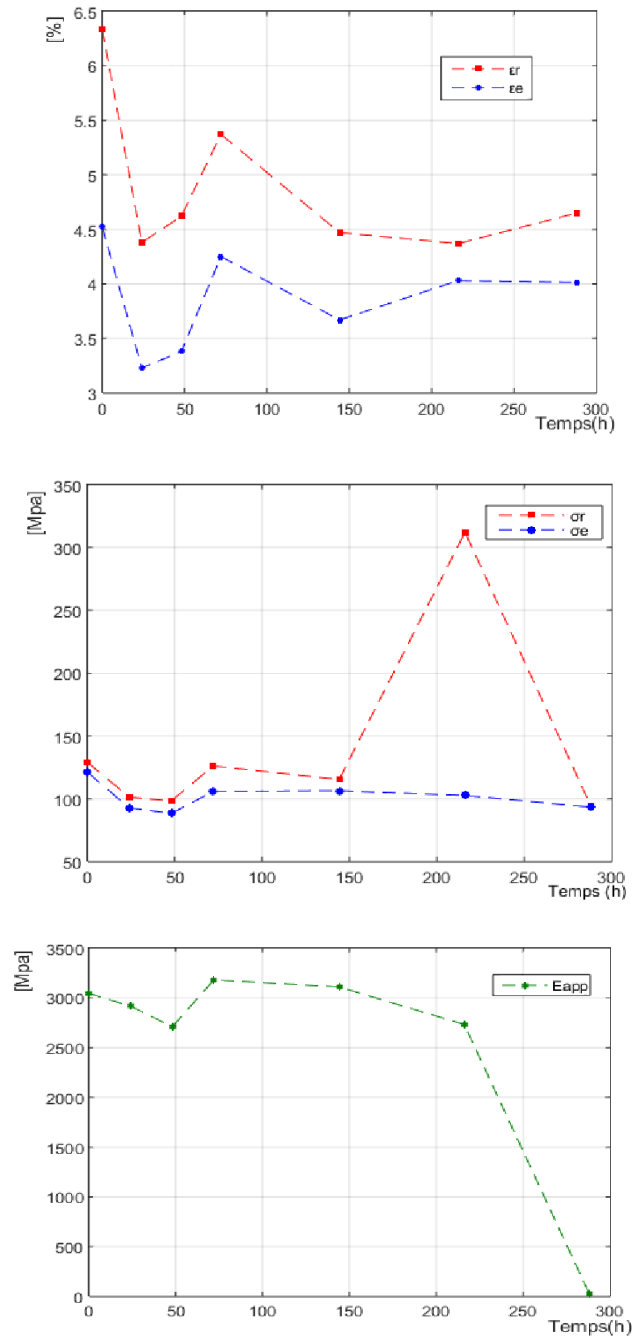


Figure IV.29 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps du composite vieilli à l'eau distillée en compression

d) Composite vieilli dans l'eau de javel

La figure IV 30 donne les courbe force /déplacement pour le matériau composite vieilli à l'eau de javel.

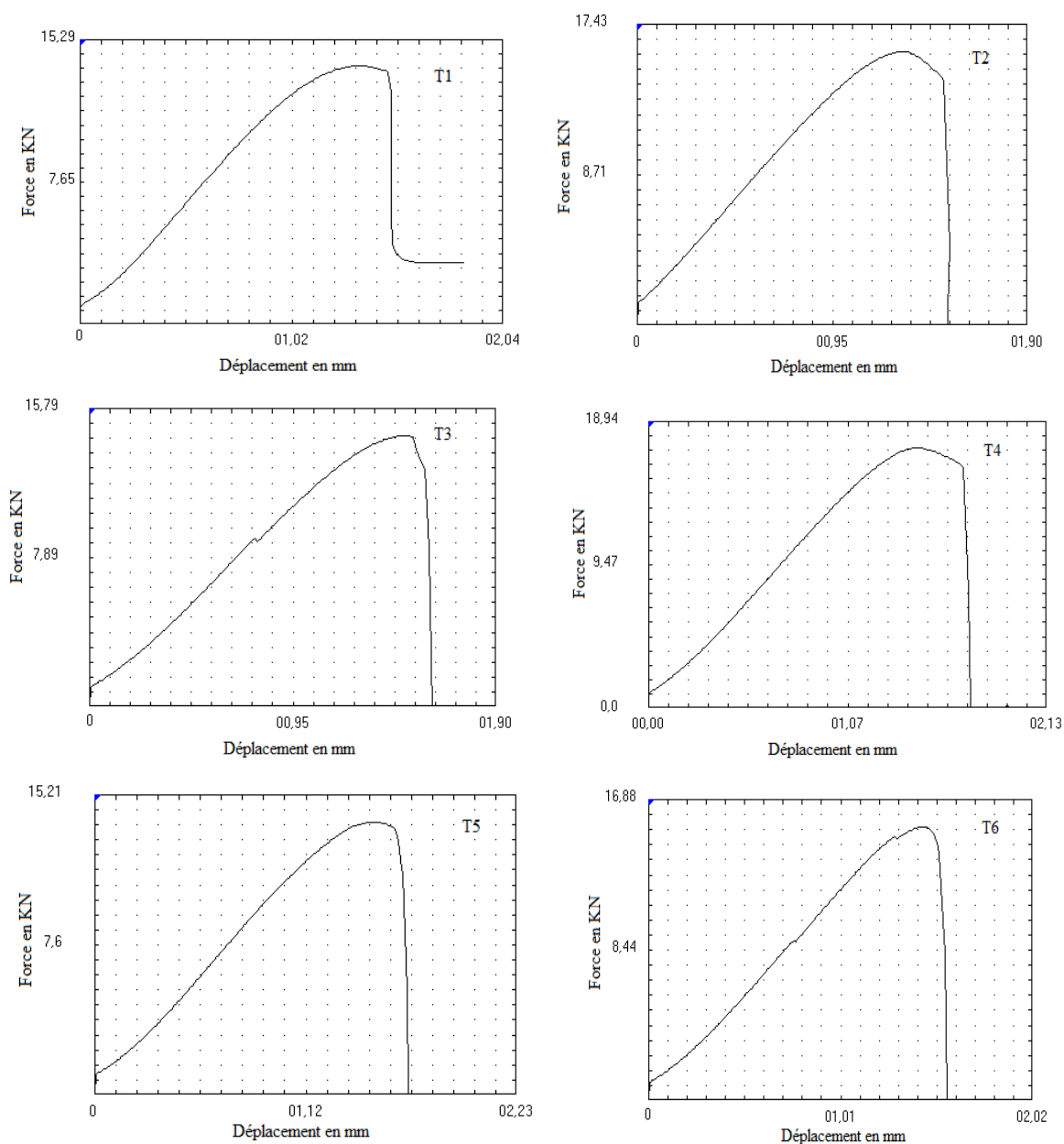


Figure IV.30 : Comportement en compression du composite vieilli dans l'eau de javel en fonction de temps

Le tableau IV.7 regroupe les caractéristiques mécaniques du composite vieilli dans la javel.

Chapitre IV : Résultats discussion

Tableau IV.7 : Caractéristiques mécaniques en compression du composite vieillie dans l'eau javel

Compression. R+F. J. T=60°C							
Temps[h]	0	24	48	72	144	216	288
σ_R[Mpa]	129.07	134.94	117.30	97.30	115,74	90.48	98.91
ϵ_R [%]	6.33	5.396	5.27	4.32	5.64	4.88	4.93
σ_c[Mpa]	121.03	134.04	116.84	95.61	114.19	90.13	91.61
ϵ_c [%]	4.52	4.47	4.37	4.05	4.01	3.71	3.54
E [Mpa]	3043.55	3295.65	3481.52	2088.92	2984.50	2670.22	2779.97

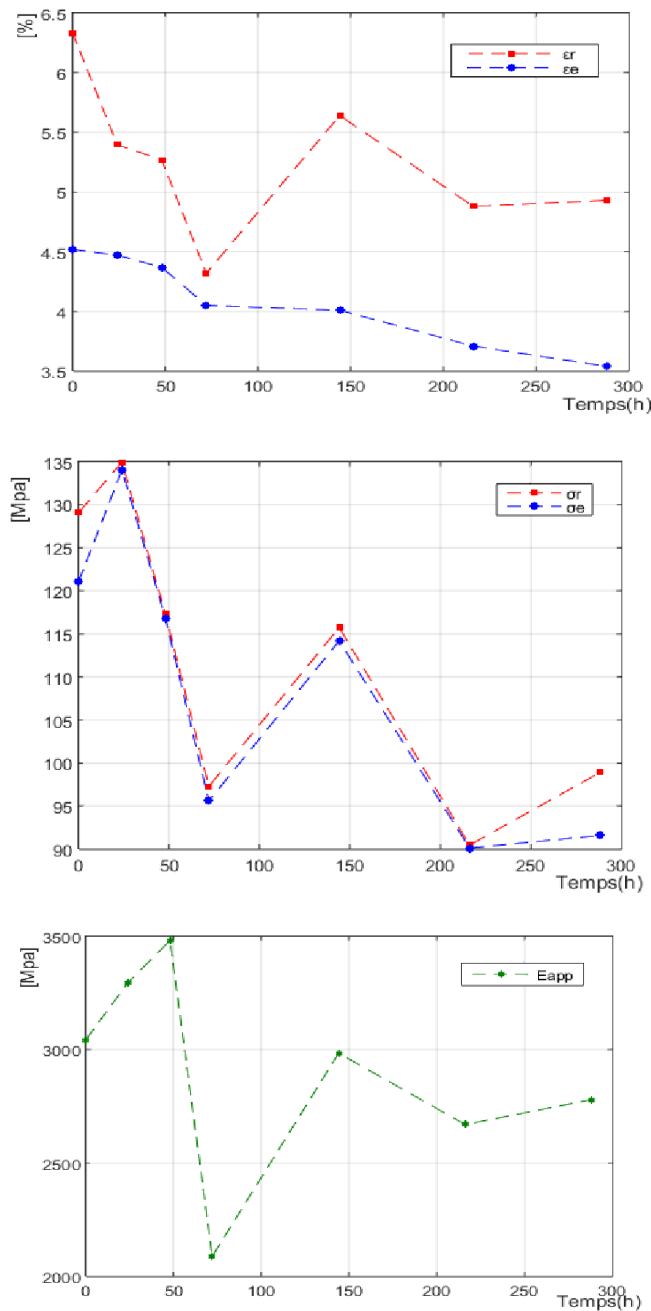


Figure IV.31 : Variation des caractéristiques mécaniques en fonction du temps du composite vieilli à l'eau javel en compression

D'après les figures IV.24-IV.26-IV.28-IV.30, nous constatons que le composite présente un comportement similaire pour les différents milieux. Ainsi que, le temps du vieillissement influe sur les caractéristiques mécaniques où nous avons observé une variation pour toutes les caractéristiques en figures IV.25-IV.27-IV.29-IV.31.

Afin de d'évaluer le comportement de notre composites. Les résultats obtenus ont été regroupés selon certain nombre de paramètres, qui sont: l'effet du PET recyclé, l'effet du vieillissement hygrothermique dans différents milieux et différentes durées. Ainsi, l'effet de la température. Par la suite seront discutés.

IV.3.3. Résultats d'essais de la microdureté

Le tableau IV.8 regroupe les valeurs de la microdureté Hv de nos matériaux vieillis dans différents milieux.

Tableau IV.8 : Microdureté Hv de nos matériaux vieillis dans différents milieux en fonction du temps

Milieu	Temps(h)	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Résine	Sec	2.6	2.578	1.7	1.532	
PET recyclé +résine	Sec	10.276	9.214	9.745	7.49	8.734
	Mer	7.59	2.056	4.823	4.823	4.823
	Distillée	6.338	7.304	6.878	6.7952	5.558
	Javel	9.394	7.666	5.782		

La variation de la microdureté Hv en fonction du vieillissement et le temps de maintien est présenté par les figure IV.32 et IV.33.

Nous constatons que les valeurs de la microdureté sur les figures IV.32 et IV.33 diminues pour les deux matériaux au cours de temps et cela est dû à l'effet du vieillissement.

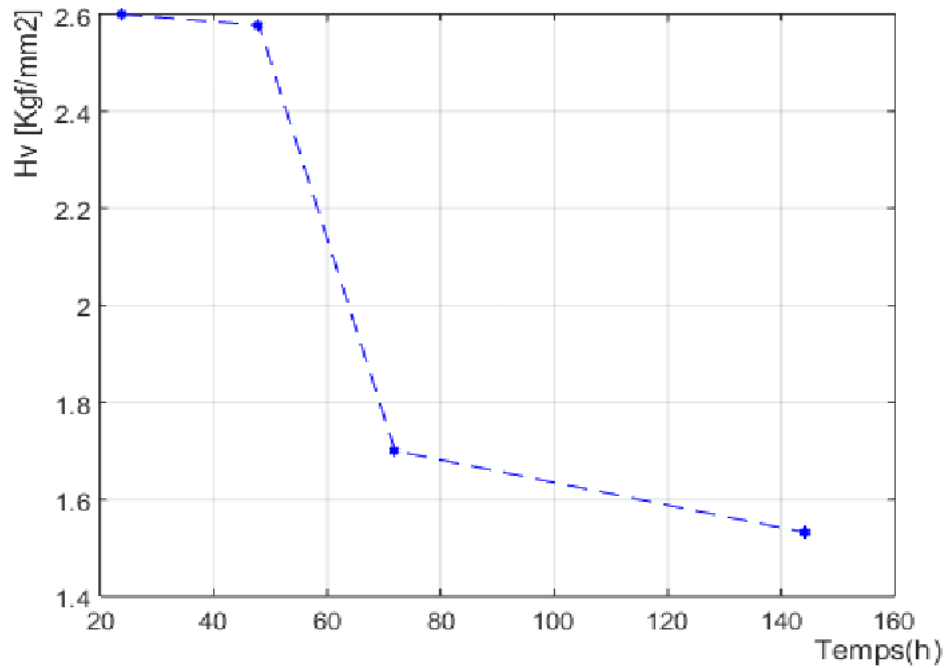


Figure IV.32 : La variation de la microdurté Hv en fonction du temps de maintien pour le polyester

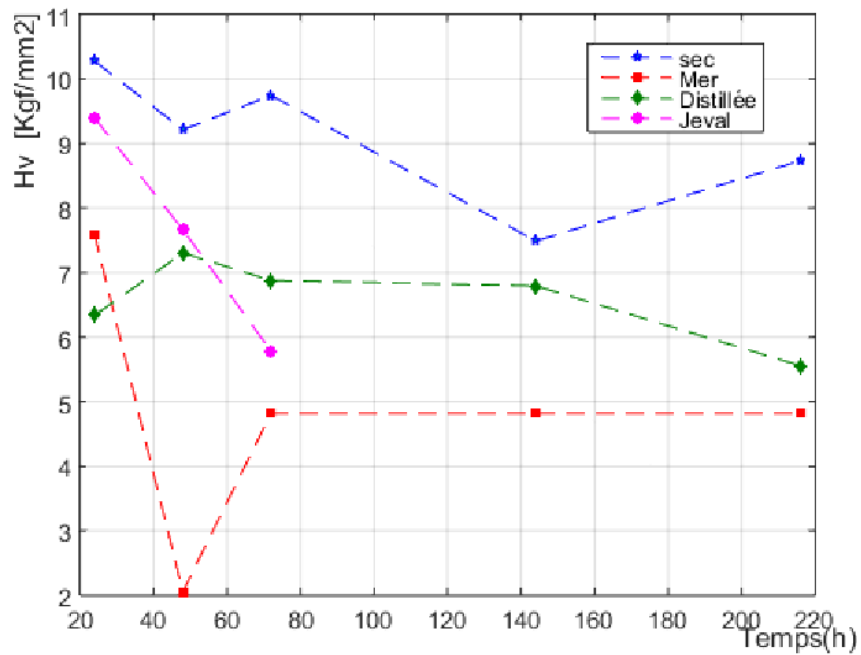


Figure IV.33 : La variation de la microdurté Hv en fonction du temps de maintien et différents milieux pour le matériau PET recyclé +polyester

IV.4. Discussion des résultats

IV.4.1. Influence de PET recyclé

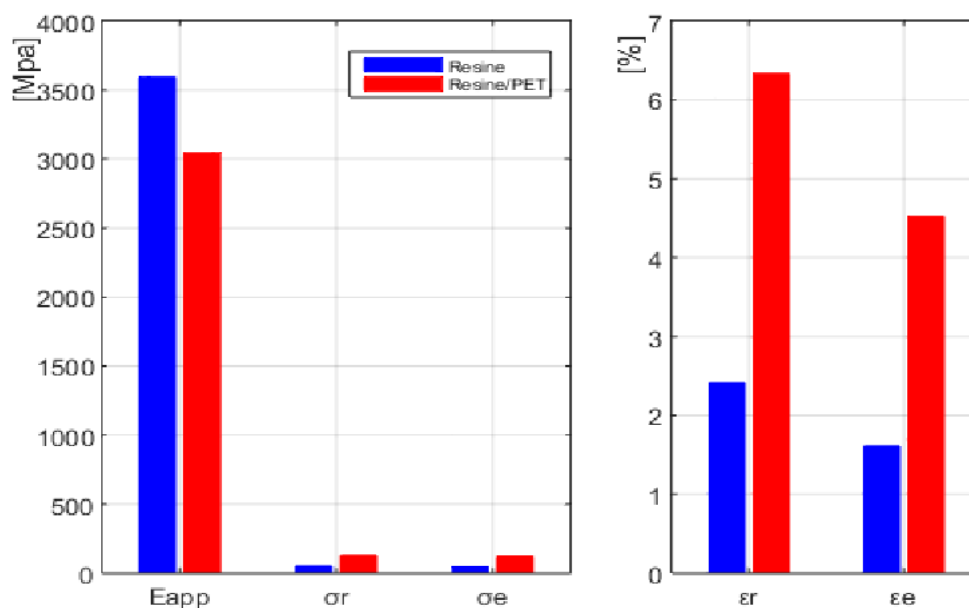


Figure IV.34 : Présentation comparative des caractéristiques mécaniques entre résine et composite (Résine/PET recyclé)

D'après la figure IV.34, nous constatons que les contraintes et le module du polyester sont supérieures à celles du composite. À l'inverse, on note une augmentation importante des déformations au sein du composite. Le but premier de l'incorporation de fibres dans une matrice est de réduire les coûts de production et le second est de transférer la charge du matériau. Dans notre cas, le PET améliore le comportement du matériau et le rend plus ductile.

IV.4.2. Influence du temps de maintien

La comparaison des caractéristiques mécaniques de nos matériaux vieillissants à sec en compression nous permet de tracer leur variation au cours de temps. L'évolution adimensionnelle des deux matériaux est présentée par la figure IV.35.

Nous remarquons que toutes les valeurs des déformations et contraintes sont nettement améliorées pour le polyester contrairement au module. La déformation élastique et de la rupture ont été améliorées de 70% (σ_e) et de 50% (σ_r) pour un maintien de 24h et continue à augmenter avec le temps. Ainsi que, une augmentation de 70% de la contrainte à rupture et une forte augmentation de la contrainte élastique. Néanmoins, l'inverse à signaler concernant le composite.

Chapitre IV : Résultats discussion

Nous observons une baisse importante du module élastique après 144h de vieillissement pour le polyester à l'inverse du composite, une amélioration de 10% du module élastique. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que dans certains cas, il y a une amélioration des propriétés du matériau.

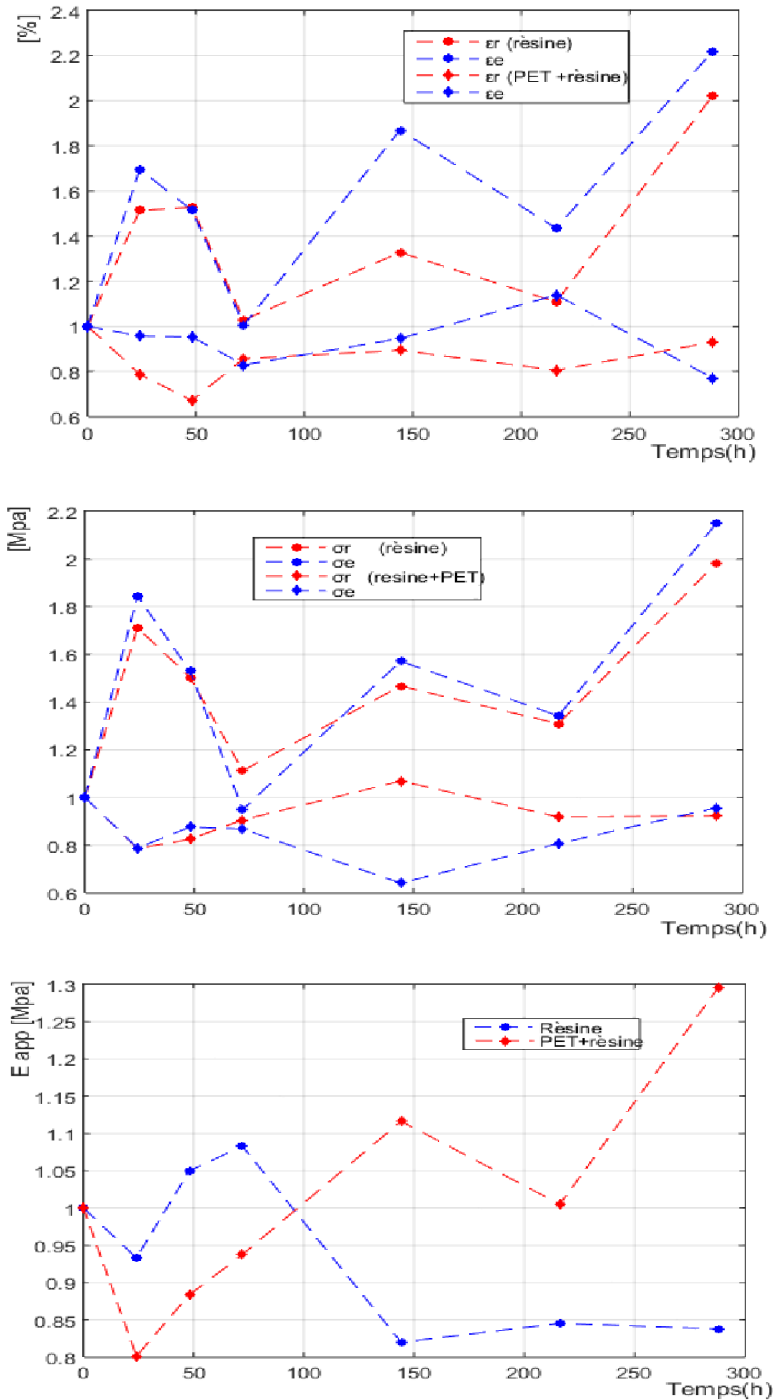


Figure IV.35 : Variation des caractéristiques mécaniques des matériaux au cours de temps

IV.4.3. Influence des milieux

La variation des caractéristiques mécaniques du composite en fonction du temps dans les différents milieux sont présentées en figure IV.36.

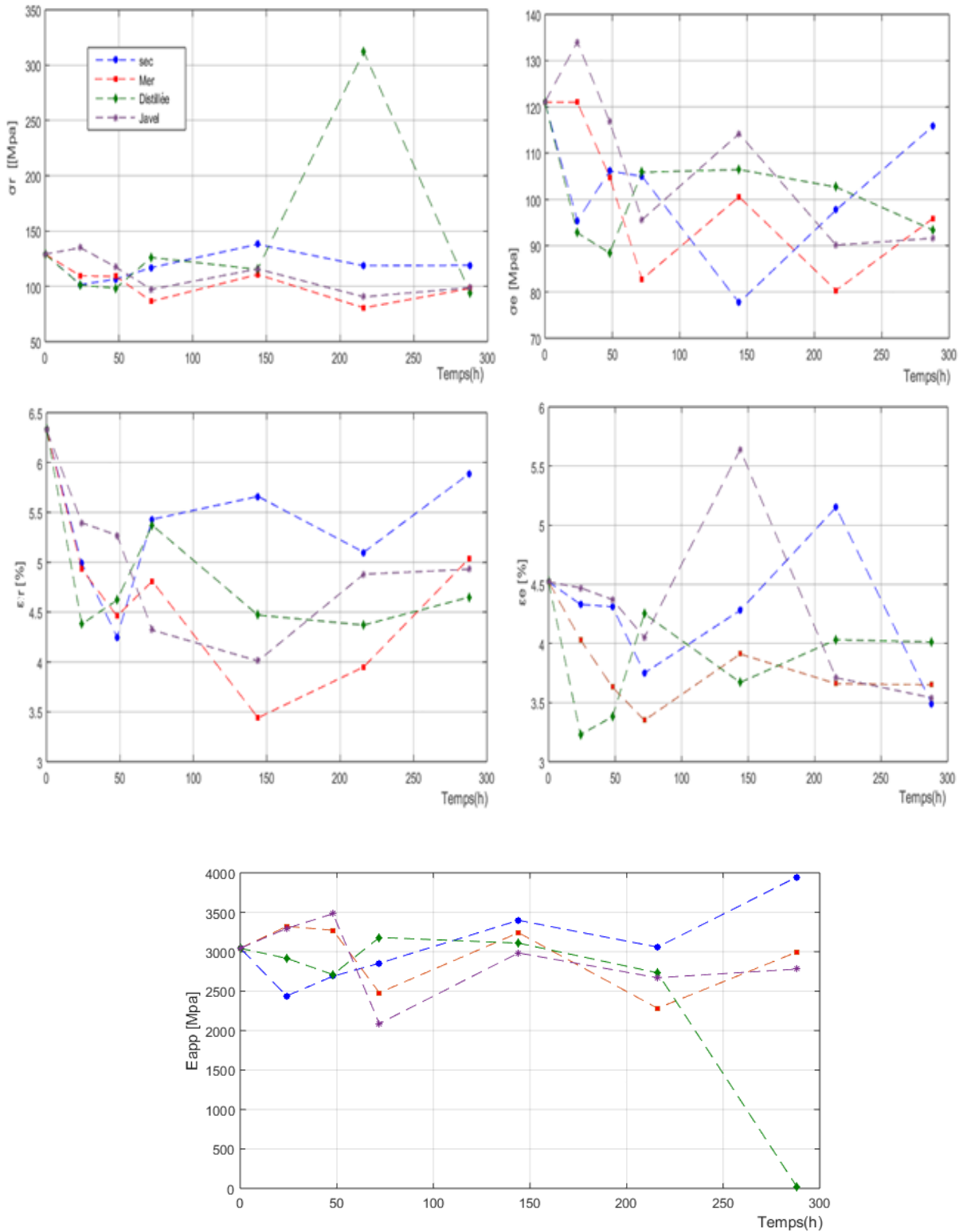


Figure IV.36 : Variation des caractéristiques en fonction du temps du composite vieilli dans différents milieux en compression

Nous remarquons la diminution de différentes propriétés mécaniques du composite en fonction du temps dans différents milieux (l'eau de mer, l'eau distillée et l'eau de javel), cette diminution s'explique par la pénétration de la quantité du solvant qui augmente avec le temps. Nous avons également constaté, une forte baisse des propriétés mécaniques (68% σ_e , 66% σ_R , 68% ϵ_e , 76% ϵ_r et 81% E_{app}), nous pouvons dire que l'eau de mer est le milieu le plus agressif qui rend les matériaux moins résistants et fragile. Nous concluons que la présence d'eau dans le composite dégrade et modifie les propriétés mécaniques et détériore la liaison fibre/matrice.

IV.4.4. Influence du PET sur la microdureté

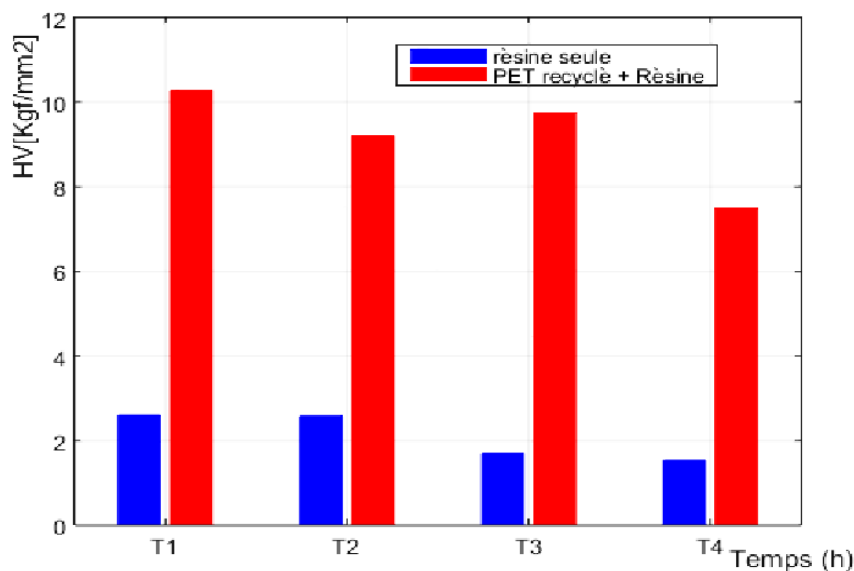


Figure IV.37 : Présentation comparative des valeurs la microdurté Hv en fonction du temps entre résine et composite (résine/PET recyclé)

Nous remarquons que les valeurs de la micodureté des composites sont nettement supérieures à celle de la résine polyester qui peut être expliqué par la présence des fibres PET recyclé.

- **Influence du vieillissement et la variation de la microdureté avec les contraintes :**

Selon les figures IV.38-IV.39-IV.40-IV.41, nous remarquons que l'évolution de la microdureté n'est pas proportionnelle avec celle des contraintes sauf dans le cas du vieillissement à sec à 72h nous avons observé une légère chute de la microdureté avec la diminution de la contrainte élastique. Nous avons également constaté, une baisse de la

microdureté avec le temps pour le vieillissement dans l'eau de mer et l'eau de javel. Par contre, le contraire à signaler au niveau de l'eau distillée.

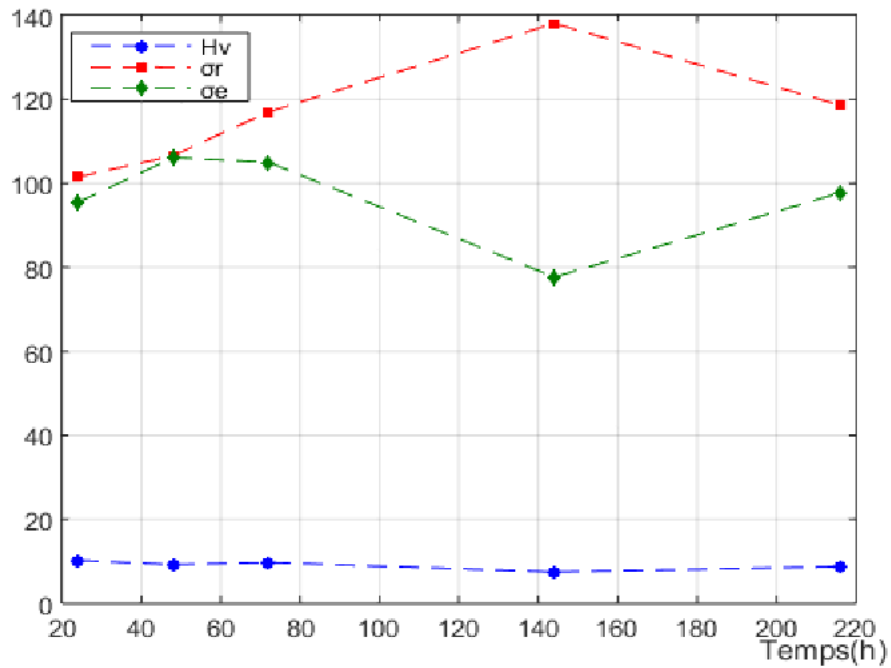


Figure IV.38 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) à sec

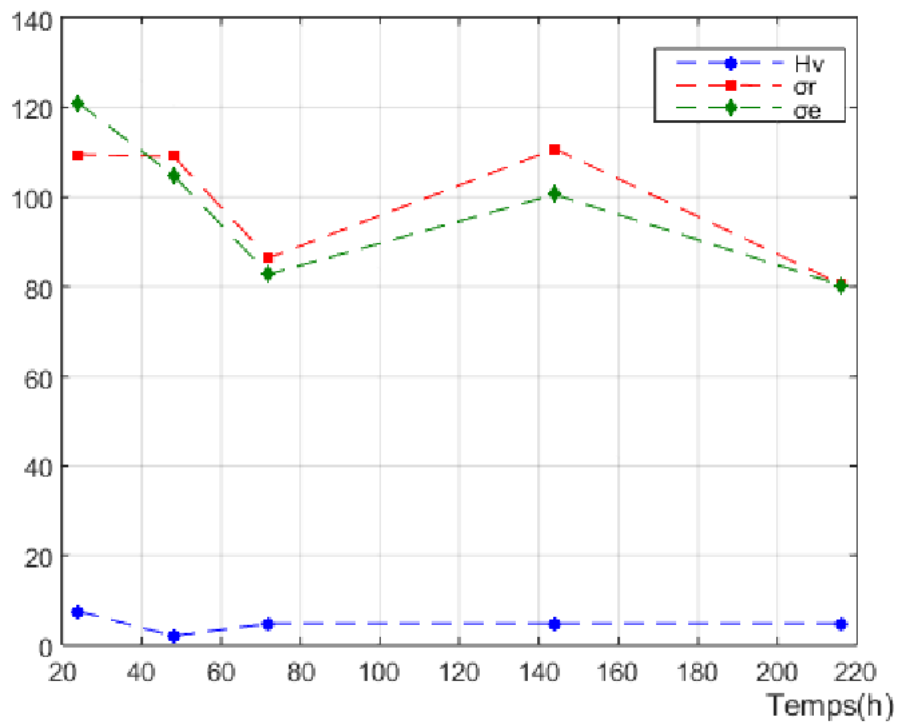


Figure IV.39. Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) dans l'eau de mer

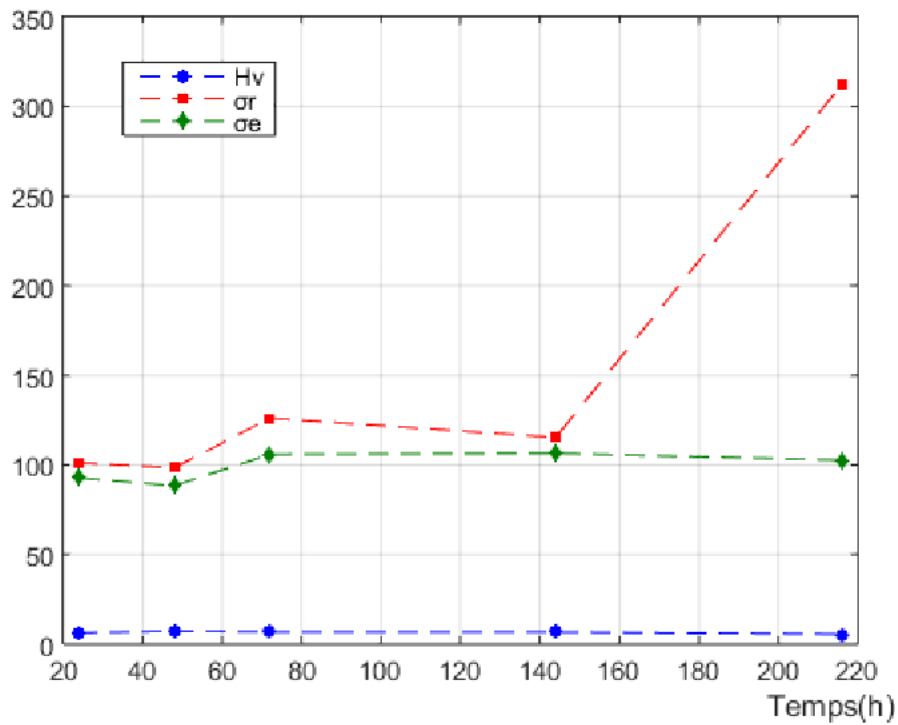


Figure IV.40 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) dans l'eau distillée

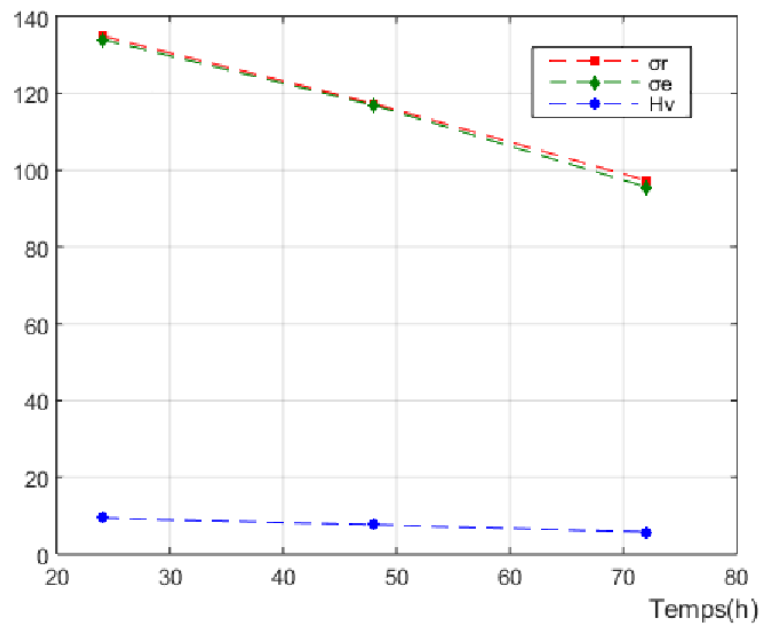


Figure IV.41 : Présentation comparative de la variation des caractéristiques mécaniques du composite (résine/PET recyclé) dans l'eau de javel

IV.5. Conclusion

L'étude du vieillissement du matériau composite résine Polyester chargée en fibre de PET recyclé a été menée. L'analyse de ce vieillissement s'est basée sur une caractérisation physico-chimique en un premier temps, où nous avons passé nos échantillons de résine à l'appareil spectroscopie IRTF, cette technique nous a permis de déterminer les groupements fonctionnels de la résine polyester ainsi que de la fibre PET.

En fait les fonctions chimiques existant dans le PET tel que cycle aromatique, C=O, -C-O-C, sont des fonctions existant déjà dans la résine polyester, c'est pour cela que l'ajout de la fibre PET à la résine n'a apporté aucune modification au spectre de la résine seule. Même si les pics se superposent parfaitement, on remarque toutefois une variation entre ces deux spectres du point de vue de la quantité d'énergie transmise (transmittance) ou absorbée (absorbance) par les liaisons atomiques lors de la vibration. La transmittance dans le cas du matériau composite est plus faible que dans le cas de la résine seule.

Le vieillissement peut être analysé par cette méthode, car les spectres du matériau composite vieilli à différents temps peuvent varier par la perturbation des pics et par la quantité d'énergie transmise. L'influence du milieu de vieillissement peut aussi être relevée car un milieu agressif tel que l'eau de javal détruit certaines liaisons chimiques en dégradant le matériau composite.

Observation au microscope optique des surfaces de nos échantillons a révélé beaucoup d'informations. Une différence entre l'état de surface de la résine seule et celle du matériau composite. L'eau de mer et l'eau de javal, ont attaqué les surfaces des échantillons en les creusant, et détachant des quantités de matière dans le cas du vieillissement à l'eau de javal.

La diffusion du milieu vers notre matériau composite est plus importante pour l'eau distillée puis vient en deuxième position d'absorption l'eau de mer, en troisième position, nous notons l'eau de javal, mais ce dernier milieu est absorbé et détériore la masse du composite qui s'arrache de l'éprouvette, donc deux phénomènes sont en compétition, l'absorption de l'eau de javal et la détérioration de la masse qui a absorbé cette eau de javal.

Dans cette étude, le comportement en statique de la résine polyester et du composite en PET recyclé/polyester vieillis à la température contrôlée de 60°C dans différents milieux sont caractérisés mécaniquement.

Chapitre IV : Résultats discussion

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus nous permet de conclure que :

-Le comportement en compression de la résine polyester est semi ductile (voir la figure IV.20).Quant en flexion, son comportement est fragile (voir la figure IV.17).

-l'incorporation de PET recyclé dans la résine polyester améliore le comportement du matériau et le rend plus ductile.

-Le vieillissement peut modifier le comportement des matériaux et dégrade irréversiblement leur propriétés mécaniques

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'emploi des matériaux composites dans la construction maritime, devient de plus en plus fréquent. Ces matériaux offrent un gain de masse comparativement avec les matériaux classiques, aciers et alliages d'aluminiums, ainsi que de meilleures performances mécaniques de résistance et de rigidité. Dans les conditions normales d'utilisation ces matériaux résistent et durent dans le temps, mais leur utilisation dans des milieux sévères et agressifs d'humidité et de température font vieillir ces matériaux et les dégradent plutôt que prévue.

Dans le travail que nous avons mené, Nous nous intéressons à l'étude du comportement de la résine polyester seule et du composite (polyester/PET recyclé) élaboré par moulage au contact sous l'effet du vieillissement thermique à 60 °C et hygrothermique dans plusieurs milieux (l'eau de mer, l'eau distillée et l'eau de javel), et en axant sur l'influence du temps de vieillissement sur les caractéristiques d'usage du matériau. Une étude comparative des caractéristiques mécaniques est menée de l'état non vieilli et vieilli afin d'évaluer le comportement de nos matériaux. Par la suite, une analyse globale de l'ensemble des résultats expérimentaux relevés est effectuée, ce qui nous permettra de conclure :

L'analyse du vieillissement par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier IFTR, nous permet de déceler une variation dans le spectre IR des échantillons immergés dans différents milieux de vieillissement. Cette variation consiste surtout en la quantité d'énergie transmise par les échantillons, notons que la transmittance de la résine seule est plus grande que celle du matériau composite. Certains pics d'absorption ne figurent pas dans le spectre d'absorption IR des éprouvettes vieilles dans l'eau de javel, ce milieu très agressif a détruit certaines liaisons notamment celles correspondant à la fonction ester, pic de nombre d'onde $\lambda^{-1} = 1731 \text{ Cm}^{-1}$.

La diffusion de solvant (eau distillée, eau de mer, eau de javel...) dans le matériau (matrice polyester renforcée par des fibres de PET recyclé) est analysée expérimentalement par détermination des cinétiques d'absorption au cours du vieillissement dans l'étuve à 60°C, même si le phénomène d'absorption est réversible, mais les propriétés mécanique et états de surface du composite, sont altérés irréversiblement. La vitesse d'absorption de l'eau distillée est plus grande que celle de l'eau de mer et de l'eau de javel, mais les dégâts causés par l'eau de javel sont beaucoup plus importants.

Conclusion générale

La surface des échantillons vieilliss dans l'eau de mer et dans l'eau distillée ne varie pas trop avec le vieillissement, pour les échantillons de résine vieilliss à l'air sec dans l'étuve une porosité est apparue sur les échantillons dès 48h de vieillissement. Les échantillons vieilliss dans l'eau de javel se sont dégradés, la surface grattée par l'eau de javel est observée dès 24h de vieillissement, plus le temps augmente, plus la surface se détériore et des morceaux de masses se détachent de la masse de l'échantillon.

Les résultats obtenus des essais de caractérisation mécanique révèlent que les caractéristiques (contrainte, déformation, module,) sont susceptibles d'être affectées et modifiées par plusieurs paramètres (résine, fibre, vieillissement hygrothermique) et cela peut réduire la durée de vie de notre composite. La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus montre que la résine polyester se comporte mieux en compression qu'en flexion. Nous avons constaté aussi, que l'incorporation de PET recyclé dans la résine polyester améliore le comportement du matériau et les propriétés mécaniques.

La diminution de différentes propriétés mécaniques en fonction du temps dans des environnements agressifs (l'eau distillée l'eau saline, l'eau javel) montre que le vieillissement hygrothermique avec le temps peut modifier et dégrade irréversiblement le comportement mécanique du matériau. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que dans certains cas, la température amélioration des propriétés du matériau et l'eau de mer est le milieu le plus agressif.

Ce travail a montré que le domaine étudié est très vaste et qu'il peut être abordé de plusieurs manières. Afin de concentrer les efforts sur quelques aspects, il était nécessaire de limiter l'étendue de l'étude. Les diverses observations au cours de cette recherche nous permettent d'ouvrir beaucoup de perspectives :

- Etudier l'influence de taux de fibres PET recyclé sur la réponse statique du composite.
- La variation des caractérisations mécaniques en fonction de taux d'absorption.
- La caractérisation mécanique en flexion dans différents milieux couplée avec différentes températures.
- Etudier l'influence de la variation de la température de maintien.
- Faire durer ces vieillissements pendant des durées de temps beaucoup plus grandes.

Conclusion générale

- Analyser les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques se déroulant à l'échelle structurale (MEB), pour mieux cerner la dégradation de notre matériau composite durant le vieillissement.
- Proposer des solutions à la dégradation subit par le matériau composite durant ces différents vieillissements.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kjherbouche Laaziz. Mémoire de Magister, Introduction aux modélisations et aux méthodes de calcul des matériaux composites, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.
- [2] Jean Marie Berthelot. Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures, 4^{ème} Edition. Lavoisier 2005.
- [3] Rouam Kamilia. Mémoire de Magister. Elaboration, caractérisation mécanique et hydrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2014.
- [4] Les grandes familles de matériaux composites, Lionel GENDRE, ENS Université Paris –Saclay, édité le 04/05/2011
- [5] Dr Errouane Lahouaria. Construction des Navires, Septembre 2016.
- [6] A.Regazzi.Contribution à l'étude de vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin, Thèse de doctorat, Ecole national supérieure des mines de Paris spécialité Sciences et génie des matériaux, 2013.
- [7] G.Siqueira ,J.Bras. A. Dufresne,Cellulosic Bionanocomposites : A Review of Preparation, Properties and Applications, Polymers, vol. 2, 2010, p. 728-765, 2010.
- [8] B.Mortaigne. Vieillissement des composites – Évolution des propriétés et Modélisation. Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [9] H.Rabii. Etude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2016.
- [10] J. Mercier. Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [11] H. ZIMMERMANN, Degradation and Stabilisation of polyesters, Developments in Polymer Degradation – 5, N. Grassie. Applied Science, London, pp. 79-119, (1979).

- [12] H. ZIMMERMAN et N.T. KIM. « Investigation on thermal and hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate) ». Polymer Engineering Science, 1980, Vol. 20, P. 680-683.
- [13] I. C. MC NEILL et M. BOUNEKHEL. « Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1- poly (alkylene terephthalate) ». Polymer Degradation and Stability, 1991, Vol. 34, P. 187-204.
- [14] L.Soccalingame. Etude des scenarios de fin de vie des biocomposites Vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier2 ,2014.
- [15] R.Kueny. Biocomposites : composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [16] R.Audrey. Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2015.
- [17] M.Isselemou. Application des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2013.
- [18] Ph. Castaing. Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : Délaminage d'origine osmotique, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulous, 1992.
- [19] J. Gutierrez, F. Le Lay, P. Hoarau. Etude du vieillissement de composites verre résine en milieu marin. La construction navale en composites. INFREMER, Actes de colloques n°15, communication n°33, Paris, décembre 1992.
- [20] P. Zinck. De la caractérisation micromécanique du vieillissement hygrothermique des interfaces poly époxyde-fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel, Relations entre les échelles Micro et Macro, Thèse de doctorat, Lyon, 1999.
- [21] Y.J. Weitsman. Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate. Journal of applied mechanics, 1977.
- [22] JN. Dewas. Le modèle de Langmuir appliqué à la diffusion d'eau dans les matériaux composites type Carbone-Epoxy. Suresnes, 1982.

- [23] B. Dewimille. Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde. Thèse ENSMP, Juillet 1981.
- [24] A. Chateauminois. Effects of hydrothermal on the durability on glass/epoxy composites. Proceeding of the 9th International conference on composite materials (ICCM9), Madrid, 1993.
- [25] P. Bonniau. Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites a matrice organique. Thèse doctorat, Mars 1983.
- [26] C.H. Shen, G.S. Springer. Moisture absorption and desorption of composite materials, Environmental effects on composites materials, ed G.S Springer, Technomic 1981.
- [27] B. GANTILLON et R. SPITZ ; Mckenna, T.F Macromol. Mater.Eng, 289-88, (2004).
- [28] E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA et Z. BASHIR; Handbook of thermoplastic polyesters. Volume 1: Homopolymers and copolymers, Edité par Stoyko FAKIROV, WILEYVCH, Allemagne, 753 p, (2002).
- [29] M. BORDIVAL. « Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection- soufflage ». Thèse de doctorat. Paris: Ecole Doctorale 364: Sciences Fondamentales et Appliquées. 2009, 196 p.
- [30] E. DELOYE. « Effet de l'architecture de chène sur le comportement en injectionsoufflage de co-polyesters PET ». Thèse de Doctorat. Paris : Ecole des Mines de Paris.2006, 124 p
- [31] S. A. JABARIN. « Crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) isothermal crystallization from the melt ». Journal of Applied Polymer Science, 1987, Vol. 34, P. 85-96.,
- [32] A. E. LANGROUDI. « Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse ». Thèse de Doctorat. Lyon : Ecole doctorale : Matériaux de Lyon. 1999, 201 p.
- [33] A. PAWLAK et al. « Characterization of scrap poly (ethylene terephthalate) ». European Polymer Journal, 2000, Vol. 36, P. 1875-1884.

[34] J.P.QUENTIN, PET ou polyéthylènetéréphtalate. Techniques de l'Ingénieur, J6488, (2004).

[35] Etude du vieillissement des produits textiles de type sangles, élingues et cordes toronnées. Rapport de l'IFTH (2004), 64 pp

[36] G. LI, S.L. YANG, J.M. JIANG et C.X. WU, Polymer, 46, 11142-11148,(2005)

[37] U. KÖNCKE, G. ZACHMANN et F.J. BALTA-CALLEJA, Macromolecules, 29, 6019-6022, (1996).

[38] Daubeny R.P., Caubeny R.P., Bunn C.W., et Brown C.J., "the crystal structure pet" proc. Roy. Soc.Lon.Vol. a 226, P.531-542. (1954)

[39] A. J. MULLER et al. « The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) from beverage bottles ». Polymer Engineering and Science, 1987, Vol. 27, P. 796-803

[40] J. C. RIFFIN. « Evaluation of PET and recycled PET as replacements for a PETG packaging tray ». Journal of Plastic Film and Sheeting, 1996, Vol. 12, p.139-148.

[41] ECOEMBALLAGES. « Etude des perspectives d'évolution du tri par couleur du verre d'emballage en France ». [en ligne]. Disponible sur: < www.ecoemballages.fr >. (Consulté le : 05 /09/2013).

[42] ADEME. « Recyclage chimique des matières plastiques.» [en ligne]. Disponible sur : (Consulté le : 20/11/2010).

[43] AMCORE PET Packaging. « Technologies dans le monde de l'environnement ». [en ligne]. Disponible sur : (Consulté le : 20/09/2010).

[44] B. SWOBODA. « Amélioration du comportement au feu de poly (éthylène téréphtalate) et d'alliages poly (éthylène téréphtalate) / polycarbonate recyclés ». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc. 2007, 279 p.

[45] K. L. NAIT-ALI. « Le PET recyclé en emballage Alimentaires : approche expérimentale et modélisation ». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc. 2008, 220 p.

[46] AFSSA. « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson ». [En ligne]. Disponible sur : (Consulté le : 20/10 /2012).

[47] Comité technique de recyclage des emballages plastiques ; Concevoir une bouteille ou un flacon, (2004).

[48] M. PACI, F.P. LA MANTIA, « Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate », in Polymer Degradation and Stability, volume 63, 1999, pp. 11-14.

[49] J. SCHEIRS, Polymer Recycling: Science, Technology and Application, Ed. John WILEY & SONS (WILEY series in Polymer Science), 1998, England, chapitre 4, pp. 120-182.

[50] L.A. UTRACKI et M.R.KAMAL ; Polym. Eng. Sci., 22, 96, (1982).

[51] M. Le Baillif et K.Oksman; The influence of the extrusion process on bleached pulp fiber and its composites. Proc. Progress in Wood & Biofibre Plastic Composites conference, Toronto, ON, Canada, (2006).

[53] K. Kato, V.N. Vasilets, M.N. Fursa, M. Meguro, Y. Ikada, K. Nakamae, « Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation », Journal of Polymer Science, Vol. 37, 1999, pp. 357 - 361.

[54] X.C. Hu, H.H. Yang, « Polyamide and polyester fibers », In: Comprehensive Composite Materials, Ed. A. Kelly, Amsterdam, Vol. 1, 2000, pages multiples.

[55] P. JACQUINET, Utilisation de matériaux composites,Ed. HERMES.

[56] J.M. BERTHELOT, Comportement mécanique et analyse des structures de matériaux composites, Ed. Masson Paris.1992.