République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

 $\circ \odot \bigcirc \odot \circ$ 



Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou Faculté de Génie de la Construction. Département de Génie Mécanique.

### MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue d'obtention du diplôme Master

Académique en génie mécanique option construction

# Thème

**Evolution du comportement rhéologique** 

des polymères en présence d'un durcisseur

Elaboré par :

• M<sup>r</sup> BACHA Nabil

Encadré par :

• M<sup>r</sup>. SALHI Ahmed.

**Promotion 2013** 

 $\sim$ 

### Remerciements

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

J'exprime toutes mes profondes reconnaissances à mon encadreur Mr SALHI pour le temps consacré à m'écouter, m'orienter et me corriger tout au long de mon projet.

Je tiens aussi à remercier monsieur BOURAS R. pour son aide et ces précieuses conseilles et orientations.

Je souhaite exprimé mes profondes gratitudes à tous les enseignants qui m'ont formé dés la 1<sup>ere</sup> année jusqu'à la 5<sup>eme</sup> à L'UMMTO.

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

En fin je remercie tous ceux qui ont contribué de loin ou de prés à la réalisation de ce modeste travail.

### Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parents

A mes frères et sœurs

A touts la famille

A mes amis

I abic us maticies	Tał	ole	des	mati	ères
--------------------	-----	-----	-----	------	------

Introduction	1
Chapitre 1: Généralité sur la rhéologie et la rhéomètrie	
1.1. Définition de la rhéologie	2
1.2. Définition d'un mouvement de cisaillement laminaire	2
1.3. Limite du régime laminaire, nombre de REYNOLDS	4
1.4. Fluide Newtonien et fluide non Newtonien	4
1.4.1. Le fluide rhéofluidifiant	4
1.4.2.Fluide rhéoépaississant	5
1.5. Modèles rhéologiques	5
1.5.1. Modèles sans contrainte seuil	6
1.5.2. Modèles avec contrainte seuil	7
1.6. Elasticité instantanée et retardée : origine microscopiques	8
1.7. Cisaillement oscillatoire	. 11
1.7.1. Modèle de Maxwell	. 12
1.7.2. Modèle de Kelvin-Voigt	. 15
1.8. Fluage et recouvrance	. 16
1.9. La rhéomètrie	. 19
1.9.1. Introduction	. 19
1.9.2. Rhéomètre plan	. 19
1.9.3. Rhéomètre de Couette	. 20
1.9.4. Rhéomètre cône-plan	. 21
1.9.5. Rhéomètre plan-plan	. 22

#### Chapitre 2: Polymères et résine polyester

2.1. Introduction	. 23
2.2. Monomères	. 23
2.3. Degré de polymérisation	. 23
2.4. Concentration critique	. 23
2.5. Définition et structure d'une résine polyester insaturée	. 26
2.6. Synthèse et structure chimique du polyester insaturé :Le pré polymère polyester	. 27
2.7. Mécanisme de réticulation des résines polyester insaturée	. 28
2.7.1. Réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines polyesters insaturées	. 28
2.7.2. Formation de microgels au cours de la réticulation des résines polyester insaturée	. 30
2.8. Mécanisme de gélification des résines polyester	. 30
2.8.2. Formation de microgels	. 31
2.8.3. Macrogélification	. 31
2.8.4. Vitrification des résines polyesters insaturées	. 32
2.9. Utilisation des résines polyester	. 32
2.10. Les principales technologies de mise en œuvre	. 33
2.10.1. Moulage au contact	. 33
2.10.2. Moulage par projection simultanée	. 33
2.10.3. Moulage sous vide	. 33
2.10.4. Moulage par injection basse pression de résine	. 34
2.10.5. Moulage par injection de compound	. 34

2.10.6. Moulage par compression de mat preimprégné	35
2.11. Résine polyester étudiée	36
2.12. Le durcisseur PMEC	36
2.13. Avantage et inconvénient des résines polyesters	36

#### Chapitre3 : Résultats, interprétation et discussion

3.1. Introduction	
3.2. Mode expérimentale	
3.2.1. Outils et appareillages	
3.2.2.Expérimentation	
3.2.3. Préparation des echantillons	
3.3. Matériel et conditions opératoires	39
3.4. Etude rhéologique en cisaillement permanent	39
3.5. Présentation des courbes d'écoulements des matières de base	39
3.5.1. Le durcisseur	39
3.5.2. La résine seule	41
3.6. Présentation des rhéogrammes des mélanges	
3.6.1. Mélange Résine avec 5% de Durcisseur	
3.6.2. Résine avec 10% de durcisseur	
3.6.3. Résine avec 15% de durcisseur	
3.6.4. Résine à 20% de durcisseur	
3.7. Courbes d'écoulements des mélanges à différents taux de durcisseur	
3.8. Essai oscillatoire	
3.9. Rhéogrammes des fluides de base	
3.9.1. Durcisseur seul	
3.9.2. Résine seule	
3.10. Rhéogrammes des mélanges résine et durcisseur	49
3.10.1. Résine avec une concentration de 5% de durcisseur	49
3.10.2. Résine avec une concentration 10 % de durcisseur	49
3.10.3. Résine avec une concentration de 15 % de durcisseur	50
3.10.4. Résine avec une concentration de 20% de durcisseur	50
3.11.les rhéogrammes des essais oscillatoire assemblées	51
3.11.1. Les rhéogrammes de G'	
3.11.2Les rhéogrammes de G "	51
3.12. Conclusion	52
Conclusion générale	53

#### Liste des figures

Figure 1.1 : Mouvement de cisaillement entre deux surfaces	3
Figure 1.2 : Rhéogramme d'un corps fluidifiant	5
Figure 1.3 : Rhéogramme d'un matériau rhéoépaississant	5
Figure 1.4 : Lois de comportement rhéologique usuelles	8
Figure 1.5 : Déformation d'un élément de surface	9
Figure 1.6 : Modèle de Maxwell	12
Figure 1.7 : Comportement du fluide de Maxwell en cisaillement harmonique	13
Figure 1.8 : Les différentes régions du spectre viscoélastique des fluides non-Newtoniens	14
Figure1.9 : Modèle de solide viscoélastique de Kelvin-Voigt	15
Figure 1.10 : G' et G" aux basses et hautes fréquences, représentés par les modèles de Maxwell et	
Kelvin-Voigt, d'après Howard A. Barnes	16
Figure 1.11: Comportement en fluage et recouvrance des matériaux	17
Figure 1.12 : rhéomètre de couette	20
Figure 1.13 : rhéomètre cône-plan	21
Figure 1.14 : schema rhéomètre plan-plan	22
Figure 2.1: Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c*),	
séparant les domaines diluées ( $c < c^*$ ) et semi-dilués ( $c > c^*$ )	24
Figure 2.2. Les états d'une solution de polymère en fonction de la masse molaire et	
de la concentration	26
Figure 2.3 : réaction de formation de la résine pré polymère UP	27
Figure 2.4. Mécanisme de polymérisation d'une résine UP	29
Figure 2.5: Représentation simplifiée de la formation d'un microgel au cours de	
la polymérisation d'une résine polyester insaturé	
Figure 2.6 : mécanisme de gélification des résines polyester	31
Figure 2.7: procédé de moulage au contact	
Figure 2.8: Procédé Moulage par projection simultanée	
Figure 2.9: Procédé de moulage sous vide	35
Figure 2.10: procédé de moulage SMC	36
Figure 3.1. Module Plan-plan utilisé lors de l'expérimentation	39
Figure 3.2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement assoc	iée
au durcisseur	40
Figure3.3: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C	40
Figure 3.4: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement assoc a la résine	;iée 41
Figure 3.5: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C	41
Figure 3 6: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement assoc	iée
a la résine avec 5% du durcisseur	42
Figure 3.7: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C	42
Figure 3.8: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement assoc	<i>42</i> Née
a la résine avec 10% du durcisseur	43
Figure 3 9: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C	43
Figure 3.0: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement asso	
a la régine avec 15% du dureisseur	
Eigure 2 11: Evolution de la viscosité en fonction de du teux de significament à température de 25%	<del>44</del> 7 //
Figure 3.11. Evolution de la controinte de cigaillement en fonction de du taux de cisaillement de cisaillement con	- 44 Naián
rigures.12. Evolution de la contrainte de cisamement en fonction de du taux de cisamement asso	
a la resine avec 20% du durcisseur	43
Figure 3.13: Evolution de la viscosite en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C	5 45
Figure 3.14: Evolution de la contrainte de cisaillement des mélanges en fonction de la	
concentration	46

Figure3.15: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associ	ée
aux mélanges	46
Figure 3.16: Evolution de la viscosité des mélanges en fonction de du taux de cisaillement à	
température de 25°C de mélanges	47
Figure 3.17: Evolution des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence	48
Figure 3.18: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine seule en fonction de la	
fréquence	48
Figure 3.19: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 5% de durcisseur et	n
fonction de la fréquence	49
Figure 3.20: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 10% de durcisseur	en
fonction de la fréquence	49
Figure 3.21: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 15% de durcisseur	en
fonction de la fréquence	50
Figure 3.22: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 20% de durcisseur	en
fonction de la fréquence	50
Figure 3.23: Evolution de module de conservation des mélanges et de durcisseur en fonction de la	
fréquence	51
Figure 3.24: Evolution de module de perte des mélanges en fonction de la concentration de	
durcisseur	51
Figure 2.25: Evolution de module de norte des mélonges en fonction de la fréquer es	50
Figure 5.25. Evolution de module de perte des melanges en fonction de la frequence	52

#### Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Avantages et en convenions de résine polyester	37
Tableau 3.1: les concertations des échantillons étudiés	38
Tableau3.2: principaux paramètres de Rheostress 1 Haake	39

- $\gamma$ : Déformation de cisaillement.
- $\dot{\gamma}$ : Vitesse de cisaillement.
- $\tau$ : Contrainte de cisaillement.
- $\tau_c$ : Seuil d'écoulement.
- $\eta$ : Viscosité.
- $\eta^*$ : Viscosité complexe.
- $\eta_0$ : Viscosité à cisaillement nul.
- $\eta_\infty$ : Viscosité à cisaillement infini.
- $\eta_{sp}$ : Viscosité spécifique.
- $\eta_r$ : Viscosité relative.
- G: Module de rigidité.
- *G*<sup>\*</sup>: Module de cisaillement complexe.
- *G*<sup>'</sup>: Module de conservation.
- *G*": Module de perte.
- $\delta$ : Angle de perte.
- J: Complaisance élastique.
- ω, Ω: Vitesse angulaire.
- $t_r$ : Temps de relaxation.
- t: Temps.
- $\psi$ : "Angle" cône/plateau.
- M: Couple, masse molaire.
- DP: Dégrée de polymérisation.
- $\overline{M}$ : Masse molaire moléculaire moyenne.
- *m*: Masse molaire de monomère.
- c\*: Concentration critique.
- $c[\eta]$ : Paramètre de recouvrement.
- $r_I$ : Rapport molaire d'insaturations.
- $T_g$ : Température de gélification.
- A%: Allongement unitaire.
- $\lambda$ : Temps caractéristique de relaxation.
- S: Entropie.
- W: Travail.
- U: Energie interne.

Introduction générale

#### **Introduction générale:**

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

Ainsi, le présent travail a pour objectif de déterminer, d'une part, les propriétés rhéologiques de la résine polyester représentant un polymère largement utilisé dans l'industrie et d'autre part, d'obtenir un ensemble de résultats susceptibles d'être utilisés par les applicateurs.

Il reste entendu que la résine polyester est utilisé avec un durcisseur dont la concentration reste variable en fonction des applications visées. En effet, l'étude portera, à la fois, sur la caractérisation rhéologique des matières de base et des mélanges en faisant varier la concentration du durcisseur.

S'agissant de polymères de la famille des thermodurcissables, lois de comportement de ces matériaux se révèlent complexes en raison de leur caractère complexe et non-Newtonien.

La connaissance du comportement et propriétés rhéologique des polymère; s'avère être très importantes, lors de la mise en forme de ces derniers surtout en ce qui concerne le choix du procédé et les conditions de travail les plus approprié s.

Dans le premier chapitre nous allons voir un aperçu général sur la rhéologie et la rhéomètrie et les différents modèles rhéologiques. Ainsi que les différents travaux effectués sur la rhéologie des polymères

Dans le deuxième chapitre nous nous intéresseront aux polymères; et les théories des solutions. Mais nous allons nous concentrer surtout sur les résines polyesters et leurs mécanismes de réticulation.

En dernier, nous allons discuter et interpréter les résultats obtenues pour les différents mélanges réalisés et donner leurs lois de comportement et principaux paramètres.

1

### **Chapitre 1:**

# Généralité sur la rhéologie et la rhéomètrie

#### 1.1. Définition de la rhéologie:

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

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

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

#### 1.2. Définition d'un mouvement de cisaillement :

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

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

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



Figure 1.1 : Mouvement de cisaillement entre deux surfaces

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

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

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

#### 1.3. Limite du régime laminaire, nombre de REYNOLDS :

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

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

$$R = \frac{\overline{V}.\,l}{v}$$

Où :

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

*l* est une longueur caractéristique de rhéomètre

v est la viscosité cinématique du matériau.

#### 1.4. Fluide Newtonien et fluide non Newtonien :

Pour un fluide Newtonien, la courbe de viscosité est une droite. Ceci sous-tend que la viscosité n'est pas affectée par la variation du gradient de vitesse. Tous les liquides dont le comportement répond à cette caractéristique sont dénommés "Newtoniens". De nombreux autres liquides ne présentent pas ce comportement simple lors de l'écoulement, leurs viscosités, dites "apparentes", dépendent du gradient de vitesse. Ils sont dits "non Newtoniens" et peuvent de diviser en trois catégories : les fluides rhéofluidifiants, rhéoépaississants et plastiques.

#### 1.4.1. Le fluide rhéofluidifiant :

Il est caractérisé par une diminution de la viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente. Les émulsions, les suspensions, les dispersions et les polymères fondus appartiennent généralement à ce groupe. Ces matériaux présentent au repos une structure organisée qui provoque une résistance à l'écoulement. Une autre interprétation moléculaire consiste à envisager une modification de structure de liquide (destruction par rupture de liaison ou défloculation de particules) en fonction de la vitesse de cisaillement. (fig 1.2)



Figure 1.2 : Rhéogramme d'un corps fluidifiant.

#### 1.4.2. Fluide rhéoépaississant :

La viscosité d'un matériau rhéoépaississant s'élève lorsque le gradient de vitesse augmente. C'est le cas des suspensions aqueuses de concentration élevée (fraction volumique supérieure à 0.5). Au repos, chaque particule est entourée d'une mince couche de liquide. Lors du cisaillement, des zones "sèches" dues à l'insuffisance de phase continue apparaissent à la surface des particules et créent des forces de frottements dont l'intensité augmente avec le cisaillement. Il en résulte une augmentation de la viscosité. (fig 1.3).



Figure 1.3 : rhéogramme d'un matériau rhéoépaississant

#### **1.5. Modèles rhéologiques**

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

 $\dot{\gamma}(\tau)$  permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme:  $\dot{\eta}(\gamma) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$  ou  $\eta(\tau) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}(\tau)}$ .

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

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

#### 1.5.1. Modèles sans contrainte seuil

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

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \tag{1.1}$$

Où k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification.

Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Lorsque n < 1(rhéofluidification)  $\eta$  décroît quand  $\dot{\gamma}$  croît. Dans le cas contraire quand, n > 1 (rhéoépaississement),  $\eta$  croît avec  $\dot{\gamma}$ . Pour n = 1, on retrouve le fluide Newtonien.

Modèle de Cross (1965) : Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda, tient compte des limites du comportement rhéologique . Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par η<sub>0</sub> (Pa.s). Auxcisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelé viscosité à cisaillement infini désignée par η<sub>∞</sub> (Pa.s).

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n}$$
 1.2

où  $\lambda$  et n sont des constantes;  $\lambda$  est un temps caractéristique de relaxation.

 $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

#### 1.5.2. Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil ( $\tau_0$ ). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

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

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \tag{1.3}$$

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

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

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_0 + \boldsymbol{\eta}_{pl} \dot{\boldsymbol{\gamma}}$$
 1.4

Ou  $\eta_{pl}$  est la viscosité plastique.

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



Figure 1.4 : Lois de comportement rhéologique usuelles

#### 1.6. Elasticité instantanée et retardée : origine microscopiques :

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

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

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

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

8



**Figure 1.5:** déformation d'un élément de surface Lorsque l'équilibre est atteint nous avons :

$$\gamma = \alpha = \Delta l \tag{1.5}$$

Mais nous savons que :

$$W = \int_0^{\gamma} \tau \delta \gamma = \tau \gamma$$
 1.6

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

$$\Delta U = W + Q$$

Si bien que :

$$W = \tau \gamma = \Delta U - Q \tag{1.7}$$

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

$$Q = T\Delta S$$

On peut donc écrire :

$$\tau \gamma = \Delta U - T \Delta S \tag{1.8}$$

Deux cas particuliers se présentent :

 L'entropie du matériau n'est pas modifiée par la déformation : c'est le cas des matériaux qui possèdent une structure parfaitement organisée. L'application d'une contrainte ne modifié pas l'ordre cristallin et par conséquent l'entropie du système : Il vient d'après la relation 1.8 :

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

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

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

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

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

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

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

L'élasticité est dite retardée ou différée.

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

$$W = -Q = -T\Delta S \tag{1.9}$$

Soit encore :

$$\tau = -T\frac{\Delta S}{\Delta l}$$
 1.10

D'après la relation 1. 9:

Q < 0

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

#### 1.7. Cisaillement oscillatoire

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

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \tag{1.11}$$

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

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \tag{1.12}$$

 $\delta$ étant l'angle de perte.

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

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG''$$
 1.13

On atan  $\delta = \frac{G''}{G'}$ 

G' représente la partie réelle de G\*. C'est le module de conservation et il caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associe a la réponse élastique.

G'', est la partie imaginaire de G\*, c'est le module de perte. Il est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse.

La viscosité complexe  $\eta^*$ est définie par :

$$\tau(t) = \eta^* \dot{\gamma} \operatorname{et} \eta^* = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 i \omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{\gamma_0 i \omega} = \frac{1}{i\omega} G^*$$
 1.14

 $\eta$  \*s'écrit alors d'après les équations (1. 13) et (1. 14) :

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \to \begin{pmatrix} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{pmatrix}$$
1.15

#### 1.7.1. Modèle de Maxwell :

Le modèle de Maxwell représente un fluide viscoélastique et il est schématisé par un ressort idéal de raideur  $G_M$  et un amortisseur idéal de constante  $\eta_M$ montés en série pour simuler le comportement élastique et la viscosité (fig. 1.6). L'amortisseur obéit à la loi de Newton et le ressort à celle de Hooke (eq: 1. 13). C'est-àdire que la contrainte est reliée à la déformation par l'équation :

$$\tau = G_M \gamma \tag{1.16}$$



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

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



$$\dot{\gamma} = \frac{1}{E_M} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau(t)}{\eta_M}$$
 1.17

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

$$\begin{pmatrix} \frac{G'}{G_M} = \frac{\omega^2 t_r^2}{1 + \omega^2 t_r^2} \\ \frac{G''}{G_M} = \frac{\omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2} \end{pmatrix}$$
1.18

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

La figure 1.7 représente G' et G" en fonction de  $\omega$ . [3](comprendre la rhéologie).



Figure 1.7 : Comportement du fluide de Maxwell en cisaillement harmonique

A basses fréquences, le module de perte G'' est largement plus élevé que le module de conservation G'. Dans ce cas, le comportement visqueux est prédominant.

Quand la fréquence augmente, G' tend vers un plateau et G'' décroit rapidement. Le comportement élastique est prédominant.

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

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



log fréquence (Hz)

Figure 1.8 : Les différentes régions du spectre viscoélastique des fluides non-Newtoniens

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

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

Le plateau ou la zone caoutchoutique: dans cette région, le comportement élastique domine. Cette zone est marquée par un plateau de G', avec une légère augmentation avec la fréquence. Le module de perte G'' est toujours inférieur à G' et le rapport entre les deux modules G'/G'' peut atteindre 15. G'' peut avoir un minimum et on peut tracer une courbe approximative telle que:

$$G'' \approx \frac{\pi \times G}{2} \frac{d ln G}{d ln \omega}$$
 1.19

Le terme « $\frac{dlnG'}{dln\omega}$ » représente la pente locale de la courbe G' ( $\omega$ ) en coordonnées logarithmiques.

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

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

#### 1.7.2. Modèle de Kelvin-Voigt :

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

$$\tau = \tau_{elast} + \tau_{visa} = G\varepsilon + \eta \dot{\gamma}$$
 1.20

Où G est un module de cisaillement,  $\epsilon$  est la déformation et  $\eta$  la viscosité.

Le modèle de Kelvin-Voigt est constitué d'un ressort de raideur  $G_K$  et d'un amortisseur de constante  $\eta_K$  montés en parallèle. Les déformations sont celles des éléments eux-mêmes (fig. 1.9).  $\tau$ 



Figure1.9 : Modèle de solide viscoélastique de Kelvin-

Le comportement des systèmes réels peut être schématisé à l'aide de deux modèles : le modèle de Maxwell aux basses fréquences et le modèle de Kelvin-Voigt aux fréquences plus élevées (fig. 1.10). Dans les deux cas, on obtient le croisement entre le module élastique et le module visqueux. Le temps de relaxation s'écrit $t_r =$ 

 $\frac{\eta}{G}$  pour les deux modèles. Dans la zone intermédiaire, le comportement élastique prédomine et G' présente un plateau, alors que G'' présente un minimum.



Figure 1.10 : G' et G" aux basses et hautes fréquences, représentés par les modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt, d'après Howard A. Barnes [3]

#### **1.8.** Fluage et recouvrance

L'essai de fluage consiste à appliquer un échelon de contrainte d'amplitude  $\tau_0$ au matériau. La déformation qui en résulte, fonction du temps(t), est reliée a la contrainte par la complaisance de fluage, notée I(t) par la relation suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$
 1.21

La déformation du matériau qui s'opère après la suppression de la contrainte correspond à la recouvrance.

La complaisance a la dimension inverse de celle de la contrainte (Pa -1).

Pour le solide de Kelvin-Voigt, la fonction fluage s'exprime de la manière suivante:

$$J = \frac{1}{G_K} \left[ 1 - exp\left(\frac{-tG_K}{\mu_K}\right) \right] = J \left[ 1 - exp\left(\frac{-t}{t_r}\right) \right]$$
 1.22

 $J = \frac{1}{G_K}$ , est la complaisance élastique et tr est le temps de retard.

Pour le liquide de Maxwell, la fonction de fluage est :

$$J(t) = \frac{1}{G_M} + \frac{t}{\eta_M} = J_0 + \frac{t}{\eta_M}$$
 1.23

A des temps longs, le comportement est celui d'un fluide purement visqueux(Newtonien) qui s'écoule. Lorsqu'une contrainte constante est appliquée à ce fluide, la déformation croit linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment (fig. 1.11.b). Si la contrainte est ramenée à 0, la déformation demeure constante et égale a la valeur qu'elle possédait a l'instant t1. La déformation est donc irrécupérable.

Dans le cas d'un solide parfaitement élastique, la déformation est proportionnelle a la contrainte. Si celle-ci est supprimée, la déformation redevient instantanément nulle. On dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable (fig. 1.11.a).

Un matériau macromoléculaire présente des propriétés mécaniques situées entre ces deux cas idéaux. La figure 1.c présente un cas type de comportement viscoélastique. La modélisation de la viscoélasticité est basée sur l'association des deux modèles précédents



Figure 1.11: Comportement en fluage et recouvrance des matériaux

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

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

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

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

$$J = J + \frac{t}{\eta_M} + \sum_{i=1}^n J_i \left[ 1 - exp\left(\frac{-t}{t_{ri}}\right) \right]$$
 1.24

Avec  $t_{ri} = \eta_i J_i$ , est le temps de retard de l'nième solide de Kelvin-Voigt et n est le nombre des solides de Kelvin-Voigt. [5]

#### 1.9. La rhéomètrie :

#### 1.9.1. Introduction:

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

Les rhéomètres rotatifs sont classés en deux familles :

- rhéomètres à déformation imposée
- rhéomètres à contrainte imposée

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

#### 1.9.2. Rhéomètre plan :

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

Les autres écoulements viscométriques sont issus de l'écoulement de cisaillement simple et sont des généralisations pratiques de celui-ci.

#### 1.9.3. Rhéomètre de Couette :

Dans le rhéomètre de Couette, le liquide est placé dans l'entrefer de deux cylindres coaxiaux de rayons R1 et R2 avec R1 < R2 et de hauteur h tournant avec des vitesses angulaires respectives 1 et 2 (figure 1.12). En pratique, un des cylindres est fixe et l'autre tourne. C'est souvent le cylindre intérieur qui tourne. On peut soit imposer cette vitesse angulaire et mesurer le moment M du couple à appliquer pour qu'elle soit maintenue, soit appliquer un couple donné et mesurer la vitesse angulaire prise par le cylindre mobile.

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



Figure 1.12 : rhéomètre de couette.

La contrainte sera donnée par :

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi r^2 h} \tag{1.25}$$

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

$$\dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr}$$
 1.26

#### 1.9.4. Rhéomètre cône-plan:

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

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \tag{1.27}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\psi}$$
 1.28

La viscosité est donnée par :

$$\eta = \frac{3M\psi}{2\pi R^3 \Omega}$$
 1.29



Figure 1.13 : Rhéomètre cône-plan.

#### 1.9.5. Rhéomètre plan-plan :

#### Déformation et contrainte de cisaillement d'un matériau dans un rhéomètre planplan :

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

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial \omega}{\partial z} \tag{1.30}$$



Figure 1.13 : Schema rhéomètre plan-plan

Si l'on écrit l'équation de la dynamique, relativement a l'élément de volume compris en r et r+dz, z et z+dz, on obtient, on négligent les forces d'inertie : [2]

 $\tau(r,z+dz)=\tau(r,z).$ 

Soit encore :

$$\frac{\partial \tau}{\partial z} = 0.$$

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

$$\dot{\gamma}(r,t) = r \frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{r}{L} \omega_0(t)$$
1.31

### Chapitre 2:

### **Polymères et résines polyesters**

#### **2.1. Introduction:**

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

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

#### 2.2. Monomères

Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.

#### 2.3. Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) représente le nombre moyen de monomères dans les macromolécules d'un polymère. Il peut être calculé par le rapport de la masse moléculaire  $\overline{M}$  moyenne d'une macromolécule du polymère considéré, à la masse moléculaire *m* du monomère correspondant:

$$DP = \frac{\overline{M}}{m}$$
 2.1

Ce résultat ne peut être déterminé que statistiquement, car dans un polymère, il existe toute une distribution de tailles de chaînes macromoléculaires, fonction des conditions de polymérisation (pression, température, concentrations en monomères...). *DP* atteint couramment 102 à 104. Sa valeur a une grande influence sur les propriétés du polymère considéré : un *DP* élevé conduit à un matériau globalement plus rigide et plus résistant mécaniquement. [6]

#### 2.4. Concentration critique:

Les interactions entre les chaines, définissent les notions d'enchevêtrement et de régime de dilution. Dans le cas d'un polymère en solution, lorsqu'on augmente sa concentration dans le solvant, les interactions de volume exclu entrainent une répulsion des chaines. Ces chaines se rapprochent progressivement jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement, notée c\*. Cette concentration est appelée "concentration de recouvrement géométrique", elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilue, et dilue . Dans le régime semi-dilue, les chaines peuvent se toucher et s'enchevêtrer pour former un réseau transitoire. Le régime semi-dilue peut se diviser en deux sous régimes : "non enchevêtré" et "enchevêtré" .

Lorsque la concentration en polymère c est inferieure a la concentration critique ou de recouvrement géométriques ( $c < c^*$ ), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaines polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (fig. 2.1).

Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entres eux. Ces deux cas d'interaction sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps [15]. Ils se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associes a un autre type de polysaccharides .

Dans le cas ou la concentration du polymère est supérieure a la concentration critique ( $c > c^*$ ) (fig. 2.1). Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes.



Figure 2.1: Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement  $(c^*)$ , séparant les domaines diluées  $(c < c^*)$  et semi-dilués  $(c > c^*)$ 

Pour un système polymère – solvant donne, la concentration critique c\* caractérise un changement de régime. Cette concentration peut être déterminée expérimentalement par l'étude de la variation de la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$ , a faible taux de cisaillement, en fonction de la concentration de polymère:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1 \tag{2.2}$$

Ou  $\eta_0$  est la viscosité a cisaillement nul,  $\eta_{sol}$  est la viscosité du solvant et  $\eta_r$  est la viscosité relative (sans dimension). Un paramètre, indépendamment de la qualité du solvant, a été propose pour décrire le changement de régime hydrodynamique. Il s'agit du produit c[ $\eta$ ], sans dimension, appelé "paramètre de recouvrement" ou [ $\eta$ ] est la viscosite intrinsèque définie par :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$$
 2.3

En pratique, la concentration critique de recouvrement est définie par une relation du type :  $c^*[\eta] = constante$ .

On a :

$$c^*[\eta] \approx 1$$
 2.4

D'après Bouldin et al. (1988), on peut présenter les différents états de solutions de polymère, en fonction de la masse molaire et de la concentration, les auteurs ont reparti les solutions polymères en cinq états possibles (fig. 2.2) :

- solution diluée,
- solution semi-diluée non enchevêtrée,
- solution semi diluée enchevêtrée,
- solution concentrée,
- solution concentrée formant un réseau 3D. [7]



Figure 2.2 : Les états d'une solution de polymère en fonction de la masse molaire et de la concentration

Notre travail consiste à étudier le comportement rhéologique d'une résine polyester en présence d'un durcisseur.

Dans ce qui suit nous allons avoir un petit aperçu sur les résines polyester insaturées.

#### 2.5. Définition et structure d'une résine polyester insaturée :

Les résines polyester insaturé sont constituées d'un pré polymère polyester insaturé dissous dans un solvant réactif, le styrène. Le polyester insaturé est l'agent réticulant. Le nombre d'instaurations vinyliques par molécule de polyester varie en fonction de la composition et de la masse molaire de ce dernier, l'ordre de grandeur étant d'une dizaine d'instaurations. Le styrène procure à la résine une réactivité élevée (cinétique de polymérisation rapide en cas de décomposition rapide de l'amorceur), ainsi qu'une fluidité suffisante pour permettre son écoulement à température ambiante .

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

La composition du polyester insaturé joue un rôle important sur les propriétés de la matrice polyester insaturée renforcé mais le taux de styrène est également essentiel. Le rapport molaire d'insaturations ( $r_I$ ) d'une résine polyester insaturée correspond au rapport entre le nombre de fonctions vinyle du styrène et le nombre de fonctions vinyle du polyester :

$$r_{I} = \frac{C = C \ styrene}{C = C \ polyester \ insature}$$
2.5

Le rapport molaire d'insaturations est indicateur de la densité de réticulation du réseau polyester. Le polyester étant l'agent réticulant, plus  $r_I$  est faible, plus la densité de réticulation du réseau est élevée.

#### 2.6. Synthèse et structure chimique du polyester insaturé :

Le pré polymère polyester insaturé est synthétisé par polycondensation en masse à température élevée d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs diacides ou anhydrides d'acide. L'anhydride maléique étant couramment utilisé, l'exemple de la réaction d'un glycol sur ce dernier est fourni en (Figure 2.3). Cette réaction de poly estérification peut être décomposée en deux étapes : la formation d'un mono ester par addition du glycol sur l'anhydride et la polycondensation du mono ester . La vapeur d'eau produite est évacuée du milieu réactionnel, afin de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la polycondensation .

Cependant, la structure chimique du pré polymère polyester insaturé, présentée de façon simplifiée en (Figure 2.3), est en réalité relativement complexe en raison de nombreuses réactions secondaires. Des réactions d'isomérisation, d'Ordelt, de transestérification et de déshydratation du glycol ont été rapportées . La réaction d'isomérisation a lieu au cours de la réaction de formation du mono ester. Cette réaction secondaire est très importante car le groupe fumarate formé (isomère trans) est beaucoup plus réactif que le groupe maléate (isomère cis) au cours de la réticulation de la résine .

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



Figure 2.3 : réaction de formation de la résine pré polymère UP

#### 2.7. Mécanisme de réticulation des résines polyester insaturée :

Les réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines polyesters insaturées sont décrites après avoir discuté du système d'amorçage. On s'intéresse également à l'évolution de la morphologie du système réactif jusqu'au point de gel. La vitrification, le taux de conversion après polymérisation de la résine, ainsi que les hétérogénéités du réseau polyester obtenu sont finalement discutés.

## 2.7.1. Réactions mises en jeu au cours de la réticulation des résines polyesters insaturées :

Les résines polyesters insaturées polymérisent en masse par copolymérisation radicalaire des groupes fumarate (et maléate) du polyester avec le styrène. La Figure 2.4 représente les différentes réactions radicalaires possibles d'une chaîne en croissance, la liaison formée pouvant être de type polyester-polyester, polyester-styrène, styrènepolyester ou encore styrène-styrène. Le centre actif d'une chaîne en croissance peut réagir par réaction intermoléculaire avec un des précurseurs du réseau styrène ou polyester (1), ou avec une autre chaîne en croissance (ou désactivée par terminaison) (2). Mais il peut également réagir sur une double liaison pendante de sa propre molécule par réaction intramoléculaire dite de cyclisation (3,4).



seconde chaîne en croissance

Figure 2.4. Mécanisme de polymérisation d'une résine UP

Le styrène, en tant qu'allongeur de chaîne, forme des ponts de masses molaires variables (en fonction du nombre de motifs styrène impliqués) entre les motifs polyester. Les réactions polyesterpolyester intramoléculaires et intermoléculaires peuvent engendrer des mailles entièrement constituées de polyester.

Dans le cas d'une résine polyester insaturée, aux faibles taux de styrène  $(r_I \approx 1)$  le taux de conversion du polyester est similaire à celui du styrène tout au long de la polymérisation, alors qu'aux taux de styrène supérieurs  $(r_I > 2)$  les insaturations du polyester sont plus consommées que celles du styrène en début de réaction et inversement en fin de réaction.

# 2.7.2. Formation de microgels au cours de la réticulation des résines polyester insaturée:

La copolymérisation polyester insaturé/ Styrene étudiée précédemment conduit à faible taux de conversion (<a5%) à la formation locale de domaines microscopiques réticulés gonflés de polyester et de styrène, appelés microgels. Leur mécanisme de formation est représenté de façon simplifiée en Figure 2.5.

La fonctionnalité moyenne de la résine étant strictement supérieure à 2, une réticulation a lieu. Or, une polymérisation radicalaire classique étant caractérisée par une vitesse d'amorçage faible devant la vitesse de polymérisation, les microgels sont formés localement dans le milieu et sont donc bien individualisables. Ce type de réticulation contraste avec une polymérisation par étapes qui est beaucoup plus homogène (réticulation d'une résine époxyde par exemple).

Les microgels formés au cours de la polymérisation des résines polyester insaturées sont définis par Yang comme des chaînes primaires de polymérisation (chaque radical est à l'origine d'un microgel), les réactions intermoléculaires entre chaînes en croissance étant peu probables au début de la polymérisation. Les microgels sont des domaines fortement réticulés en raison de la présence de nombreuses réactions de cyclisation qui ne participent pas à l'élaboration du macroréseau.



\_\_\_\_ polyester insaturé

Figure 2.5: Représentation simplifiée de la formation d'un microgel au cours de la polymérisation d'une résine polyester insaturé

#### 2.8. Mécanisme de gélification des résines polyester :

Un mécanisme de gélification des résines polyester, proposé par Yang et repris par Pascault, est présenté en Figure 2.6.

L'évolution de la viscosité jusqu'au point de gel est corrélée à l'évolution morphologique du système réactif. La gélification des résines polyester insaturées est décomposée en quatre étapes : l'induction, la formation des microgels, la transition et la macrogélification.



Figure 2.6 : mécanisme de gélification des résines polyester

#### 2.8.1. Induction:

Les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur sont consommés par l'inhibiteur contenu dans la résine (une quantité d'inhibiteur supplémentaire pouvant être incorporée). La viscosité de la résine polyester insaturée n'évolue pas au cours de l'étape d'induction.

#### 2.8.2. Formation de microgels:

Une fois l'inhibiteur consommé, la polymérisation débute (Figure 2.4), chaque chaîne en croissance engendrant rapidement un microgel (Figure 2.5). Les centres actifs se retrouvent piégés dans ces domaines réticulés, la polymérisation étant alors gouvernée par la diffusion des précurseurs styrènes et polyester dans ces derniers. En raison du faible nombre de chaînes en croissance en début de polymérisation, les réactions intermoléculaires entre les microgels sont peu fréquentes, les réactions intramoléculaires

étant au contraire très nombreuses. Ces réactions de cyclisation ne participent pas à l'élaboration du macroréseau et augmentent la densité de réticulation des microgels. La formation locale de microgels n'engendre qu'une faible augmentation de la viscosité du système.

#### Transition

La polymérisation à l'intérieur ainsi qu'à la périphérie des microgels se poursuit via la diffusion des précurseurs dans ces derniers (les premiers microgels sont de plus en plus gros et de plus en plus densément réticulés). De nouveaux microgels apparaissent. Le nombre de microgels augmentant, les réactions intermoléculaires entre ces domaines réticulés deviennent relativement fréquentes et des ponts sont formés entre les microgels. Ces réactions interparticulaires participent activement à l'élaboration du macroréseau, ce qui entraine une augmentation plus marquée de la viscosité.

#### 2.8.3. Macrogélification:

La concentration et la taille des microgels augmentent encore. Il y a à présent plus de réactions interparticulaires que de formations de nouveaux microgels. Le point de gel (macrogélification) des résines polyesters insaturées est atteint à faible taux de conversion (en dessous de 10% en général) en raison de leur fonctionnalité moyenne élevée. La viscosité diverge.

Une des théories les plus célèbres permettant d'estimer l'avancement au point de gel d'un système réticulant est celle de Flory-Stockmayer . Cependant, dans le cas de la polymérisation radicalaire de molécules contenant plusieurs insaturations comme les polyesters insaturés, le point de gel expérimental est en retard par rapport à la prévision théorique . Ce phénomène est attribué en partie aux réactions intramoléculaires, qui ne sont pas prises en compte par le modèle et qui ne participent pas à l'élaboration du macroréseau.

#### 2.8.4. Vitrification des résines polyesters insaturées:

Après le point de gel, la polymérisation se poursuit et la vitrification est atteinte si la température du milieu est inférieure à la  $T_{ga\infty}$  de la résine (Tg du réseau polyester complètement réticulé). Une résine polyester insaturée à  $T_{ga\infty}$  élevée vitrifie à température ambiante à un taux de conversion d'environ 50%.[8]

#### 2.9. Utilisation des résines polyester:

la résine polyester c'est la résine la plus utilisée dans l'application composite de grande distribution. Quoiqu'il soit utilisée dans d'autre domaines tels: l'industrie de textiles et des peintures et vernis, différents procédés peuvent être utilisé.

#### 2.10. Les principales technologies de mise en œuvre:

#### 2.10.1. Moulage au contact:

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



Figure 2.7: procédé de moulage au contact

#### 2.10.2. Moulage par projection simultanée:

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

- un dispositif de coupe projection du renfort (roving)
- un ou deux pistolets projetant simultanément la résine

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



Figure 2.8: Procédé Moulage par projection simultanée

#### 2.10.3. Moulage sous vide:

Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre-moule rigide, semi-rigide ou souple suivant la technologie de mis en œuvre.

Le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule ; la résine catalysée est versée sur le renfort. On utilise la pression qui s'exerce sur le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

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

#### 2.10.4. Moulage par injection basse pression de résine:

Le moulage par injection de résine liquide RTM (Résine Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigides. Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissus) est disposé dans l'entrefer du moule. Une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée.



Figure 2.9 : Procédé de moulage sous vide

#### 2.10.5. Moulage par injection de compound:

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

Le compound est moulé à chaud (130 - 150 °C) par injection (principalement) entre moule et contre-moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) de fermeture du moule entraîne le fluage de la matière préalablement dosée et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court permet un démoulage rapide.

#### 2.10.6. Moulage par compression de mat preimprégné:

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

Découpé en flans de masse et dimensions déterminées, le mat préimprégné est moulé à chaud (140 à 160 °C) par compression entre un moule et un contre-moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) entraîne le fluage de la matière et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court (en fonction de l'épaisseur) permet un démoulage rapide.[9]



Figure 2.10 : procédé de moulage SMC

#### 2.11. Résine polyester étudiée:

Dans notre travail, nous nous intéressant à une résine bien spécifique qui est la résine de stratification ISO I25B de couleur rouge utilisée surtout pour la réparation rapide de dégâts ou fuites sur les pièces en stratifié dans les bateaux. La partie réparée doit être recouverte de mastic de finition afin d'obtenir une surface non collante. Convient tout à fait pour les réparations d'urgence Il est fournit en kit contenant 1kg de résine a durcissement rapide. On peut utiliser deux type de durcisseurs soit le BPO: peroxyde de benzoyle ; ou bien le PMEC c'est ce dernier que nous allons utiliser.

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

#### 2.12. Le durcisseur PMEC:

Durcisseur au peroxyde méthyléthylcétone pour résines polyester, pour gelcoat et vernis polyester. De couleur transparente.[10]

#### 2.13. Avantage et inconvénient des résines polyesters:

Quelques avantages et inconvénients sont énumérer dans le tableau suivant:

Inconvénients	Avantages
• Durée de vie limitée des mélanges	• Faible cout de revient.
(7 minutes dans notre cas).	• Aisance lors de l'utilisation.
• Dégage des vapeurs de styrène et	• Forte résistance mécanique et
composés chimiques toxiques.	chimique.
• Difficulté lors du dosage des pates.	

### **Chapitre 3:**

# Résultats, discussion et interprétation

#### **3.1. Introduction:**

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

#### 3.2. Mode expérimentale:

#### 3.2.1. Outils et appareillages:

Becher; spatule, deux seringues une de 10 ml , l'autre de 2.5 ml, rhéomètre rhéostress RS1 (HAAKE)

#### 3.2.2. Expérimentation:

A l'aide des seringues on prélève successivement de la résine et le durcisseur qui seront versées dans le bécher. Le tout sera mélangé a l'aide d'une spatule pendant 2 minutes pour l'homogénéisation de la solution. A l'aide de cette spatule on verse le mélange sur le plan inférieur du module de rhéomètre.

Pour toutes les expériences nous allons prendre un entrefer de 1mm.

L'expérience va durer 3 minute avec un temps d'attente de une minute.

Deux expériences seront réalisées pour chaque mélanges: un essai en cisaillement permanant; et un autre en essai d'oscillatoire. Chaque expérience a été faite deux fois pour s'assurer de la fiabilité de l'expérience.

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Résine (ml)	10	0	9.5	9	8.5	8
Durcisseur	0	10	0.5	1	1.5	2
(ml)						
Concentration	100% de	100% de	5	10	15	20
(%)	résine	durcisseur				

#### 3.2.3. Préparation des échantillons ::

Tableau 3.1: les concertations des échantillons étudiés

Vu que la résine polyester durcit rapidement (dans les alentours de 10 minutes) on a écourté la période des essais.

#### 3.3. Matériel et conditions opératoires

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

Toute les expériences ont étés effectuées a 25°C. Nous avons choisit un entrefer de 1mm.



Figure 3.1 : Module Plan-plan utilisé lors de l'expérimentation

Rhéommètre rheostress 1 HAAKE	PP20
Rayon Ri	10 mm
% delta Ri	0.002
Inertie (kg m2) E6	0.3
Température maxi autorisés°C	350

Tableau3.2: Principaux paramètres de Rheostress 1 Haake

#### 3.4. Etude rhéologique en cisaillement permanent :

On fait varier la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  de 0 à  $20s^{-1}$ 

#### 3.5. Présentation des courbes d'écoulements des matières de base:

#### 3.5.1.Le durcisseur :



Figure3.2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée au durcisseur



Figure3.3: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C

Le durcisseur représente une particularité par rapport à la résine qui 'est sa grande fluidité c'est pour cette raison qu'on observe une fluctuation de la courbe d'écoulement permanent : le rhéomètre plan-plan n'est pas vraiment le plus approprié pour l'étude de ce genre de fluide. Il 'est plus judicieux de travailler avec un rhéomètre couette ou cylindres coaxiaux.

Mais les résultats restent acceptables dans la mesure où celles-ci nous renseignent sur le caractère fluidifiant du durcisseur.

Nous avons une faible variation de la viscosité de l'échantillon (entre 2et 22 Pas)

Nous avons un comportement rhéofluidifiant qui peut être modéliser a l'aide du modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance) sous la forme:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

#### 3.5.2. La résine seule :



Figure3.4: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée a la résine



Figure3.5: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C

La résine seule présente un écoulement permanent d'un corps fluidifiant. La contrainte atteint une valeur maximum de 52 Pa. Pour la viscosité on observe une décroissance de cette dernière (de 24 à 3 Pas). On peut expliquer ces observations par soit par : l'alignement progressive des chaines constituants la résine dû au mouvement de rotation de rhéomètre soit par destruction des liaisons des chaines de la résine.

Comme pour le durcisseur la résine seule peut être modéliser par le modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance).

#### 3.6. Présentation des rhéogrammes des mélanges:



#### 3.6.1. Mélange Résine avec 5% de Durcisseur :

**Figure3.6:** Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée a la résine avec 5% du durcisseur



Figure3.7: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C

La résine à 5% de durcisseur représente un écoulement permanent d'un corps fluidifiant la contrainte atteint une valeur maximum de 80 Pa. On observe aussi une augmentation plutôt importante de la contrainte. Pour la viscosité on observe une décroissance de cette dernière (de 26 à 4 Pas). On peut expliquer ces observations ; pour les valeurs importantes de la contrainte elle est dû essentiellement à la formation des micro-gels. Le mélange devient plus consistant, les interactions intermoléculaires augmentent.

la résine avec 5% de durcisseur peut être modéliser par le modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance).

#### 3.6.2. Résine avec 10% de durcisseur :



**Figure3.8:** Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée a la résine avec 10% du durcisseur



Figure3.9: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C

Pour la résine avec 10% de durcisseur on observe le même comportement que pour la résine à 5% de durcisseur. Mais les valeurs maximales augmente (84 Pa pour la contrainte, et entre 31et 4.5 Pas pour la viscosité). Cela est dû essentiellement à la réticulation de la résine polyester. Avec un taux de 10% de durcisseur, le taux de réticulation augmente sensiblement, ainsi il y'a passage d'un état de micro-gel à un état de macro-gel.

la résine avec 10 % de durcisseur peut être modéliser par le modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance).





**Figure3.10:** Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée a la résine avec 15% du durcisseur



Figure3.11: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C

Avec un taux de 15% de durcisseur, on observe le même comportement que pour la résine à 5% et 10% de durcisseur. Mais les valeurs maximales augmente (122 Pa pour la contrainte, et entre 26 et 2 Pas pour la viscosité). Cela est dû essentiellement à un taux important de réticulation. Par conséquent, il y'a passage d'un état de micro-gel à un état de macro-gel.

la résine avec 15 % de durcisseur peut être modéliser par le modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance).



#### 3.6.4. Résine à 20% de durcisseur :





Figure3.13: Evolution de la viscosité en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C

Avec un taux de 20% de durcisseur on observe le même comportement que pour la résine à 15% de durcisseur. Mais les valeurs maximales augmente (142 Pa pour la contrainte, et entre 26et 2.5 Pas pour la viscosité). Cela est dû essentiellement au durcissement plus important de la résine (20% de durcissement) la quantité des micro-gels a augmenté.

la résine avec 20 % de durcisseur peut être modéliser par le modèle de Oswald-de-Waele (loi de puissance).



3.7. Courbes d'écoulements des mélanges à différents taux de durcisseur:

**Figure3.14:** Evolution de la contrainte de cisaillement des mélanges en fonction de la concentration.

D'après la figure on observe une augmentation du taux de déformation de cisaillement des mélanges avec l'augmentation de la concentration du durcisseur. Ce dernier est plus important plus que la concentration l'est aussi.



Figure3.15: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement associée aux mélanges

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

En effet, plus la concentration de durcisseur augmente, plus la réticulation augmente, plus on observe le passage d'un état de micro-gel à un état de macro-gel, plus les contraintes de cisaillement deviennent intenses en grandeur.



Figure3.16: Evolution de la viscosité des mélanges en fonction de du taux de cisaillement à température de 25°C de mélanges

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

En effet, plus la concentration de durcisseur augmente, plus la réticulation augmente, plus on observe le passage d'un état de micro-gel à un état de macro-gel, plus les viscosités de cisaillement deviennent intenses en grandeur.

Bien que la loi de puissance ( $\tau = k\dot{\gamma}^n$ ) permette de résoudre un bon nombre deproblèmes d'écoulement de fluides non-Newtoniens, ainsi, d'après les courbes d'écoulement dont nous disposons, cette loi ne convient pas. Elle décrit très mal le comportement à faible taux de cisaillement, et les paramètres k et n, n'ont pas d'interprétation physique claire en termes de paramètres microscopiques tels que la masse molaire. D'après la littérature, il serait plus judicieux de choisir le modèle de Cross tel que définit dans le chapitre I.

Le modèle de Cross s'écrit :

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

#### 3.8. Essai oscillatoire :

Pour les essais oscillatoires on fixe la valeur de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma} = 20 \ s^{-1}$  et on fait varier la fréquence de 1 Hz jusqu'à 10 Hz.

#### 3.9. Rhéogrammes des fluides de base:

#### 3.9.1. Durcisseur seul:



Figure 3.17: Evolution des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence

Comme c'est déjà le cas pour l'étude au cisaillement permanent, l'étude oscillatoire du durcisseur est difficile avec un rhéomètre plan-plan vue sa faible viscosité. Mais a partir du graphe on observe qu'a partir d'une fréquence de 5Hz à 10Hz le caractère non-Newtonien plus dominant. G' est supérieur à G" le comportement est fluide.

#### 3.9.2. Résine seule:



**Figure 3.18:** Evolution des modules de conservation et de perte de la résine seule en fonction de la fréquence

La figure présente les modules G' et G" en fonction de la fréquence pour la résine seule. Le comportement de fluide est viscoélastique avec une prédominance du caractère visqueux, G" est plus important que G'. Une valeur maximale de (G''=150 Pa) est atteinte.

3.10. Rhéogrammes des mélanges résine et durcisseur:

3.10.1. Résine avec une concentration de 5% de durcisseur :



Figure 3.19: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 5% de durcisseur en fonction de la fréquence

La figure présente les modules G' et G" en fonction de la fréquence pour une concentration de 5% du durcisseur. Le comportement de fluide est viscoélastique avec une dominance du caractère visqueux, G" est plus important que G'.

G'' semble présenter une pseudo linéarité avec la fréquence. Une valeur maximale de (G''=155 Pa) est atteinte.

#### 3.10.2. Résine avec une concentration 10 % de durcisseur :



Figure 3.20: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 10% de durcisseur en fonction de la fréquence

La figure présente les modules G' et G" en fonction de la fréquence pour une concentration de 10% du durcisseur. Le comportement de fluide est viscoélastique avec une dominance du ca actère visqueux, G" est plus important que G'. G'' représente une pseudo linéarité par rapport a la fréquence. Une valeur maximale de (G''=255 Pa) est atteinte. **3.10.3. Résine avec une concentration de 15 % de durcisseur :** 



Figure 3.21: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 15% de durcisseur en fonction de la fréquence

La figure présente les modules G' et G" en fonction de la fréquence pour une concentration de 15 % du durcisseur. Le comportement de fluide est viscoélastique avec une dominance du caractère visqueux, G" est plus important que G'. G'' représente une pseudo linéarité a la fréquence. Une valeur maximale de (G''=460 Pa) est atteinte.

3.10.4. Résine avec une concentration de 20% de durcisseur :



Figure 3.22: Evolution des modules de conservation et de perte de la résine avec 20 % de durcisseur en fonction de la fréquence

La figure présente les modules G' et G" en fonction de la fréquence pour une concentration de 20 % du durcisseur. Le comportement de fluide est viscoélastique avec une dominance du caractère visqueux, G" est plus important que G'. G'' représente une pseudo linéarité a la fréquence. Une valeur maximale de (G''=610 Pa) est atteinte.

#### 3.11.les rhéogrammes des essais oscillatoire assemblées :

#### 3.11.1.Les rhéogrammes de G' :



Figure 3.23: Evolution de module de conservation des mélanges et de durcisseur en fonction de la fréquence

Comme il est clairement montré par les figures ci-dessus, le caractère visqueux des mélanges est très faible en comparaison à celui du durcisseur qui présente un comportement fluide important.

#### 3.11.2Les rhéogrammes de G " :



Figure 3.24: Evolution de module de perte des mélanges en fonction de la concentration de durcisseur



Figure 3.25: Evolution de module de perte des mélanges en fonction de la fréquence

Le module de perte G'' augmente avec l'augmentation de la concentration du durcisseur. Nous avons observé que les graphes de G'' des mélanges étudiés présentent un fluide viscoélastique, à l'exception de celui du durcisseur. Il y a une certaine pseudo linéarité de G'' avec la fréquence f.

#### **3.12. Conclusion:**

En sollicitation de cisaillement permanent, les matières de base présentent un même comportement rhéologique.

Par contre, en sollicitation oscillatoires, ces matières présentent des comportements rhéologiques différents. Un caractère visqueux pour le durcisseur, et un caractère viscoélastique pour la résine.

Dans le cas des mélanges, les rhéogrammes présentent une similitude caractéristique, à la fois, en sollicitation de cisaillement permanent et en sollicitation oscillatoires.

**Conclusion générale** 

#### **Conclusion générale:**

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

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

Enfin, la caractérisation de la résine polyester, en tant que polymère thermodurcissable largement utilisé en industrie, nous permis de déterminer les propriétés rhéologiques, à la fois, des matières de base et de différents mélanges Résine-durcisseur et ce, en faisant varier la concentration en durcisseur.

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

A partir des résultats obtenues nous savons que la résine polyester présent un caractère fluidifiant en phase liquide. Mais malheureusement nous n'avons pas réussi a déterminer les paramètres du modèle rhéologique vue le manque du matériel.

Espérant aussi, une suite pour ce travail en incluant la phase solide de la résine et des renforts de différents types.

[1]. Dossier technique de l'ingénieur. Rhéologie des polymères fondus 1981.

[2]. Guy Couarraze et J. L. Grossiord. Initiation a la rhéologie. Edition TEC&DOC 2000.

[3]. P. Coussot J - L Grossi ord Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton. Edition EDP Sciences 2001

[4]. RAKESH K. GUPTA Polymer and composite rheology. Edition Maecel Dekker INC 2000

[5]. Benchaabane A. "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères.Effets de l'ajout de polymères", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (2006).

[6]. Michel Dupeux. Aide mémoire sciences des matériaux. Edition DUNOD. 2005.

[7]. Kaouther BEN AZOUZ AHMED." Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères" thèse de doctorat; université de haute Alsace. 2010.

[8]. Yoann Lamy." Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs : application aux composites SMC et BMC" thèse doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon; 2012.

[9]. C.A.R.M.A. glossaire des matériaux composites. 2006.

[10]. Fiche technique. SOLOPLAST. 2013