

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**CRD-FA**

Département de Métallurgie  
En collaboration avec le Centre de Recherche  
et de Développement des Forces Aériennes  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Caractérisation de la résine époxy LR 285 et son  
durcisseur LH 285 renforcée avec des tissus en fibre  
de verre**

Réalisé par : **HOUARI Haroune**  
Et **CHAIB Abdeldjalil**

Sous la direction de **Mr. ZITOUNI Toufik** (CRD-FA)  
Et **Mr. DJEGHLAL Mohammed Elamine** (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (11/07/2021)

**Composition du jury :**

Président	Mr. K. ABADLI	Professeur	ENP
Promoteurs	Mr. T. ZITOUNI	Chef de Laboratoire MC	CRD-FA
	Mr. M.E. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Examineurs	Mme. C. OUAHIOUNE		CRD-FA
	Mr. N. LOUAGUENOUNI		CRD-FA



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie  
En collaboration avec le Centre de Recherche  
et de Développement des Forces Aériennes  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Caractérisation de la résine époxy LR 285 et son  
durcisseur LH 285 renforcée avec des tissus en fibre  
de verre**

Réalisé par : **HOUARI Haroune**  
Et **CHAIB Abdeldjalil**

Sous la direction de **Mr. ZITOUNI Toufik** (CRD-FA)  
Et **Mr. DJEGHLAL Mohammed Elamine** (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (11/07/2021)

**Composition du jury :**

Président	Mr. K. ABADLI	Professeur	ENP
Promoteurs	Mr. T. ZITOUNI	Chef de Laboratoire MC	CRD-FA
	Mr. M.E. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Examineurs	Mme. C. OUAHIOUNE		CRD-FA
	Mr. N. LOUAGUENOUNI		CRD-FA

# *Dédicace*

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices,  
leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières  
tout au long de mes études,

À mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents  
et leur soutien moral,

À mon cher frère **Abdelillah** pour son appui et son encouragement,  
À toute ma famille pour leur soutien tout au long  
de mon parcours universitaire,

À toute mes amis **Noureddine, Ouail, Yahia** qui mon accompagné au long  
de mon parcours universitaire,

à mon binôme **Karoune** avec lequel j'ai partagé ce projet  
Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de  
votre soutien infailible,  
Merci d'être toujours là pour moi.

**abdeldjail**

# Dédicace

*Je dédie ce travail à :*

*À mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de  
l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne  
santé et longue vie.*

*À mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents  
et leur soutien moral,  
À mon cher frère **Brahim** pour son appui et son encouragement,*

*À toute ma famille, et mes amis **Saber, Noureddine et Ouail**, À mon  
binôme **Abdeljalil** et toute la famille **GHAJB.***

*Et à tous ceux qui ont contribué  
de près ou de loin pour que ce projet soit possible  
je vous dis merci.*

**Haroune**

## **REMERCIEMENTS**

**Nous tenons à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir ce travail.**

**Les travaux de recherche de cette mémoire ont été menés au niveau du Centre de Recherche et Développement des Forces Aériennes (CRD-FA) que nous remercions pour nous avoir donné la chance de mettre un pas dans le monde de la recherche ainsi que de compléter notre formation d'ingénieur.**

**Nous exprimons notre gratitude et notre reconnaissance à nos promoteurs, Mr. T.ZITOUNI, Pr M.DJEGHLAL, pour leur patience, leur encadrement, leurs qualités organisationnelles et de planification, qui nous ont permis de mener à bien ce projet de fin d'étude.**

**Nous adressons aussi nos remerciements à toutes personnes qui nous ont aidées au niveau de ce centre Nous sommes très reconnaissants à l'égard de l'ensemble des membres du jury : Pr. K.ABADLI, MME OUAIOUNE CYLIA, Mr. LOUAGUENOUNI NABIL, qui ont accepté de porter un regard critique sur ce projet de mémoire de fin d'études.**

**Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos familles pour leur soutien et leurs encouragements dans la poursuite et la réalisation de ce travail.**

## الملخص

من بين راتنجات الایبوكسى الأكثر استخداما في الصناعات الطيرانية، الراتنج (LR 285) و المصلب المرافق له (LH 285) يقدم أداء ميكانيكي وحراري مهم لهذا السبب يتم استخدام هذا الراتنج في صناعة أجزاء متعددة من الطائرة، لاسيما ملحقات الطائرات بدون طيار، لكن عدم توافر هذا الراتنج، وكلفته العالية جدا والتبعية للشركات الأجنبية تمثل عقبات كبيرة لمصنعي قطع غيار الطيران.

الهدف من دراستنا هو توصيف راتنج الایبوكسى (LR 285) المعزز بأنسجة الألياف الزجاجية، ودراسة تأثير إضافة الحشوات على الخصائص الحرارية للراتنج.

سمحت لنا اختبارات الشد بالتحقق من الخصائص الميكانيكية (معامل يونغ، القوة القصوى والتمدد عند القطع) ودراسة تأثير إضافة التعزيز (الألياف الزجاجية) التي حسنت الخصائص الميكانيكية للمادة.

سمح لنا التحليل الميكانيكي الديناميكي بالتحقق من صحة قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) المشار إليها في البطاقة التقنية، واختيار أفضل حشوة (ايروسيل) من بين المساحيق الأخرى التي تمت دراستها (القطن و السيليكا)، والتي تمتلك أكبر قيمة لدرجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg).

**الكلمات الدالة:** راتنجات الایبوكسى، المصلب، الألياف الزجاجية، اختبارات الشد، المواد المركبة، درجة حرارة الانتقال الزجاجي.

## Abstract

Among the most used epoxy resins in the aeronautical industry, the LR 285 resin presents important mechanical and thermomechanical performances that's why this resin is used in the elaboration of various aeronautical parts, in particular the accessories of drones, but the non-availability of this resin and its hardener, their very high cost and the dependence on foreign companies, present big obstacles for the manufacturers of aeronautical parts. The aim of our study is to characterize the epoxy resin LR 285 and its hardener LH 285 reinforced with fiberglass tissues, and to study the effect of adding fillers on the thermomechanical properties of the resin.

The tensile tests allowed us to verify the mechanical properties (Young's modulus, maximum strength and strain at break) of the LR 285 resin and to study the influence of the addition of reinforcement (glass fiber) which improved the mechanical properties of the material.

The dynamic mechanical analysis DMA allowed us to verify the validity of the glass transition temperature value indicated in the technical data sheet, and to select the best filler (Aerosil) among the other powders studied (cotton and silica), which presents a maximum value of this temperature.

**Keywords:** Epoxy resin, hardener, fiberglass, filler, composite, tensile, glass transition temperature.

## **Résumé**

Parmi les résines époxy les plus utilisées dans l'industrie aéronautique, la résine LR 285 présente des performances mécaniques et thermomécaniques importantes ce qui fait que cette résine est utilisée dans l'élaboration des différentes pièces aéronautiques notamment les accessoires des drones, mais la non disponibilité de cette résine et son durcisseur, leur coût très élevé et la dépendance à des entreprises étrangères, présentent des grandes obstacles pour les constructeurs des pièces aéronautiques. Notre étude a pour but de caractériser la résine époxy LR 285 et de son durcisseur LH 285 renforcés par des tissus en fibre de verre, et étudier l'effet d'ajout des charges sur les propriétés thermomécaniques du résine.

Les essais de traction nous a permis de vérifier les propriétés mécaniques (module de Young, résistance maximale et la déformation à la rupture) de la résine LR 285 et étudier l'influence d'ajout de renfort (fibre de verre) qui a améliorer les propriétés mécaniques du matériau.

L'analyse mécanique dynamique DMA nous a permis de vérifier la validité de valeur de température de transition vitreuse indiquée dans la fiche technique, et de sélectionner la meilleure charge (Aerosil) parmi les autres poudres étudiées (coton et silica), qui présente une valeur maximale de cette température.

**Mots clés :** Résine époxy, durcisseur, fibre de verre, charge, composite, traction, température de transition vitreuse.

## Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....15

## Chapitre I : Matériaux composites Notions théoriques

I.1 Introduction .....	19
I.1.1 Historique .....	19
I.2 Matériaux composites .....	19
I.2 .1 Définition.....	19
I.2 .2 Intérêt des matériaux composites.....	20
I.2.3 Classification des matériaux composites .....	20
I.3 Résines .....	22
I.3.1 Définition .....	22
I.3.2 Types de résines .....	22
I.3.2.1 Résines thermodurcissables .....	22
I.3.2.1.1 Résines époxydiques .....	22
I.3.2.1.2 Polyesters .....	23
I.3.2.1.3 Polyuréthanes.....	23
I.3.2.1. 4 Résines phénoliques et les résines aminiques .....	24
I.3.2.1. 5Les polyimides .....	24
I.3.2.2 Résines thermoplastiques .....	25
I.4 Durcisseurs .....	26
I.4.1 Définition.....	26
I.4.2 Types de durcisseurs .....	26
I.4.2.1 Durcisseurs aminés.....	26
a)Polyamines aliphatiques.....	27
b) Polyamino-amides (Vers amide de Shering) .....	27
c) Polyamines aromatiques .....	27
I.4.2.2 Anhydrides d'acides .....	27
a) L'anhydride phtalique (PA) et l'anhydride tétrahydrophthalique (THPA).....	27
b) L'anhydride hexahydrophthalique (HHPA) .....	27
c) L'anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA) .....	28
d) L'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA).....	28

e) Le MNA (en anglais : methyl-nadic-anhydride).....	28
f) L'anhydride dodécénylsuccinique (DDSA) .....	28
I.4.2.3 Le durcisseur HY 905 de Ciba-Geigy .....	28
I.4.3 Choix d'un durcisseur .....	29
<b>I.5 Renfort et charge .....</b>	<b>29</b>
I.5.1 Renforts .....	29
I.5.1.1 Définition .....	29
I.5.1.2 Propriétés des renforts.....	29
I.5.1.3 Types de renforts.....	30
a) Fibres de verre.....	30
b) Fibres de carbone.....	31
c) Fibres d'aramide .....	32
d) Fibres de bore .....	33
I.5.2 Les charges .....	34
I.5.2.1 Définition .....	34
I.5.2.2 Types de charges .....	34
a) Les charges organiques .....	34
b) Les charges minérales .....	34
<b>I.6 Procédés de fabrication des composites à matrice polymère.....</b>	<b>38</b>
I.6.1 Le procédé par injection (RTM) .....	38
I.6.2 Moulage par infusion (LRI) .....	39

## Chapitre II : Système résine

<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>42</b>
II.1.1 Historique .....	42
II.1.2 La chimie des résines époxydes .....	43
II.1.3 L'agent de réticulation .....	43
<b>II.2 Résine époxy DGEBA (LR 285).....</b>	<b>44</b>
II.2.1 Définition et propriétés .....	44
II.2.2 Les groupes époxydiques .....	45
II.2.3 Elaboration de la résine DGEBA (mécanisme réactionnel et procédés de synthèse) .....	46
<b>II.3 Durcisseur IPDA (LH 285).....</b>	<b>48</b>
II.3.1 Définition et propriétés .....	48
II.3.1.1 Les durcisseurs amines .....	48

II.3.1.2 Le durcisseur IPDA.....	48
II.3.2 Elaboration du Durcisseur IPDA (LH 285) (mécanisme réactionnel et procédés de synthèse)	50
II.3.2.1 Synthèse de l'azine .....	50
II.3.3 Mécanisme de réticulation.....	52
II.4 Les fibres de verre .....	54
II.4.1 Définition et propriétés .....	54
II.4.2 Domaine d'utilisation .....	56

## Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Introduction .....	59
III.2 Matériels et produits utilisés .....	59
III.2.1. Matériel .....	59
III.2.2 Matières premières utilisées.....	60
III.2.2.1 Résine époxyde.....	60
III.2.2.2 Tissus en fibre de verre .....	60
III.3 Caractérisations physico-chimiques.....	61
III.3.1 La densité .....	61
III.3.2 Indice de réfraction .....	63
III.3.3 La viscosité.....	65
III.4 Elaboration des éprouvettes .....	67
III.4.1 La résine époxyde.....	67
III.4.1.1 Conception de moule à l'aide SOLIDWORKS et sa réalisation .....	68
III.4.1.2 Moulage des éprouvettes de résine pour traction .....	68
III.4.1.3 Moulage des éprouvettes de résine pour DMA .....	69
III.4.2 Moulage des éprouvettes de résine chargée pour DMA .....	70
III.4.2.1 L'élaboration des éprouvettes de DMA .....	70
III.4.3 Elaboration de matériaux composite (système résine renforcé avec des tissus en fibre de verre) .....	71
III.4.3.1 Préparation des éprouvettes.....	72
III.5 Essais de traction .....	76
III.5.1 Description générale d'une machine de traction.....	76
III.5.2 Mesure du déplacement .....	77
III.6 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	77
III.6.1 Définition.....	77

III.6.2 Protocole expérimental.....	78
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
IV.1 Introduction .....	80
IV.2 Résultats d'essai de traction.....	80
IV.2.1 Essai de traction sur les éprouvettes en résine époxy sans renfort : .....	80
IV.2.2 Essai de traction sur des éprouvettes en matériaux composites .....	82
IV.3 Résultats d'analyse DMA .....	84
IV.3.1 Analyse des éprouvettes de résine chargées, non chargées et renforcées.....	84
IV.3.2 Effet de l'ajout de charge à la résine sur la Tg .....	86
V. Conclusions et perspectives.....	89
Références bibliographiques .....	91
ANNEXES .....	93

# Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés typiques de certaines résines thermoplastiques.[2] .....	26
Tableau 2: Propriétés de certaines fibres.....	30
Tableau 3: Propriétés typiques et description des différents types de fibres de verre.....	56
Tableau 4: Propriétés de la résine époxyde LR 285 et son durcisseur LH 285.....	60
Tableau 5: Détermination de masse pour la résine.....	62
Tableau 6 : Détermination de masse volumique pour la résine : .....	62
Tableau 7 : Détermination de masse pour le durcisseur : .....	62
Tableau 8 : Détermination de masse volumique pour le durcisseur : .....	63
Tableau 9 : Valeurs de viscosité pratiques et théoriques.....	66
Tableau 10: Dimensions de l'éprouvette de traction suivant la norme 527-2.....	67
Tableau 11: Dimensions de l'éprouvette de traction suivant la norme 527-4 type 2.....	72
Tableau 12: Paramètres mécaniques de la résine sans renfort. ....	81
Tableau 13: Paramètres mécaniques de la résine renforcée en fibre de verre.....	83

## Liste des figures

Figure 1: Classification des matériaux composites. ....	21
Figure 2: Formule développée de DGEBA .....	23
Figure 3: Structure du polytéréphtalate d'éthylène (PET)[2] .....	23
Figure 4: Unité constitutive de répétition de polyuréthanes.....	24
Figure 5: Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique .....	24
Figure 6: Unité constitutive de répétition de polyimide.....	25
Figure 7: Polyamines aromatiques : DDM et DDS.....	27
Figure 8: Principaux durcisseurs anhydrides.....	28
Figure 9: Bobine en fibre de verre. ....	31
Figure 10: Bobine de fibre carbone.....	32
Figure 11: Bobine de fibre d'aramide. ....	33
Figure 12: Bobine en fibre de bore.....	33
Figure 13: Blanc de Champagne.....	34
Figure 14: Carbonate de calcium.....	35
Figure 15: Poudre de silice. ....	36
Figure 16: La poudre de talc.....	36
Figure 17: Elaboration de poudre de Wollastonite.....	37
Figure 18: Procédé de fabrication RTM.....	38
Figure 19: Moulage par infusion.....	39
Figure 20: Formule développée du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).....	45
Figure 21: Synthèse des résines à base de bisphénol A. ....	45
Figure 22: Préparation du bisphénol A à partir d'acétone et de phénol.....	46
Figure 23: Préparation de l'épichlorhydrine à partir du propylène et du chlorure d'allyle.....	47
Figure 24: Fabrication de l'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA).....	47
Figure 25: Isophorone diamine (IPDA). ....	49
Figure 26: Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).....	52
Figure 27: Réaction entre une amine primaire et un groupe époxyde. ....	52
Figure 28: Réaction entre une amine secondaire et un groupe époxyde.....	52
Figure 29: Réaction d'éthérification. ....	53
Figure 30: Réaction entre une diamine et un époxy et formation d'un réseau tridimensionnel. .....	54
Figure 31: (A) Fibres de verre en longueur continue et fibres de verre coupées, communes à l'industrie plastique (B) Fibres de verre coupées. ....	55
Figure 32: Résine LR 285 et son durcisseur LH 285. ....	60
Figure 33: Fibre de verre.....	61
Figure 34: Pesé de la résine à l'aide de la balance. ....	61
Figure 35 : Réfractomètre d'ABBE.....	63
Figure 36 : Modèle d'un réfractomètre d'Abbe. ....	64
Figure 37 Photo de viscosimètre« Viscosystem AVS 370 ». ....	65
Figure 38 : Interface de dispositif (viscosimètre) pour essai d'IPDA.....	66
Figure 39: Dimensions de l'éprouvette de traction suivant la norme 527-2. ....	67
Figure 40: Conception de moule pour éprouvettes de traction. ....	68

Figure 41: Moule de système résine+durcisseur. ....	69
Figure 42: Préparation de système résine+durcisseur. ....	69
Figure 43: Moule pour DMA. ....	69
Figure 44: Moule d'éprouvettes de l'essai DMA. ....	69
Figure 45 : Préparation des différents types d'éprouvettes chargés. ....	70
Figure 46 : Etuve utilisée pour le démoulage. ....	70
Figure 47 : Ajustement des éprouvettes par un papier verre. ....	71
Figure 48: Epreuve de traction pour composite selon la norme 527-4 type 2. ....	71
Figure 49: Conception d'éprouvette de traction selon la norme 527-4 type 2. ....	72
Figure 50: Préparation des éprouvettes en matériaux composites. ....	73
Figure 51: Imprégnation des tissus en résine. ....	73
Figure 52: Placement des tissus imprégnés dans sac à vide. ....	74
Figure 53: Plaque composée de 16 couches de tissus en fibre de verre et la résine époxy LR 285 comme matrice. ....	74
Figure 54: Epreuves de matériaux composite obtenues après le découpage de la plaque élaborée. ....	75
Figure 55: Epreuves finaux en matériaux composites (l'ajout des mâchoires). ....	75
Figure 56 : A gauche éprouvettes de traction ; A droite la machine de traction « UNIVERSAL TESTING MACHINE 10KN » ....	76
Figure 57 : Dispositif de DMA « NETZSCH DMA 242 ». ....	78
Figure 58: Courbe moyenne de traction des 03 éprouvettes testées. ....	80
Figure 59: Courbes de traction pour éprouvettes de résine sans renforts. ....	80
Figure 60: Courbe de traction moyenne des 03 éprouvettes en composites. ....	82
Figure 61: Courbes de traction des 03 éprouvettes en composites. ....	82
Figure 62: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine chargées en coton. ....	84
Figure 63: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine chargées en aerosil. ....	84
Figure 64: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine chargé en silica. ....	85
Figure 65: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine renforcées en fibre de verre. ....	85
Figure 66: Variation de la Tg en fonction de nuance des différentes charges. ....	86

# Introduction générale

## *Introduction générale*

Ce dernier siècle a connu une révolution importante dans le domaine du génie des matériaux : l'électroniques (ordinateurs, lecteurs CD et DVD, etc.), l'automobiles (moteurs, carrosserie etc.), l'aéronautique, l'énergie renouvelables (panneaux solaires.), nanoscience, la nanotechnologie, etc. La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) donnent aux scientifiques et aux industriels la possibilité de développer des matériaux ayant les propriétés et les performances souhaitées.

La haute consommation de carburant des véhicules automobiles et aérospatiaux construits à partir d'alliages conventionnels a des conséquences majeures du point de vue environnemental et économique. Cette circonstance sensible a nécessité des recherches sur le développement de nouveaux matériaux pour la production d'éléments plus légers, ayant des propriétés mécaniques identiques ou même supérieures à celles des matériaux conventionnels. Cela s'inscrit dans le cadre des efforts déployés pour réaliser la vision mondiale 2025, à savoir réduire d'au moins 75 % de la consommation de carburant des véhicules automobiles et aérospatiaux.

De nombreux chercheurs ont identifié les composites avancés comme des matériaux appropriés à cet égard. Par définition, les matériaux composites sont des matériaux constitués d'au moins deux éléments distincts : une matrice et un renfort.

Parmi les matrices couramment utilisées pour le développement de composites avancés, la résine époxy a atteint une position dominante parmi ses homologues en raison de ses excellentes propriétés, notamment en matière de résistance chimique, thermique et électrique, de propriétés mécaniques et de stabilité dimensionnelle. Le domaine aéronautique est fortement concerné par ces matériaux. Actuellement plus de 50% des pièces fabriquées par le constructeur Boeing sont à base de composites, ce qui permet d'alléger la structure et par la suite diminuer la consommation de carburant et donc minimiser l'émission en CO<sub>2</sub>.

Ces matériaux sont facilement utilisables et remplaçables, pour cela les entreprises aériennes sont équipées d'ateliers de maintenance et de rénovation dans lesquels on remplace et on répare les parties endommagées des matériaux composites.

Parmi les résines époxy les plus utilisées dans l'industrie aéronautique, la résine LR 285 présente des performances mécaniques et thermomécaniques importantes ce qui fait que cette résine est utilisée dans l'élaboration des différentes pièces aéronautiques notamment les accessoires des drones, mais la non disponibilité de cette résine et son durcisseur, leur cout très élevé et la dépendance à des entreprises étrangères, présentent des grandes obstacles pour les constructeurs des pièces aéronautiques. Pour toutes ces raisons-là, le Centre de Recherche et Développement des Forces Aériennes (CRD-FA) en collaboration avec l'école nationale polytechnique sont sollicités afin de mettre les moyens et les efforts nécessaires pour mener l'étude de **caractérisation de la résine époxy LR 285 et de son durcisseur LH 285 renforcés par des tissus de fibre de verre.**

Après la caractérisation chimique (identification des composants chimiques de la résine LR 285 et du durcisseur LH 285) par des travaux antérieurs qui ont été fait au niveau de CRD-FA, notre travail a pour but de vérifier la validité des informations indiquées dans la fiche technique, et étudier l'influence d'ajout des charges (aerosil, coton et silica) sur les propriétés thermomécaniques de la résine.

Tout d'abord, nous allons déterminer les paramètres physico-chimiques de la résine époxy LR 285 et son durcisseur LH 285 : la viscosité, la densité et l'indice de réfraction.

Après, dans la caractérisation mécanique, on va réaliser l'essai de traction suivant la norme ISO 527 (ISO 527-2 pour le système résine et ISO 527-4 pour le matériau composite) dont les principales étapes sont : la conception de moule et sa réalisation à l'aide de logiciel SOLIDWORKS, l'élaboration des éprouvettes de résine avec et sans renfort (fibre de verre) pour étudier comparativement les différentes propriétés mécaniques.

Ensuite, on va élaborer des éprouvettes chargées en différentes poudres pour une analyse thermomécanique DMA.

Enfin, on va interpréter les différents résultats obtenus pour aboutir à une conclusion de notre travail.

Ce travail est décomposé en quatre principaux chapitres :

- Le premier chapitre fera preuve d'une étude bibliographique portée sur des généralités, sur les matériaux composites, puis se spécifiera sur les différentes résines et ses propriétés, et les durcisseurs utilisés, les différents renforts et leurs domaines d'application.

- Ainsi que qu'au procédé d'élaboration des composites. focalise sur notre système résine qui est la résine époxy et le durcisseur amine, donc on va définir ce système, les différents propriétés, domaine d'application, mode d'élaboration de la résine DGEBA, le durcisseur IPDA et on parlera sur les fibres de verres et leurs différentes propriétés.
  
- Le troisième chapitre sera consacré à la partie expérimentale par laquelle on va montrer le travail de préparation des échantillons ainsi que tout le matériel utilisé et les différents essais effectués.
  
- Dans la quatrième partie, nous allons traiter et interpréter les résultats de nos travaux expérimentaux puis les analyser en faisant une étude comparative et discuter ces résultats, et enfin une conclusion et perspectives.

*Chapitre I : Matériaux composites*  
*Notions théoriques*

## **I.1 Introduction**

Les matériaux composites sont devenus indispensables pour divers domaines d'industrie, ce qui rend la compréhension de leurs caractéristiques et la maîtrise de l'élaboration de ces matériaux une priorité majeure par les ingénieurs et les chercheurs. L'étude de ces matériaux se base sur les deux principales composantes : la matrice et le renfort.

Dans ce chapitre nous allons aborder des notions générales sur les matériaux composites.

### **I.1.1 Historique**

En 1910 l'ivoire utilisé pour la fabrication des boules de billard a été substituée par le plastique, puis à partir des années 1930, les polymères rentrent dans la fabrication des matériaux composites.

En 1939, la fabrique française « Manufacture d'isolants et d'objets moulés » a combiné résine et des fibres de verre pour réaliser un matériau composite ayant des propriétés mécaniques plus élevées. Tout d'abord utilisé pour renforcer les hélices d'avions et les cannes à pêche, ce matériau composite est ensuite utilisé dans la construction navale lors de la Seconde Guerre mondiale, puis dans l'aéronautique durant l'après-guerre.

Avec leurs nombreux financements, les États-Unis, la Grande-Bretagne et le Japon sont les instigateurs du développement des plastiques renforcés en fibre de verre.

N'ayant pas le savoir-faire pour mouler et utiliser les résines, les procédés de fabrication vont être très largement modifiés entre 1946 et 1951. Le moulage de la résine et le placement des fibres s'apparentent à de la haute-couture (tissage, drapage et tressage) et les ouvriers réapprennent un savoir-faire d'artisan [1].

## **I.2 Matériaux composites**

### **I.2.1 Définition**

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison de deux ou plusieurs matériaux, qui permettent d'obtenir de meilleures propriétés que celles des composants individuellement. Contrairement aux alliages métalliques, chaque matériau conserve ses

propriétés chimiques, physiques et mécaniques distinctes. Les deux constituants sont le renfort et la matrice.

### **I.2 .2 Intérêt des matériaux composites**

Les matériaux composites sont devenus une catégorie majeure d'éléments structurels. Ces matériaux sont légers, flexibles et présentent une résistance élevée à la corrosion, aux chocs et à la fatigue. En raison de ces propriétés, les matériaux composites sont considérés comme un remplacement des matériaux conventionnels. Les caractéristiques exceptionnelles des composites polymères renforcés par des fibres (PRF) sont leur grande rigidité spécifique, leur grande résistance spécifique, et leur anisotropie contrôlée, qui en font des matériaux très intéressants. Pour ces raisons, les composites avancés à haute performance, sont largement utilisés dans les secteurs de la pâte et du papier, de l'automobile, de la construction ,de l'industrie des semi-conducteurs, du raffinage des métaux, de l'énergie, du traitement des déchets, de la pétrochimie, de l'industrie pharmaceutique et d'autres secteurs. La spécificité des composites est que les propriétés techniques requises pour le produit final peuvent être obtenues par une sélection rigoureuse parmi de nombreuses matrice et renfort [2].

### **I.2.3 Classification des matériaux composites**

Les matériaux composites sont généralement classés sur la base de la géométrie du renfort utilisé. Le renforcement peut se présenter sous forme de fibres ou de particules. En conséquence, deux grandes classifications sont notées : les composites fibreux et les composites particulaires. Une classification plus détaillée est donnée dans la Fig (1).

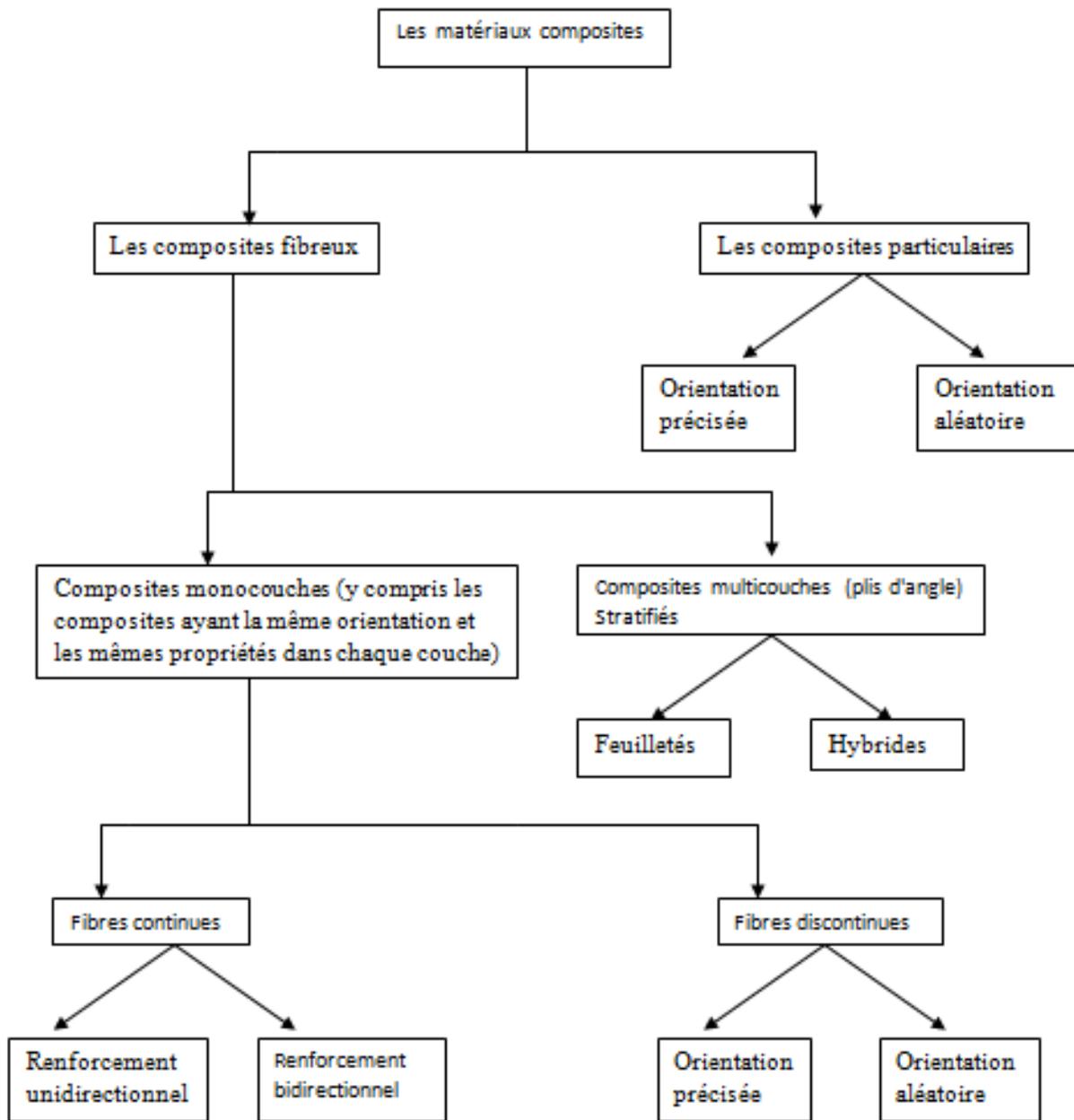


Figure 1: Classification des matériaux composites.

## **I.3 Résines**

### **I.3.1 Définition**

Une résine est un polymère (naturel, artificiel ou synthétique) qui constitue un matériau de base pour la fabrication de plastiques, de textiles, de peintures (liquides ou en poudre), d'adhésifs, de vernis et de mousses polymères. Elle peut être thermoplastique ou thermodurcissable.

Dans un matériau plastique renforcé, la résine, également appelée matrice, très fluide ou très visqueuse, est utilisée comme liant pour réaliser la liaison entre les différentes particules du renfort.

### **I.3.2 Types de résines**

Les thermodurcissables et les thermoplastiques sont les deux types de résine.

#### **I.3.2.1 Résines thermodurcissables**

Les résines thermodurcissables sont les plus utilisées dans l'industrie des composites, elles sont susceptibles d'être transformées qu'une seule fois et deviennent infusibles et insolubles après leur polymérisation. Une fois durcies, leur forme ne peut plus être modifiée. De plus, même après une nouvelle montée en température, la résine ne pourra pas revenir à son état liquide ou pâteux initial.

Les résines thermodurcissables les plus importantes sont énumérées ci-dessous.

##### **I.3.2.1.1 Résines époxydiques**

Les résines époxydiques sont caractérisées par le groupe réactif « époxy » qui se trouve à l'extrémité de la chaîne du polymère, Elles ont un poids moléculaire relativement faible ainsi qu'un faible retrait (1-5 %) pendant la polymérisation. Elles peuvent être partiellement polymérisées et stockées dans cet état.

Les résines époxydes durcies présentent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ainsi qu'une résistance élevée aux produits chimiques et à la corrosion. Leur température de transition vitreuse varie entre 100°C et 270°C. Ces résines vont des liquides à faible viscosité aux solides à poids moléculaire élevé. L'agent de durcissement est l'un des

éléments essentiels du système époxy. Il contrôle la vitesse de réaction et détermine les caractéristiques de performance de la pièce finie [2].

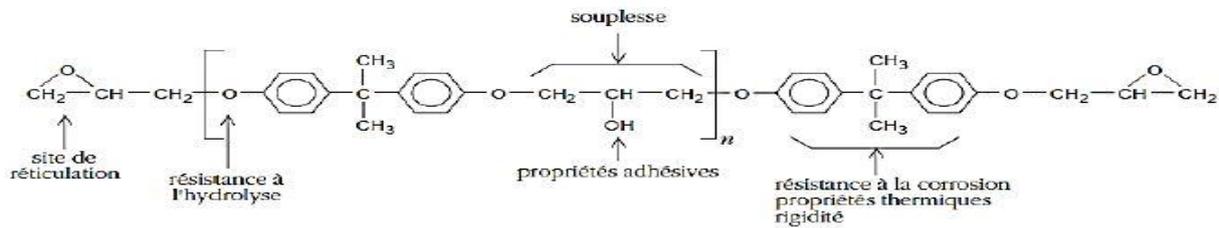


Figure 2: Formule développée de DGEBA

### I.3.2.1.2 Polyesters

Les résines polyester sont largement utilisées en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leur résistance à la corrosion, de leur faible poids et coût. Leur résistance à la traction varie entre 34,5 et 103,5 MPa et leur température de transition vitreuse des résines polyester varie entre 70°C et 120°C, ce qui est inférieur à la résine époxy. Elles sont constituées de polymères linéaires à longue chaîne dissous dans un monomère vinylique (généralement le styrène) [2].

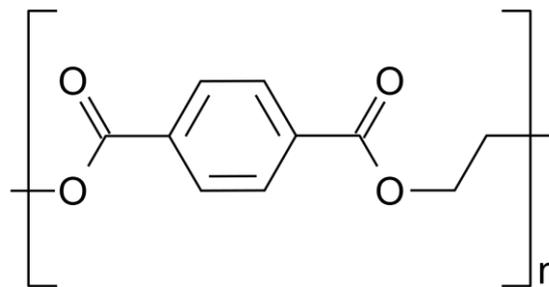


Figure 3: Structure du polytéréphtalate d'éthylène (PET)[2]

### I.3.2.1.3 Polyuréthanes

Les polyuréthanes sont utilisées dans les composites avancés. Ces composés sont formés à la suite d'une réaction entre le polyol et isocyanate, généralement Le **diisocyanate** de toluène (TDI : Toluene **diisocyanate**). On encore diisocyanate de méthylène (MDI) et le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI). Les polyuréthanes sont des polymères polyvalents et présentent de bonnes performances en matière de résistance à la traction (1-69 MPa), de résistance à l'abrasion (indice d'abrasion, NBS allant de 110 à 435) et

de résistance à la rupture (12-192 KN/m). Ces résines sont utilisées pour fabriquer des mousses structurelles renforcées par des fibres [2].

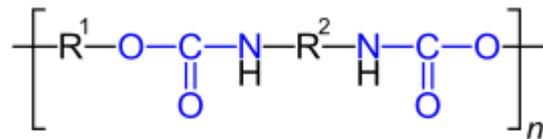


Figure 4: Unité constitutive de répétition de polyuréthanes.

#### I.3.2.1. 4 Résines phénoliques et les résines aminiques

Les résines phénoliques et les résines aminiques constituent un autre groupe de résines thermodurcissables. Elles sont peu coûteuses et possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique et thermique ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. La résistance diélectrique des résines phénoliques chargées de mica<sup>1</sup> varie entre 13 790 et 15 760 V/m, tandis que leur résistance à la traction varie de 38 à 48 MPa. Les résines aminiques sont formées par la réaction contrôlée du formaldéhyde avec divers composés qui contiennent le groupe amine -NH<sub>2</sub>. Ils dégagent peu de fumée et de chaleur en cas d'incendie. C'est pourquoi les intérieurs des avions sont fabriqués avec ces matériaux [2].

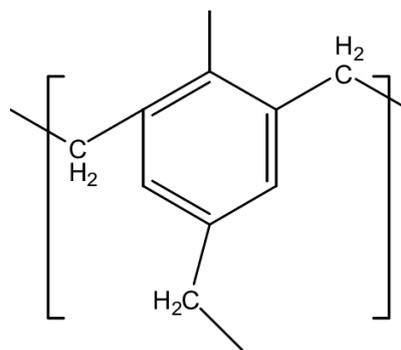


Figure 5: Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique

#### I.3.2.1. 5 Les polyimides

Les polyimides sont une classe relativement nouvelle de matériaux utilisés pour des applications à haute température dans l'industrie des composites. La température de transition vitreuse des polyimides varie entre 320°C et 330°C. La stabilité thermique et la résistance à la

<sup>1</sup> Le mica est le nom d'une famille de minéraux, du groupe des silicates sous-groupe des phyllosilicates formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium.

flamme de ces résines sont meilleures que celles des résines époxy. Les composites à base de polyimide conservent très bien leur résistance dans des conditions environnementales agressives, mais ils restent fragiles et ont un très faible allongement à la rupture [2].

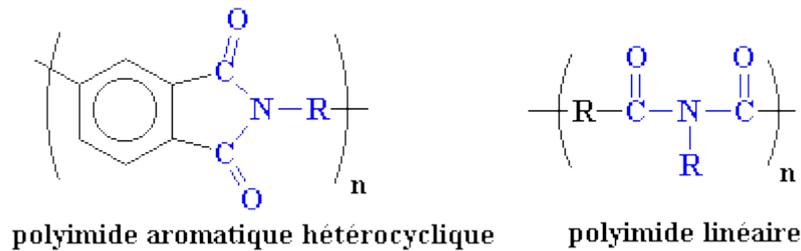


Figure 6: Unité constitutive de répétition de polyimide.

### I.3.2.2 Résines thermoplastiques

Actuellement, les résines thermoplastiques représentent une part relativement faible de l'industrie des PMC. Ces résines sont des solides non réactifs. Le produit final peut être fabriqué par application de chaleur et de pression. Contrairement aux résines thermodurcissables, les résines thermoplastiques peuvent généralement être réchauffées et reformées dans une autre forme, si nécessaire. Les exemples courants de résines thermoplastiques sont le polyéthylène, le polystyrène, le nylon, le polycarbonate, le polysulfone, le sulfure de polyphénylène, l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), etc [2].

Certaines propriétés des principales résines thermoplastiques sont indiquées dans le tableau 01:

Tableau 1: Propriétés typiques de certaines résines thermoplastiques [2].

Résine	Densité	Limite élastique	E(MPa)	retrait cuisson(%)	HDT (°C)	Tg(°C)
Acrylonitrile-Butadiène-Styrène, moulé	0.88–3.5	24.1–73.1	0.78–6.1	_____	65–220	105–109
Polystyrène	1.02–1.18	17.9–60.7	0.3–3.35	0.002–0.008	62–98	83–100
Nylon (PA6)	1.12–1.14	41–166	2.6–3.2	0.003–0.015	68–85	47
Polycarbonate (moulé)	0.95–1.51	46.1–93.1	1.8–3.0	_____	78–187	143–152
Polysulfone	1.37–1.48	60–131	_____	_____	172–213	_____
Polyéthylène, HDPE	0.94–1.53	11–113	0.7–13.6	0.001–0.003	51.7–127	_____

## I.4 Durcisseurs

### I.4.1 Définition

Le durcisseur est l'agent de réticulation qui réagit avec une résine choisie, et relie les chaînes des monomères pour former un réseau tridimensionnel réticulé. Il en existe de nature différente (amines, anhydride ...) ils se distinguent par leur fonctionnalité [4].

### I.4.2 Types de durcisseurs

#### I.4.2.1 Durcisseurs aminés

Les durcisseurs aminés réticuleront les résines époxy soit par un mécanisme catalytique, soit en formant des ponts entre les molécules époxy.

En général, les amines primaires et secondaires agissent comme des durcisseurs réactifs tandis que les amines tertiaires sont des catalyseurs [5].

### a) Polyamines aliphatiques

Un des plus célèbres est la **triéthylènetétramine, ou TETA**, qui confère des caractéristiques honorables, mais il a l'inconvénient de donner des allergies lors contact. D'autres durcisseurs amines présentent des propriétés très variées (du point de vue durée d'emploi, température et temps de durcissement) [6] .

### b) Polyamino-amides (Vers amide de Shering)

C'est une classe voisine de la précédente, mais présentant les différences suivantes :une plus longue durée d'emploi, la possibilité de couler de plus grosses masses (ce qui est mis à profit dans la confection des jonctions de câbles) et, surtout, une plus grande flexibilité du produit fini en particulier, on les préfère aux polyamines aliphatiques pour l'enrobage de pièces fragiles en électronique (bobinages à fils très fins de quelques microns, en capsulage de composants électroniques supportant mal les contraintes dues à la résine d'enrobage...) [6] .

### c) Polyamines aromatiques

Contrairement aux polyamines alicycliques, ces durcisseurs comportent des noyaux non saturés. Les plus connus sont le **DDM** ou **MDA** (c'est-à-dire le diaminodiphénylméthane ou, ce qui revient au même, la méthylènedianiline) et le **DDS** (diaminodiphényl- sulfone).[6]

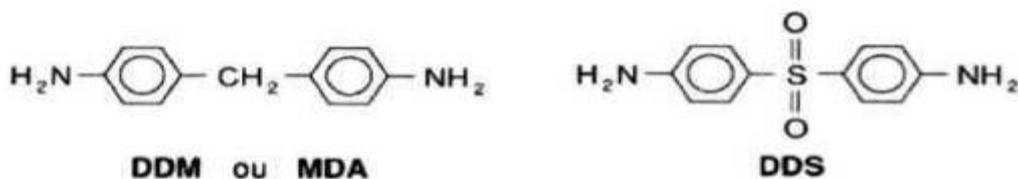


Figure 7: Polyamines aromatiques : DDM et DDS.

## I.4.2.2 Anhydrides d'acides

### a) L'anhydride phtalique (PA) et l'anhydride tétrahydrophthalique (THPA)

Ils sont solides à température ambiante, souvent utilisés en mélange car la température de fusion du mélange est plus faible que celles des deux constituants ;

### b) L'anhydride hexahydrophthalique (HHPA)

C'est le durcisseur idéal des résines cycloaliphatiques pour applications électriques en extérieur ;

**c) L'anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA)**

C'est un mélange liquide de plusieurs isomères, recommandé pour effectuer l'imprégnation de bobinages, pour la pultrusion et l'enroulement filamentaire, et même pour les réalisations de pièces massives.

**d) L'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA)**

On l'utilise en mélange avec d'autres anhydrides pour « doper » ces derniers en température, mais c'est un produit relativement cher ;

**e) Le MNA (en anglais : methyl-nadic-anhydride)**

Il est utilisé pour des imprégnations de classes électriques élevées.

**f) L'anhydride dodécénylsuccinique (DDSA)**

Il confère aux résines souplesse et faible température de transition vitreuse (60 °C environ), il permet l'encapsulation de petits composants électroniques

**I.4.2.3 Le durcisseur HY 905 de Ciba-Geigy**

C'est un durcisseur liquide permet de réaliser aussi bien des enrobages que des imprégnations : dans cette application, son pouvoir mouillant vis-à-vis du verre et des fils de cuivre est très apprécié [6].

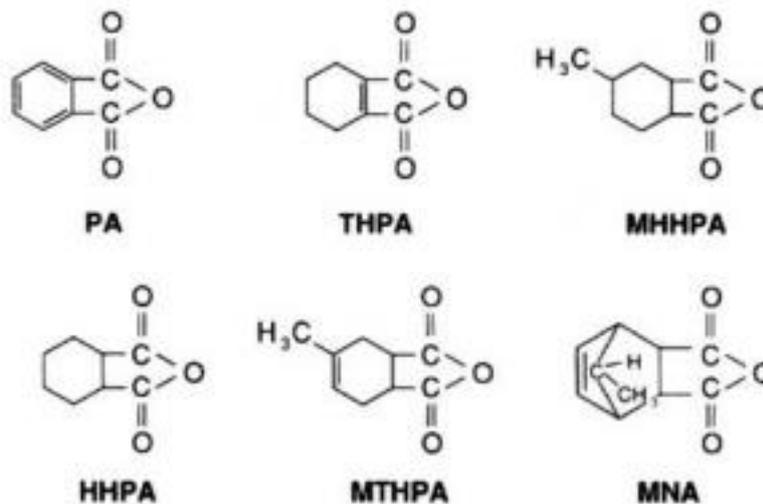


Figure 8: Principaux durcisseurs anhydrides.

### **I.4.3 Choix d'un durcisseur**

Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques à savoir :

- La Viscosité du mélange réactif.
- La Durée de vie en pot du mélange.
- La Réactivité du système lors de la mise en œuvre.
- La Propriétés finales : Tg, module, reprise d'eau... etc [4].

## **I.5 Renfort et charge**

### **I.5.1 Renforts**

#### **I.5.1.1 Définition**

Un renfort est tout produit qui permet d'améliorer les propriétés de la matrice (mécanique, thermique, chimique...) et assurer les meilleures propriétés mécaniques du matériau composite à élaborer [7].

#### **I.5.1.2 Propriétés des renforts**

Les fibres comme matériaux de renforcement offrent deux avantages.

Premièrement, le matériau en vrac est toujours plus résistant lorsqu'il est produit sous forme de fibres de petit diamètre, en raison de l'exclusion naturelle des défauts à grande échelle.

Deuxièmement, la configuration des fibres permet de personnaliser les propriétés dans des directions spécifiques. Les fibres ajoutées au système de résine confèrent une résistance à la pièce finie. Le matériau de renforcement est sélectionné en fonction des propriétés souhaitées pour le produit final. Diverses formes de fibres telles que les fils, les startifil<sup>2</sup>, les brins coupés, les tissus et les nattes sont utilisés dans les composites avancés.

---

<sup>2</sup>Ce terme est actuellement consacré pour le verre textile. Il serait commode d'en généraliser l'utilisation aux autres renforts.

## Chapitre I : Matériaux composites Notions et état de l'art

Chacun d'entre eux a son application spécifique. Les fils et les mèches sont utilisés dans des procédés tels que le bobinage de filaments ou la pultrusion<sup>3</sup>. Lorsque des préformes sont utilisées dans la fabrication de pièces, des tissus ou des tapis sont nécessaires.

Quatre types de fibres sont utilisés dans l'industrie des composites avancés. Il s'agit du verre, du carbone, de l'aramide et du bore. Les propriétés de ces fibres sont mentionnées dans le tableau 02 [8].

**Tableau 2: Propriétés de certaines fibres.**

Fibre	Densité	Résistance à la traction(MPa)	Module de traction(GPa)	Allongement à la rupture (%)
Verre E	2.54	3450	72	4.5
Verre S	2.49	4300	87	5.3
Carbone (HT)	1.8	5000	250	1.6
Aramide (kelvar 49)	1.44	3600	131	2.8
Bore	2.6	3500	400	0.8

### I.5.1.3 Types de renforts

#### a) Fibres de verre

Les fibres de verre sont constituées d'unités de tétraèdres (SiO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> dans le squelette et sont amorphes par nature. C'est le matériau de renforcement le plus courant pour les PMC (polymer matrix composite), car il offre une résistance élevée pour un coût relativement faible. Elles sont disponibles sous forme de fibres continues et courtes. Cependant, elles présentent une faible résistance à l'abrasion, une faible adhérence à la matrice polymère et une tendance à absorber l'humidité [9].

---

<sup>3</sup>La pultrusion ou extrusion par tirage est un procédé de mise en œuvre en continu de tubes et profilés en matériaux composites.



**Figure 9: Bobine en fibre de verre.**

### **b) Fibres de carbone**

Les fibres de carbone ont une résistance et une rigidité élevées et sont utilisées dans une variété d'applications structurales et électriques. La résistance et la rigidité des fibres de carbone (type HT) sont de 5000 MPa et 250 GPa, respectivement. Cependant, elles peuvent varier en fonction du précurseur utilisé. Elles sont fabriquées par chauffage, oxydation et carbonisation de fibres de polymère polyacrylonitrile<sup>4</sup> (PAN) ou d'autres précurseurs, comme la rayonne<sup>5</sup> et le brai<sup>6</sup> de pétrole. La fibre à base de PAN est la plus couramment utilisée aujourd'hui dans l'industrie des composites avancés [9].

---

<sup>4</sup>Le polyacrylonitrile est un polymère très cohésif. Il fait partie de la famille des acryliques. L'acrylonitrile est polymérisé par voie radicalaire.

<sup>5</sup> C'est un matériau naturel fabriqué à partir de la cellulose obtenue à partir de pulpe de bois ou de coton

<sup>6</sup>C'est un résidu pâteux de la distillation du goudron ou du pétrole



**Figure 10: Bobine de fibre carbone.**

**c) Fibres d'aramide**

Les fibres d'aramide (Kevlar) sont fabriquées à partir de polyamides aromatiques et possèdent des propriétés uniques telles qu'une bonne résistance à la traction, une stabilité thermique, une stabilité dimensionnelle et de bonnes caractéristiques en terme de flexion, d'aptitude au traitement textile et de résistance aux produits chimiques. Les valeurs de résistance et de rigidité des fibres d'aramide (Kevlar 49) sont respectivement de 3600 MPa et 131 GPa. L'inconvénient des fibres d'aramide est qu'elles sont difficiles à usiner [9].



**Figure 11: Bobine de fibre d'aramide.**

#### **d) Fibres de bore**

Les fibres de bore sont fabriquées par dépôt chimique en phase vapeur dans lequel un fin fil de tungstène ou un filament de graphite est utilisé comme âme et du trichlorure de bore gazeux comme source de bore. Le diamètre des fibres varie de 0,1 à 0,2 mm. Elles ont une faible densité, une forte résistance à la traction et un module d'élasticité élevé. Les valeurs de résistance et de rigidité sont 3500MPa et 400 GPa, respectivement. Les fibres de bore sont difficiles à tisser et tresser, en raison de leur grande rigidité. Elles peuvent être transformées en bandes imprégnées de résine pour le laminage et l'enroulement de filaments. Ces fibres ont des applications limitées dans l'industrie aérospatiale en raison de leur coût élevé [9].



**Figure 12: Bobine en fibre de bore.**

## **I.5.2 Les charges**

### **I.5.2.1 Définition**

Une charge est une substance qui permet de modifier les propriétés mécaniques, électriques et thermiques des polymères, d'améliorer leur aspect visuel ou de réduire les coûts (appelée dans ce cas charge inerte ou diluant), elle se trouve sous forme organique et inorganique [10].

### **I.5.2.2 Types de charges**

#### **a) Les charges organiques**

Ce sont des charges de nature cellulosiques, elles sont utilisées beaucoup plus dans les résines thermodurcissables. Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût moins cher et leur faible densité. On peut distinguer : les farines de bois, les farines d'écorces de fruit et de noyaux, les fibres végétales, les pâtes de cellulose, et les amidons [11].

#### **b) Les charges minérales**

Les charges minérales se trouvent généralement sous deux formes :

##### **- Craies**

La craie ou blanc de Champagne peut contenir jusqu'à 99 % de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. La taille moyenne de ses particules varie de 1 à 3  $\mu\text{m}$  [11].

Le calcaire et le marbre contiennent 80 à 90 % de calcite et des quantités variables d'oxyde de magnésium et de silice. La taille des particules est comprise entre 0,5 et 30  $\mu\text{m}$ .



**Figure 13: Blanc de Champagne.**

- **Carbonates**

Le carbonate de calcium-magnésium ( $MgCO_3.CaCO_3$ ) est préparé à partir des minerais de dolomite. On l'utilise comme charge et aussi comme retardateur de flamme, ajouté à du trioxyde d'antimoine.

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



**Figure 14: Carbonate de calcium.**

Il est surtout utilisé avec le PVC et dans les matières thermodurcissables (SMC, BMC) ainsi que les polyuréthanes (RIM) en raison de son caractère hydrophobe [10].

Les charges minérales existent aussi sous forme de Silices, Tales et Wollastonite :

- **Les silices**

La silice ( $SiO_2$ ), à l'état pur ou combinée avec des oxydes métalliques, est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules.

Son incorporation dans la résine améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés, par exemple ceux en poly(méthacrylate de méthyle).

On constate également l'augmentation de la température de transition vitreuse, du module d'Young et de la résistance en compression, ainsi que la réduction du gonflement dans les solvants [11].



**Figure 15: Poudre de silice.**

- **Les talcs**

Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage.

Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques. Il leur confère une meilleure résistance au fluage ainsi qu'une plus grande rigidité. Notons également que l'introduction de talc facilite l'usinage des produits finis [11].



**Figure 16: La poudre de talc.**

- **La wollastonite**

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

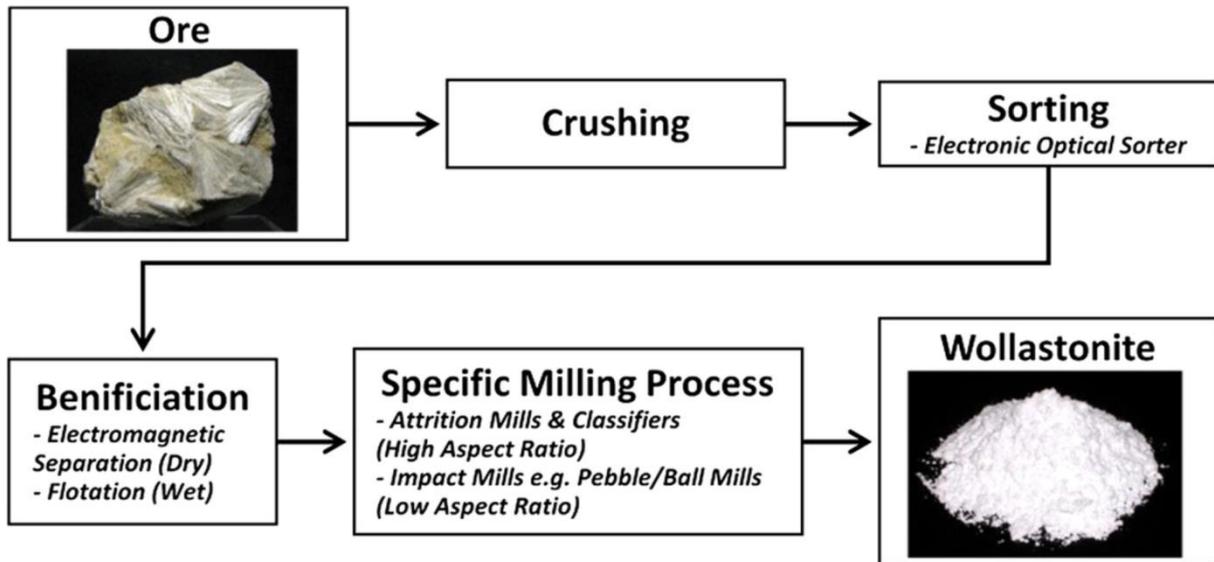


Figure 17: Elaboration de poudre de Wollastonite.

On cite aussi les argiles et alumino-silicates. Ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la silice (42 à 70 %) et de l'alumine (14 à 45 %).

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

Le kaolin calciné est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants.

Mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides.

- La vermiculite est utilisée comme charge de faible densité dans les plastiques renforcés de fibres de verre.

- Le mica augmente la stabilité dimensionnelle des pièces moulées ; il améliore les propriétés électriques et thermiques, la résistance aux acides et aux bases, et diminue la reprise d'eau [11].

## I.6 Procédés de fabrication des composites à matrice polymère

Les processus de fabrication des composites évoluent très rapidement pour s'adapter aux volumes de production, géométries complexes et aux exigences de qualité.

Historiquement, les premiers procédés de production des composites à matrice organique étaient le moulage par contact et le moulage par pulvérisation. Aujourd'hui, ces procédés sont rarement utilisés pour les composites à matrice organique à cause de leurs faibles taux de production et de la variabilité de la qualité des pièces finales [12].

Les procédés de fabrication les plus utilisées aujourd'hui sont par la voie humide, ou procédés LCM (Liquid Composite Molding), regroupent : **le procédé par injection (RTM) et les procédés par infusion (LRI).**

### I.6.1 Le procédé par injection (RTM)

Le procédé RTM classique correspond au moulage par injection de résine dans un moule rigide et fermé. Ce procédé est relativement similaire aux procédés standards d'injection de pièces en plastique à la différence près que le moule n'est initialement pas vide, mais contient un renfort fibreux sec. Dans ce procédé, l'écoulement de la résine à travers le renfort fibreux est généralement orienté dans le plan des nappes de fils (renfort). Après réticulation totale de la résine, la pièce finale peut être démoulée [11].

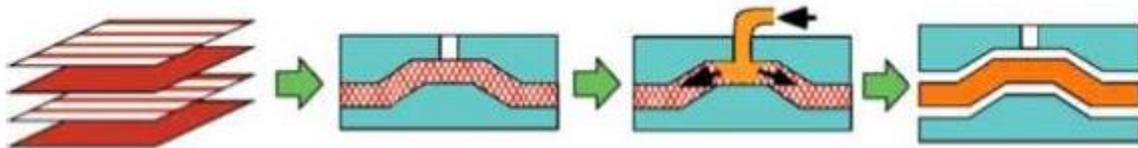


Figure 18: Procédé de fabrication RTM.

### Les avantages

Les principaux avantages du RTM résident dans l'utilisation d'un moule totalement clos induisant un bon contrôle dimensionnel des pièces fabriquées. Ce contrôle de la géométrie implique également une bonne maîtrise macroscopique du taux volumique de fibres et des propriétés mécaniques directement liées.

Une régulation de la pression permet d'avoir une bonne gestion des vitesses d'écoulement et ainsi une meilleure maîtrise des paramètres du procédé [12].

## Les inconvénients

Le principal inconvénient provient du coût des moules, limitant l'utilisation à de grandes séries. L'augmentation de la taille des pièces induit une augmentation des efforts et il est parfois difficile de garantir une bonne étanchéité et une faible déformation des moules.

Pour les pièces complexes de grandes dimensions, il apparaît également des difficultés de remplissage du moule (zones sèches). Il est possible de résoudre ces problèmes en utilisant une stratégie d'injection adaptée mais ces études sont généralement longues et coûteuses en plus de nécessiter de nombreux essais [12].

### I.6.2 Moulage par infusion (LRI)

Le moulage par infusion est un procédé moderne de mise en œuvre des matériaux composites. Elle consiste à la mise sous vide, dans un moule fermé par une bâche, des renforts secs qui sont imprégnés par la suite avec l'arrivée de résine qui est aspirée par la dépression créée dans le moule. Cette technologie autorise la réalisation de pièces monolithiques (faible et forte épaisseur), pseudo sandwich et sandwich [12].

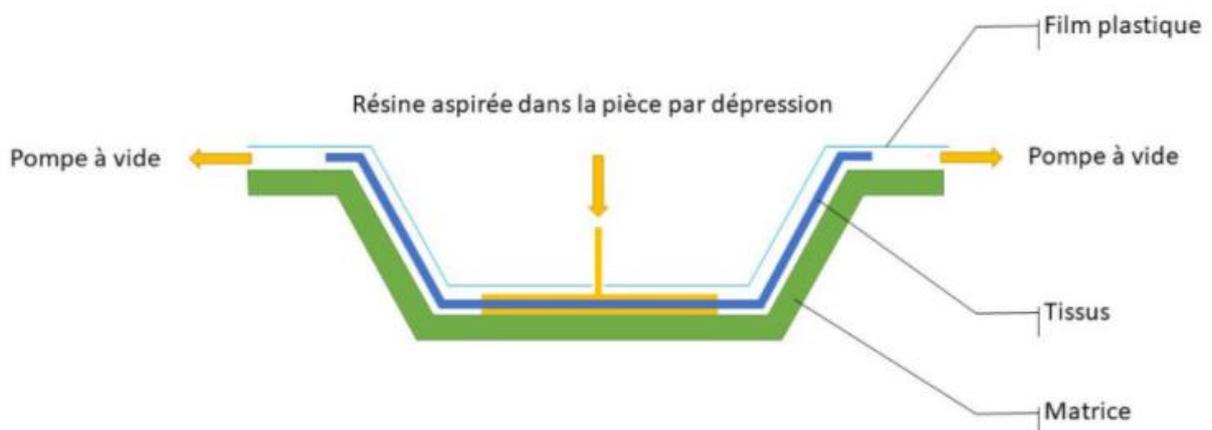


Figure 19: Moulage par infusion.

## Les avantages

– L'infusion de la résine est le plus souvent réalisée dans l'épaisseur dans le but d'optimiser les distances parcourues et les temps de fabrication. De plus, cette stratégie d'élaboration réduit très largement les problèmes de zones sèches pouvant être observés en RTM sur des pièces de grandes dimensions. Les pièces ainsi créées présentent une meilleure homogénéité ainsi que

des taux volumiques de fibres proches de 60% (objectif visé pour les composites dits hautes performances).

– L'utilisation d'un demi-moule, en plus d'être un gain financier, permet d'être plus polyvalent en offrant la possibilité de réaliser des pièces de différentes épaisseurs avec le même outillage [12].

### **Inconvénients**

– Tout comme le procédé RTM, le développement de ces procédés sur des pièces de formes complexes engendre une mise au point délicate et actuellement principalement basée sur une approche expérimentale par essais/erreurs.

L'ensemble de la préforme étant sous vide, une attention particulière doit être apportée aux fuites pour garantir une qualité de pièces parfaite ainsi qu'un bon état de surface (pour éviter les gradients de propriétés et les zones sèches).

–La prévision de l'épaisseur finale d'une pièce composite est un peu complexe [12].

***Chapitre II : Système résine (Résine  
époxy et durcisseur Amine)***

## **II.1 Introduction**

Le terme **époxyde** désigne une grande variété de **prépolymères** comportant un ou plusieurs **motifs époxydiques** qui, après polycondensation avec un durcisseur, conduisant à des produits thermo-durcis dont les principales applications concernent le collage et les **matériaux composites** (matrice époxyde avec des renforts en fibre de verre ou de carbone). Il s'agit de produits performants qui rentrent dans un **très grand nombre d'applications**, dont certaines sont d'un niveau technique incontestablement élevé, comme l'industrie aéronautique et automobile (collages de structures et de panneaux), l'industrie électrique moyenne et haute tension (surtout appareillage électrique), l'électronique (enrobages de condensateurs, confection de circuits imprimés, etc.), le sport (skis, raquettes, arcs et flèches de compétition, cadres de vélos en carbone, roues lenticulaires...), les outillages (modèles à reproduire, maîtres modèles, boîtes à noyaux, etc.), les stratifiés et composites (nids d'abeilles, structures triangulaires, arbres de transmission, carrosseries de voitures de sport...) et aussi les revêtements résistant aux agents chimiques, réparation de fissures de barrage, etc [5].

### **II.1.1 Historique**

Les résines époxyde furent découvertes presque simultanément par le suisse Castan et l'américain Greenlee. En 1936, Pierre Castan cherchait un matériau adapté aux prothèses dentaires. Il découvrit que l'adjonction d'anhydrides d'acides à des composés époxyde provoquait une réaction de polyaddition donnant naissance à des plastiques de haute qualité. Les premiers brevets furent déposés au profit de la Société de Trey Frères dans laquelle travaillait Castan. La licence fut ensuite cédée à Ciba SA à Bâle qui, après un programme de recherche et de développement poussé, lança la première application industrielle en 1946. Quarante ans plus tard, la marque déposée Araldite est devenue célèbre à l'échelle mondiale [2].

Vers 1939, aux Etats-Unis, le docteur Greenlee de la société Devoe & Reynolds synthétisa des résines époxyde de façon analogue à P. Castan mais en obtenant des masses moléculaires plus élevées. Son invention était destinée à la préparation de résines pour des revêtements de surface. La plupart du temps, les époxydes sont employés 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 dont les plus importants sont les charges. Les résines époxyde sont des produits performants qui possèdent de nombreuses qualités (bonne tenue mécanique, bonne tenue aux agents chimiques, faible reprise d'humidité, excellente adhérence, faible retrait, bonne mouillabilité des renforts).

Les principaux fabricants de résines époxyde sont : Shell Chemical Co. (Epon, Eponol, Epikote), Ciba-Geigy (Araldite), Dow Chemicals. La production mondiale est de 600 000 tonnes dans les années 1990. Dans tous les cas, le principe de synthèse est le même [6].

### **II.1.2 La chimie des résines époxydes**

La chimie des résines époxydes fait intervenir deux étapes distinctes, et parfois même trois : — la préparation de la molécule de résine, qui est assurée par le fabricant de résine et qui aboutit à un monomère plus ou moins complexe, mais comportant toujours au moins un motif époxydique, sinon deux, trois, ou même quatre ;

— éventuellement, une formulation par mélange ou une modification de cette molécule par réaction chimique (par exemple : incorporation d'une charge dans une résine ou un durcisseur), sinon par un formulateur spécialisé qui peut être le fabricant de résine (c'est notamment le cas de la formulation des poudres à mouler époxydes) ;

— le passage du monomère (ou de la résine formulée) à un réseau tridimensionnel, qui est toujours assuré par l'agent de réticulation [6].

### **II.1.3 L'agent de réticulation**

Mis à part des applications très particulières dont nous parlerons brièvement, ces résines sont la plupart du temps employées avec un agent de réticulation appelé **durcisseur**. Parfois, on adjoint au durcisseur un **accélérateur** qui est chargé de faire démarrer la réaction. Parfois aussi, on ajoute des adjuvants supplémentaires dont les plus importants sont les **charges**. Donc, dans la plupart des cas, les résines époxydes réticulent avec un durcisseur pour former un réseau tridimensionnel, qui est stable et, de ce fait, infusible. Ainsi réticulables, ces systèmes constituent des matières thermodurcissables qui les apparentent à certains polyuréthanes de coulée : en effet, dans les deux cas, la réticulation est une réaction de polyaddition puisqu'il n'y a pas départ de tiers produit, comme l'eau : c'est ce qui explique le faible retrait de ces matières [6].

## **II.2 Résine époxy DGEBA (LR 285)**

### **II.2.1 Définition et propriétés**

Jusqu'à présent, dans le domaine des biomatériaux, beaucoup des efforts de recherches dans la chimie des polymères synthétiques sont destinés vers la synthétisation des polymères résistants à la biodégradation. La corrosion des implantations métalliques à pousser à rechercher des nouveaux biomatériaux synthétiques de nature polymérique.

Les premières résines apparues sur le marché étaient à base de bisphénol A (A pour acétone) et d'épichlorhydrine. C'est de loin encore les plus répandues puisqu'elles constituent à elles seules 95 % du tonnage mondial [12].

On fait réagir, en présence de soude, une certaine quantité de bisphénol A avec de l'épichlorhydrine et l'on obtient schématiquement la réaction globale représentée sur la figure 21.

On voit qu'il y a formation de sel de sodium et départ d'eau (à ce point de vue, on peut dire qu'il y a polycondensation au cours de la réaction). En fait, le mécanisme est plus complexe et l'on obtient en général des chaînes partiellement ramifiées. Suivant la valeur moyenne de l'indice  $n$ , la macromolécule est plus ou moins longue :

- si  $0 < n < 1$  : la résine époxyde est liquide ;
- si  $1 < n < 1,5$  : la résine est très visqueuse ;
- si  $n > 1,5$  : la résine est solide.

Ce paramètre  $n$  dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le bisphénol A.[13]

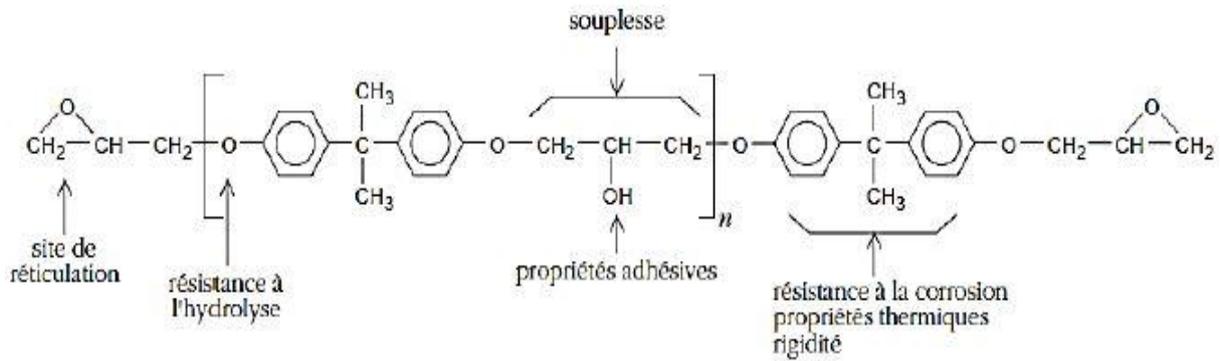


Figure 20: Formule développée du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA)

Le degré de polymérisation « n » va modifier les propriétés du DGEBA notamment en termes de viscosité.

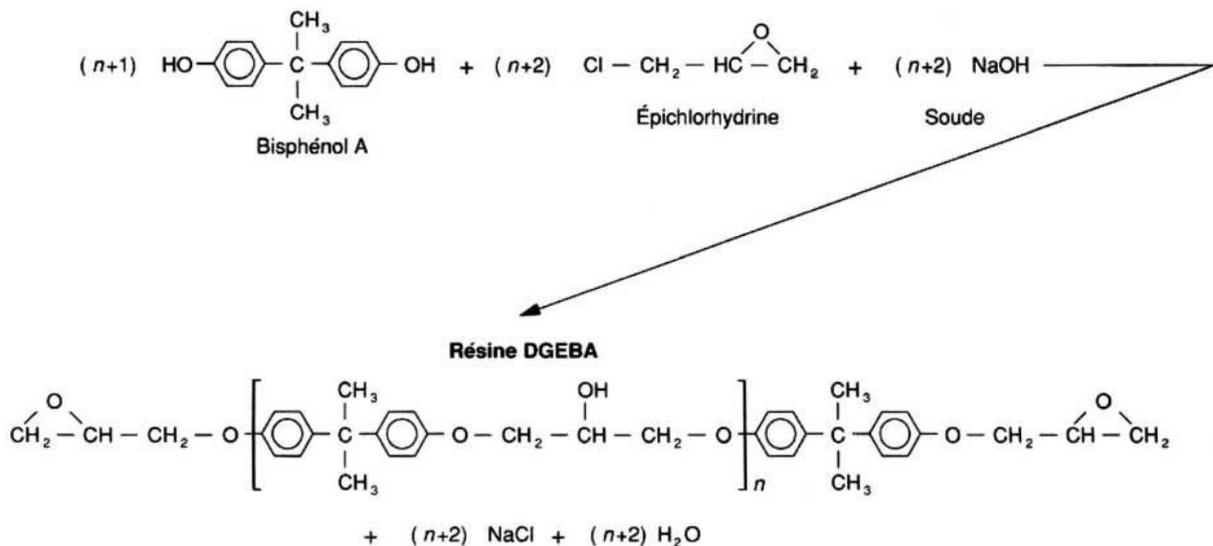


Figure 21: Synthèse des résines à base de bisphénol A.

## II.2. 2 Les groupes époxydiques

Les groupes époxydiques  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-$  (un oxygène branché sur deux carbones consécutifs) qui, à chaque extrémité de la chaîne, sont responsables de la très grande réactivité des résines époxydes. Mais il ne faut pas oublier que **les groupes hydroxyles OH**, qui se trouvent au milieu de la molécule, peuvent également réagir ; ce sont même eux qui initient la réaction avec les durcisseurs du type anhydride [6].

### II.2.3 Elaboration de la résine DGEBA (mécanisme réactionnel et procédés de synthèse)

Les résines époxy DGEBA sont des produits de réaction du bisphénol A et de l'épichlorhydrine.

Le bisphénol A est préparé par réaction de l'acétone et du phénol.

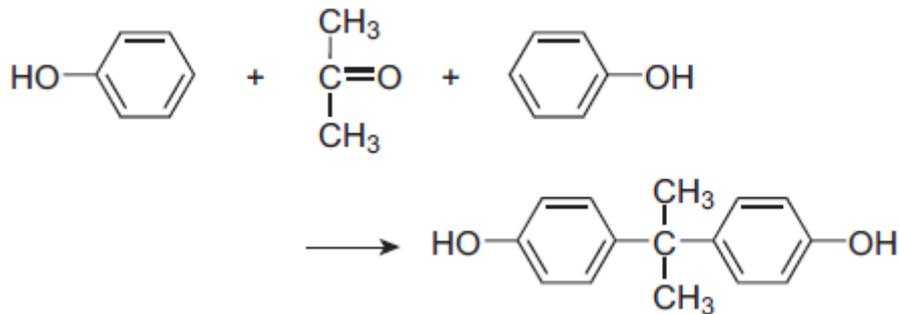


Figure 22: Préparation du bisphénol A à partir d'acétone et de phénol.

Comme ces précurseurs sont facilement disponibles et que le bisphénol A est simple à fabriquer, c'est le phénol dihydrique préféré pour la fabrication des résines époxy. Comme la plupart des résines époxy sont de faible masse molaire et que la couleur n'est pas particulièrement critique, le degré de pureté du bisphénol A ne doit pas être aussi élevé que lorsque ce précurseur est utilisé dans les résines de polycarbonate. Le bisphénol A ayant un point de fusion de 153 °C est considéré comme adéquat pour la plupart des applications, mais des matériaux moins purs peuvent souvent être utilisés[5].

L'épichlorhydrine, le composé le plus coûteux, est dérivée du propylène par la séquence de réactions montrée dans la figure 23 :

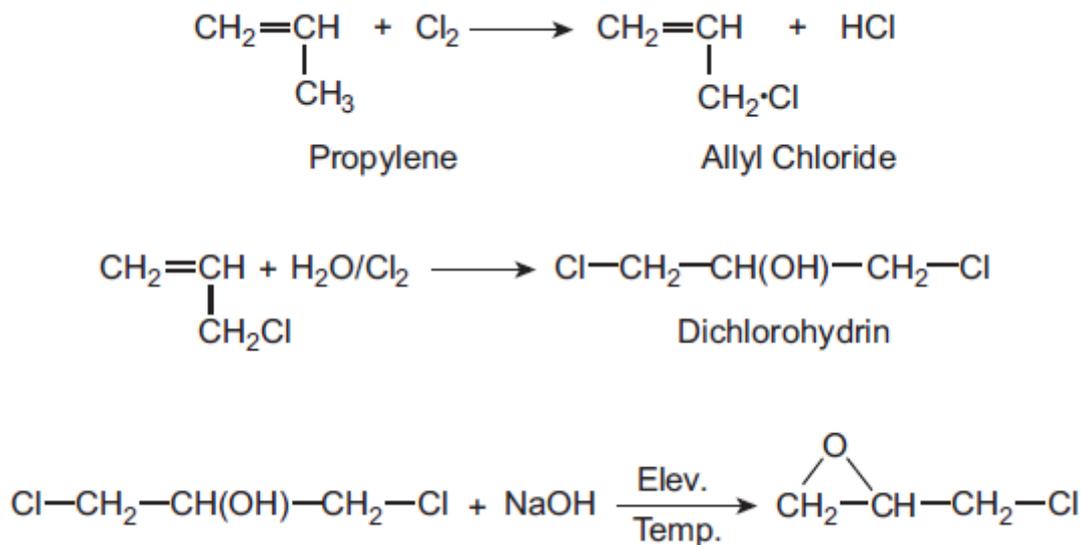


Figure 23: Préparation de l'épichlorhydrine à partir du propylène et du chlorure d'allyle.

Il est à noter que les étapes initiales sont les mêmes que celles utilisées pour la fabrication du glycérol. La matière est disponible commercialement à 98% de pureté et est un liquide mobile incolore.

De nombreuses résines liquides commerciales sont essentiellement constituées de l'éther diglycidyle de bisphénol A de faible masse molaire, avec de petites quantités de polymères de masse molaire supérieure. La formation de l'éther diglycidyle est illustrée par la figure 24 :

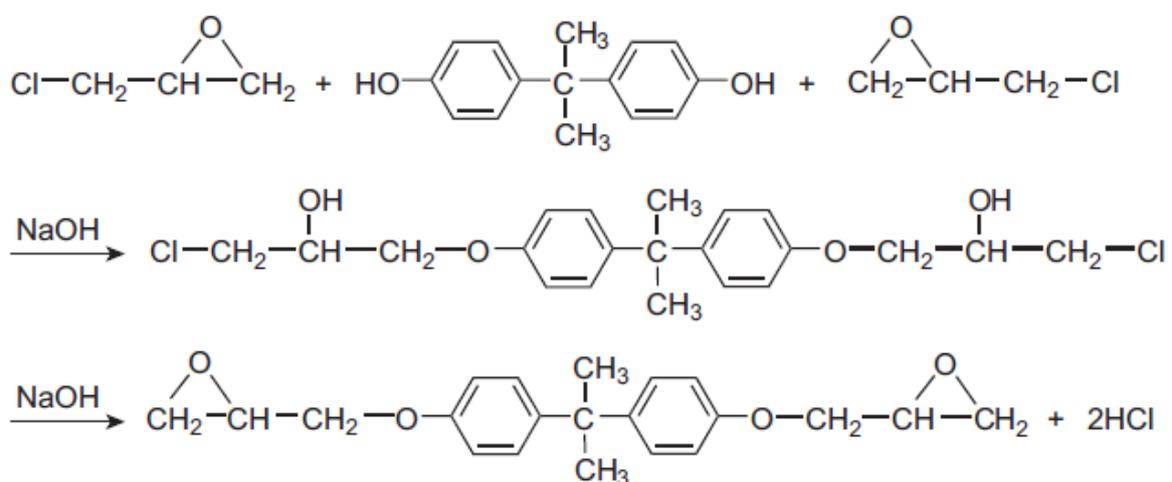


Figure 24: Fabrication de l'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA).

L'acide chlorhydrique libéré réagissant avec la soude pour former du chlorure de sodium.

Bien qu'il semble, à première vue, que l'éther diglycidyle soit préparé par un rapport molaire de 2:1 épichlorohydrinebisphénol A, des considérations de probabilité indiquent qu'une espèce de masse molaire plus élevée sera produite.

Expérimentalement, on constate en fait que lorsqu'un rapport de 2:1 est employé, le rendement de l'éther diglycidyle est inférieur à 10%. Par conséquent, dans la pratique, on peut utiliser deux à trois fois la quantité stœchiométrique d'épichlorohydrine [5].

## **II.3 Durcisseur IPDA (LH 285)**

### **II.3.1 Définition et propriétés**

Les durcisseurs désignent les substances utilisées pour « polymériser » les résines époxy et les transformer en plastiques époxy. Les amines, les acides, les anhydrides d'acide, les phénols, les alcools et les thiols constituent les durcisseurs les plus couramment utilisés pour les résines époxy.

#### **II.3.1.1 Les durcisseurs amines**

Les durcisseurs aminés participent à la réticulation des résines époxy soit par un mécanisme catalytique, soit par la formation des ponts entre les molécules époxy.

En général, les **amines primaires** et secondaires agissent comme des **durcisseurs réactifs** tandis que les **amines tertiaires** sont des **catalyseurs**.

La di-éthylène-tri-amine et la tri-éthylène-tétra-amine sont des amines aliphatiques primaires très réactives avec respectivement cinq et six atomes d'hydrogène actifs disponibles pour la réticulation [4].

#### **II.3.1.2 Le durcisseur IPDA**

L'Isophorone diamine (IPDA) est un durcisseur commun des résines époxy. Des recherches ultérieures peuvent identifier d'autres produits ou des utilisations industrielles de ce produit chimique.

Des autres appellations de l'Isophorone diamine (IPDA) :

Ce produit chimique peut apparaître sous différents noms, y compris :

1-Amino-3-aminométhyl-3,5,5-triméthyl cyclohexane

3-Aminométhyl-3,5,5-triméthyl cyclohexylamine

5-Amino-1,3,3-Triméthyl Cyclohexanemethanamine

Cyclohexanemethanamine, 5-amino-1,3,3-triméthyl- IPDA

Cette liste n'est peut-être pas exhaustive, puisque les fabricants introduisent et suppriment des produits chimiques de leurs gammes de produits.

Le co-monomère utilisé afin de polymériser le monomère époxyde le plus souvent une amine, qui est l'agent de réticulation., figure 2.2, est l'IsophoroneDiAmine (IPDA) [5].

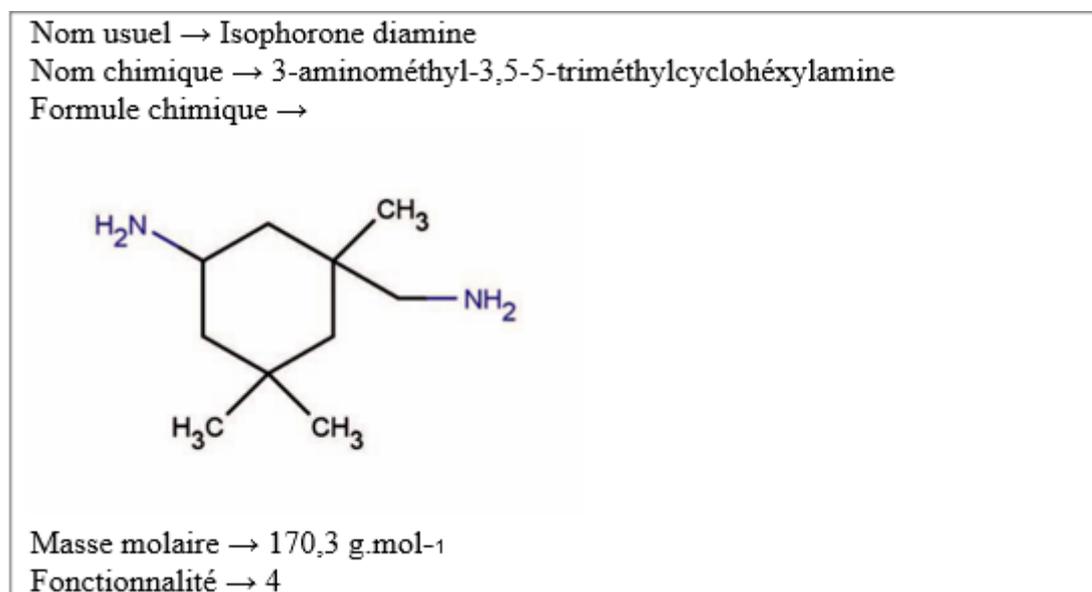
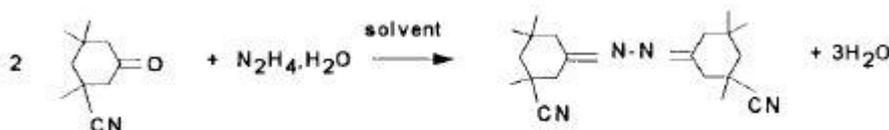


Figure 25: Isophorone diamine (IPDA).

### II.3.2 Elaboration du Durcisseur IPDA (LH 285) (mécanisme réactionnel et procédés de synthèse)

Le processus de synthèse de l'IPDA se résume en deux parties consécutives :

#### II.3.2.1 Synthèse de l'azine



La réaction entre un groupe carbonyle et l'hydrazine est une réaction classique et **la source d'hydrazine** préférée était **l'hydrate d'hydrazine** car c'est un produit industriel facile à utiliser. Afin d'obtenir un procédé industriellement viable différents paramètres de la réaction ont été optimisés :

- Influence du catalyseur : Il est bien connu que l'addition d'un acide améliore considérablement la vitesse et le rendement de la synthèse de l'azine.

Dans ce cas, l'acide formique est préférable comme catalyseur en raison de son acidité et de sa miscibilité dans le milieu organique. L'acide formique a été utilisé à un ratio molaire de 2 rapports molaires par rapport à l'IPN.

- Influence du solvant : La réaction peut être conduite dans divers solvants tels que l'xylène ou les alcools. Néanmoins, les solvants polaires comme les alcools sont préférés.

Il n'y avait pas de grandes différences de sélectivité entre les alcools C1 à C4 mais le méthanol est préféré pour plusieurs raisons :

La principale était l'homogénéité du milieu et la bonne solubilité de l'IPN à la température de la réaction. De plus, à température ambiante, l'isophoronitrile azine (IPNA) précipite et les cristaux blancs produits sont facilement récupérés par filtration (taux isolé 96 % contre 97,9 % pour le rendement de la réaction).

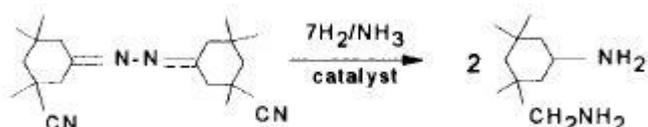
Par comparaison, en milieu xylène, l'hydrazine aqueuse n'était pas complètement miscible et l'isophoronitrile azine était partiellement soluble. Ainsi, le taux du produit isolé n'était que de 76 % contre 92,6 % pour le rendement de la réaction.

- Temps de réaction : De bonnes conversions et sélectivités ont été obtenues après deux heures, avec le méthanol comme solvant et l'acide formique comme catalyseur. En dessous de

ce temps, des traces d'isophoronenitrile sont non converti et surtout d'hydrazone qui ont précipité avec l'isophoronenitrile azine [14].

### II.3.2.2 Synthèse de l'IPDA

Dans la seconde étape, l'intermédiaire a été soumis à une hydrogénation et l'isophoronediamine (IPDA) a été obtenue selon la réaction globale ci-dessous :



La réaction est optimisée avec le **Nickel de Raney** comme catalyseur (10 % en poids). La température et la pression sont optimisées pour meilleurs résultats avec une température de 150°C et une pression de 60bar. Cette température est un bon compromis permettant un taux d'hydrogénation normal sans perte de sélectivité. Les températures élevées affectent la sélectivité. La formation d'IPDA méthylés (mono et di) et d'autres produits inconnus ont été observé. Si on opère en dessous de 100°C, la réaction ne se produisait pas. La pression a également été choisie aussi basse que possible pour obtenir une bonne sélectivité en IPDA. Un autre point est l'utilisation d'ammoniac pendant cette étape, comme il est bien connu, l'ammoniac est nécessaire pour favoriser la formation d'amine primaire pendant l'hydrogénation de nitrile ou d'imine. Nous avons constaté que le rapport molaire NH<sub>3</sub>/azine le plus faible était d'environ 8. En dessous de cette valeur, la sélectivité dans l'IPDA diminue et avec un rapport plus faible ou sans ammoniac, nous avons observé la formation d'amine secondaire. Ce phénomène a également été observé avec les catalyseurs de Raney ou au cobalt. Le paramètre principal était le choix du catalyseur. Généralement les catalyseurs tels que le nickel de Raney ou le cobalt sont appropriés pour l'hydrogénation des groupe snitrites et sont capables de rompre la liaison N-N de l'hydrazine par hydrogénolyse. La meilleure sélectivité dans l'IPDA a été obtenue avec le cobalt ou le nickel de Raney [14].

### II.3.3 Mécanisme de réticulation

La DGEBA possède deux types de sites réactifs : les groupements hydroxyle et époxyde. La DGEBA possède **une fonctionnalité** en groupement époxyde qui est de **deux**. Pour former un réseau tridimensionnel thermodurcissable, un co-monomère (ou agent de réticulation parfois appelé durcisseur) est utilisé pour réagir avec le pré-polymère époxyde. Les groupes époxydes étant très réactifs, ils peuvent réagir avec un grand nombre de composés chimiques : les durcisseurs utilisés sont des amines.

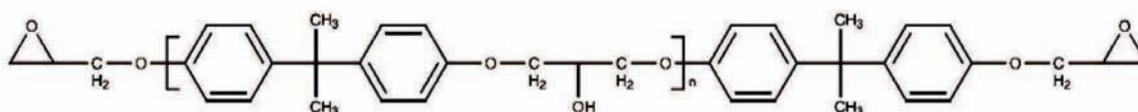


Figure 26: Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).

La réaction entre une résine époxyde et un durcisseur de type amine a été étudiée par plusieurs auteurs. La réaction peut être décomposée en une succession d'étapes :

- Réaction entre une amine primaire et un groupe époxyde qui va conduire à la création d'une amine secondaire et d'un alcool secondaire :

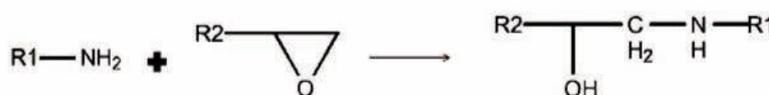


Figure 27: Réaction entre une amine primaire et un groupe époxyde.

L'amine secondaire ainsi formée peut à son tour réagir avec une fonction époxyde pour former une amine tertiaire :

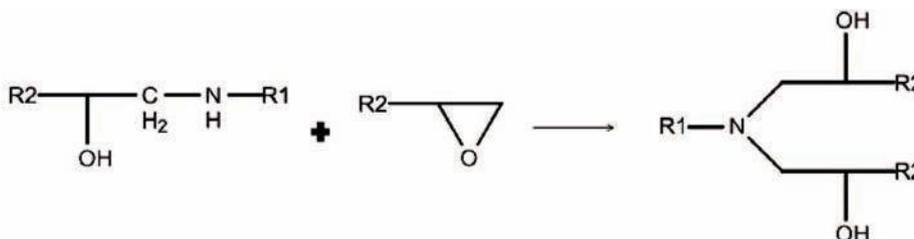


Figure 28: Réaction entre une amine secondaire et un groupe époxyde.

Ces deux réactions sont des réactions d'addition où un groupe fonctionnel azote-hydrogène réagit avec un groupe époxyde. La réactivité de l'amine primaire et de l'amine secondaire est dépendante de la nature du durcisseur. Dans le cas des amines aromatiques, la réactivité de l'amine primaire va être supérieure à celle de l'amine secondaire, alors que dans le cas des amines aliphatiques (notre cas) les réactivités de deux hydrogènes se trouvant sur l'azote sont assez équivalentes. Une autre réaction peut avoir lieu simultanément aux réactions époxyde-amine et peut se produire sous certaines conditions entre la fonction époxyde et un alcool : c'est la réaction d'éthérification (ou homopolymérisation).

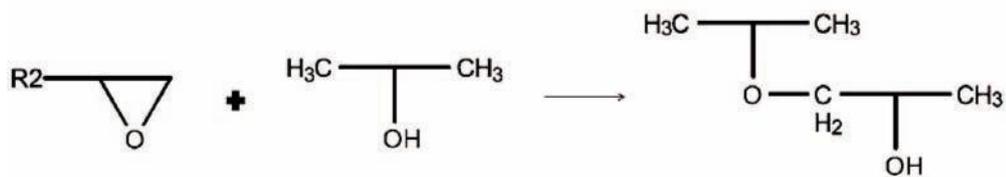


Figure 29: Réaction d'éthérification.

Cette réaction d'éthérification est catalysée par des groupes hydroxyles (présents dans l'eau, les alcools, et les époxydes. . .) et par des amines tertiaires [13].

Comme celles-ci sont encombrées stériquement, on peut considérer que cette réaction est négligeable en l'absence de catalyseur. Dans le cas général, les réactions époxyde-amine sont beaucoup plus dominantes que celles d'éthérification. Ces dernières n'étant observées que dans le cas de mélanges présentant un excès de fonctions époxydes. Cependant, lorsque l'amine se retrouve au contact d'un substrat métallique, il a été observé une dissolution de la couche superficielle d'hydroxyde métallique, ce qui peut entraîner la diffusion de ces groupements hydroxydes au sein du mélange liquide, favorisant la réaction d'éthérification [12].

Les expériences ont été effectuées avec des monomères époxydes et amines en proportions stœchiométriques ( $r = 1$ ), rapport stœchiométrique que l'on peut définir par :

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{\text{amine}} \cdot n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxyde}} \cdot n_{\text{époxyde}}}$$

- a : nombre de mole de fonctions amines
- e : nombre de mole de fonctions époxydes
- f : fonctionnalité
- n : nombre de mole de molécules

Le choix d'un rapport stœchiométrique égal à 1, nous permet d'obtenir un réseau dense dont la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est maximale. Ce rapport a aussi un effet sur les taux de conversion des fonctions amines. Une plus forte teneur en amine aura pour conséquence une augmentation du taux de conversion [12].

La figure 29 montre la formation de réseau tridimensionnel par la réaction de polyaddition :

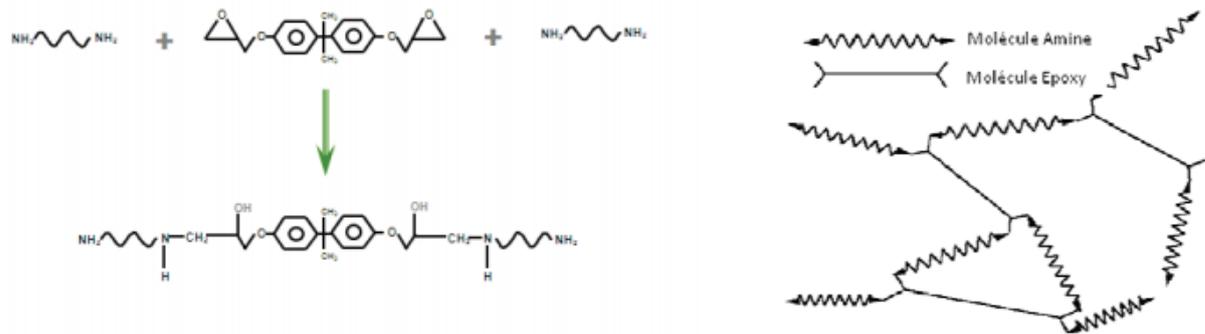


Figure 30: Réaction entre une diamine et un époxy et formation d'un réseau tridimensionnel.

## II.4 Les fibres de verre

### II.4.1 Définition et propriétés

Les fibres de verre sont constituées d'unités de tétraèdres (SiO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> dans le squelette et sont amorphes par nature. C'est le matériau de renforcement le plus courant pour les PMC, car il offre une résistance élevée à un coût relativement faible.

Les fibres de verre sont disponibles sous diverses formes, notamment en fibres continues, en stratifié, en fibres discontinues et en brins coupés. Les fibres continues et les brins coupés sont plus courants pour être mélangés à la résine.

En général, les fibres de verre ont un diamètre compris entre 3,8 et 20  $\mu\text{m}$ .

Les fibres de verre à base de silice sont toutefois plus courantes dans l'industrie, il existe d'autres variétés de fibres de verre telles qu'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O. Le tableau 4.3 présente certaines des propriétés typiques et la description des différents types de fibres de verre.

Les fibres de verre sont utilisées comme renfort pour les matières plastiques pour augmenter la résistance à la traction, le module de flexion, la résistance au fluage, la résistance aux chocs, la stabilité dimensionnelle, la résistance à la chaleur et aux produits chimiques. Des agents de couplage tels que les silanes<sup>7</sup> sont souvent utilisés pour l'encollage des fibres de verre afin d'améliorer l'efficacité du renforcement dans les plastiques.

Le tableau 3 présente bien que le rapport résistance/poids des fibres de verre est élevé, mais le module d'élasticité a tendance à être faible, donc ces fibres augmentent la rigidité et réduisent l'allongement du composite plastique. Les fibres de verre ont un prix beaucoup plus bas que la résine elle-même et offrent des avantages en termes de coûts [14].



**Figure 31: (A) Fibres de verre en longueur continue et fibres de verre coupées, communes à l'industrie plastique (B) Fibres de verre coupées.**

---

<sup>7</sup>Les agents de couplage de silane se lient polymères organiques ou minérales à siliceuses charges, résultant en un meilleur mélange, le collage et la force.

Tableau 3: Propriétés typiques et description des différents types de fibres de verre.

Type de fibre de verre	Description	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	La résistance à la traction (GPa)	Le module de young (GPa)
Verre E	E pour une bonne isolation électrique	2.54	1.7-3.5	69-72
Verre S	S pour haute teneur en silice, capable de résister à des températures élevées	2.48	2.0-4.5	85
Verre C	C pour la résistance à la corrosion	2.48	1.7-2.8	70
Cemfil	Fibre de verre résistant aux alcalins	2.7		80

Les inconvénients des fibres de verre sont la faible résistance des soudures et des lignes de tricotage, la viscosité plus élevée de la masse fondue, une faible qualité de surface et une augmentation des dommages causés aux machines et aux outils par l'abrasion.

#### II.4.2 Domaine d'utilisation

La fibre de verre est utilisée pour le renforcement, l'isolation et l'optique.

À ce jour, le renforcement est presque l'application la plus importante. Dans neuf cas sur dix, les fibres de verre sont utilisées pour renforcer (augmentation de résistance) du béton ou des polymères (plastiques thermodurcissables, comme le polyester ou l'époxy) pour fabriquer des matériaux composites pouvant remplacer l'acier. Pour l'isolation, le verre est utilisé sous forme d'enchevêtrements de fibres relativement courtes pour former une sorte de

matelas, communément appelé laine de verre. Ce matériau est utilisé pour l'isolation thermique du grenier et du toit.

De plus, en raison de la flexibilité, de la transparence et de l'excellente capacité de transmission de la lumière des fibres de verre, les fibres de verre sont utilisées comme fibres optiques dans le domaine médical (endoscopie) et dans le domaine des télécommunications où les fibres optiques sont utilisées à l'avenir comme technologie.

## ***Chapitre III : Partie expérimentale***

### **III.1 Introduction**

Cette partie sera consacrée à l'étude expérimentale par laquelle on va montrer le travail de préparation des échantillons ainsi que tout le matériel utilisé et les différents essais effectués. Cette étude s'articule sur trois grands axes, premièrement nous allons faire une caractérisation physico-chimique dans laquelle on va déterminer la viscosité, la densité et l'indice de réfraction. Ensuite, on va passer à la caractérisation mécanique qui s'intéresse à la mise en œuvre des éprouvettes (conception de moules avec SOLIDWORKS suivant les normes ISO 527-2 et ISO 527-4), puis l'élaboration des éprouvettes pour essais de traction et DMA (Dynamic mechanical analysis) pour des échantillons avec et sans renforts (fibres de verre), et avec et sans charges (coton, Aerosil et silica).

Dans la troisième partie, nous allons traiter et interpréter les résultats de nos travaux expérimentaux puis les analyser en faisant une étude comparative et les discuter. En fin, une conclusion.

### **III.2 Matériels et produits utilisés**

#### **III.2.1. Matériel**

- Pycnomètres
- Bêchers
- Balance
- Moules
- Masques
- Gants jetables
- Papier verre

#### **Dispositifs**

- Machine de traction
- Dispositif de DMA
- Viscosimètre
- Réfractomètre
- Etuve

### III.2.2 Matières premières utilisées

#### III.2.2.1 Résine époxyde

La résine époxyde utilisée est HEXION LR 285 est une résine de stratification, son durcisseur LH 285, ils sont les spécifications suivantes :

**Tableau 4: Propriétés de la résine époxyde LR 285 et son durcisseur LH 285.**

	Résine de stratification LR 285	Le durcisseur LH 285
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.18 - 1.23	0.94 – 0.97
Viscosité (mPas)	600 - 900	50 - 100
Indice de réfraction	1.525 - 1.530	1.502 - 1.550



**Figure 32: Résine LR 285 et son durcisseur LH 285.**

#### III.2.2.2 Tissus en fibre de verre

Nous avons utilisé la fibre de verre tissé de type sergé 1/1, les fils de chaîne et de trame s'entrecroisent alternativement dans les deux directions (0° et 90°).



Figure 33: Fibre de verre.

### III.3 Caractérisations physico-chimiques

#### III.3.1 La densité

Protocole expérimental :

Pour déterminer la densité de la résine et son durcisseur on mesure la masse de ces derniers à l'aide d'une balance, on verse un volume de 25 (cm<sup>3</sup>) dans un pycnomètre, on fait la même opération à vide et à l'eau.



Figure 34: Pesé de la résine à l'aide de la balance.

Le volume :  $V=25$  (cm<sup>3</sup>)

**Tableau 5 : Détermination de masse pour la résine**

	A vide (g)	A l'eau (g)	La résine (g)
Essai 1	20.5150	44.7403	49.8122
Essai 2	//	44.7256	49.7978
Essai 3	//	44.8341	49.8223
Masse moyenne	20.515	44.7627	49.8108

**Tableau 6 : Détermination de masse volumique pour la résine :**

$m_{l'eau}$	$m_{M l'eau} - m_{vide}$	24.2477(g)
$\rho_{l'eau}$	$\frac{m_{l'eau}}{V}$	1000 (kg/m <sup>3</sup> )
$m_{résine}$	$m_{M résine} - m_{vide}$	29.2958(g)
$\rho_{résine}$	$\frac{m_{résine}}{V}$	1171.832 (kg/m <sup>3</sup> )

La densité :

$$d_{résine} = \frac{\rho_{résine}}{\rho_{l'eau}} = \frac{m_{résine}}{m_{l'eau}} = \frac{29.2958}{24.2477} = \mathbf{1.2082}$$

**Tableau 7 : Détermination de masse pour le durcisseur :**

	A vide (g)	A l'eau (g)	Le durcisseur (g)
Essai 1	20.5907	45.7256	44.7221
Essai 2	//	45.7158	44.4416
Essai 3	//	45.5883	44.5616
Masse moyenne	20.5907	45.6765	44.1351

Tableau 8 : Détermination de masse volumique pour le durcisseur :

$m_{\text{l'eau}}$	$m_{M \text{ l'eau}} - m_{\text{vide}}$	25.0858(g)
$\rho_{\text{l'eau}}$	$\frac{m_{\text{l'eau}}}{V}$	1000 (kg/m <sup>3</sup> )
$m_{\text{durcisseur}}$	$m_{M \text{ durcisseur}} - m_{\text{vide}}$	23.5444(g)
$\rho_{\text{durcisseur}}$	$\frac{m_{\text{durcisseur}}}{V}$	941.776(kg/m <sup>3</sup> )

La densité :

$$d_{\text{durcisseur}} = \frac{\rho_{\text{durcisseur}}}{\rho_{\text{l'eau}}} = \frac{m_{\text{durcisseur}}}{m_{\text{l'eau}}} = \frac{23.5444}{25.0858} = \mathbf{0.9385}$$

### Comparaison

Pour la résine :  $1.18 < d_{\text{résine}} < 1.23$        $1.18 < 1.2082 < 1.23$

Pour le durcisseur :  $0.94 < d_{\text{durcisseur}} < 0.97$        $0.9385 \approx 0.94$

### III.3.2 Indice de réfraction

Le dispositif utilisé dans cette partie est le réfractomètre d'ABBE :



Figure 35 : Réfractomètre d'ABBE.

## Protocole expérimental

On met une goutte de résine ou de durcisseur dans le prisme fixe ensuite on ferme par le prisme mobile et on observe le résultat à partir d'oculaire.

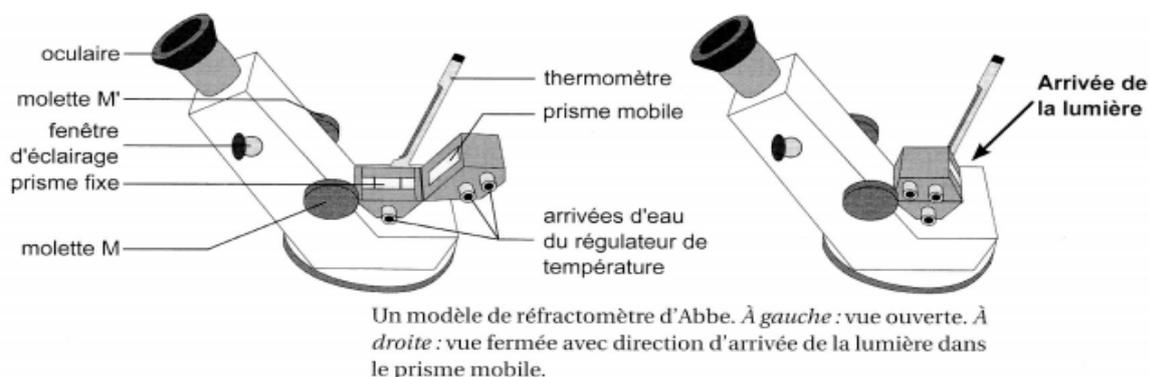


Figure 36 : Modèle d'un réfractomètre d'Abbe.

On obtient les résultats suivants :

$$n_{\text{eau}} = 1.3335 \quad , \quad n_{\text{résine}} = 1.5285 \quad , \quad n_{\text{durcisseur}} = 1.502$$

Et en fin on va comparer ces résultats par les valeurs qui se trouvent dans la fiche technique.

Les Valeur d'indice de réfraction théorique sont :

$$n_{\text{résine}} = [1.525-1.530] \quad n_{\text{durcisseur}} = [1.502-1.550]$$

## Comparaison

Pour la résine :

$$1.525 < n_{\text{résine}} < 1.530 \quad 1.525 < 1.5285 < 1.530$$

Pour le durcisseur :

$$1.502 < n_{\text{durcisseur}} < 1.550 \quad n_{\text{durcisseur}} = 1.502$$

Les valeurs de l'indice de réfraction sont situées dans la marge théorique (fiche technique).

### III.3.3 La viscosité

La détermination de la viscosité a été effectuée par un viscosimètre « Viscosystem AVS 370 » au niveau de laboratoire central d'ERMA :



Figure 37 Photo de viscosimètre « Viscosystem AVS 370 ».

#### a) Protocol expérimental

On verse des petites quantités de composé (résine ou durcisseur) dans le tube contenu dans le viscosimètre à l'aide d'un bécher et on observe les résultats dans l'ordinateur qui nous donne le temps de passage ( $t$ ) et la viscosité cinématique ( $\nu$ ) par la loi : (La viscosité = temps de passage X constant de tube), enfin on calcule la viscosité dynamique et on compare ces derniers avec les valeurs théoriques.

### Chapitre III : Partie expérimentale

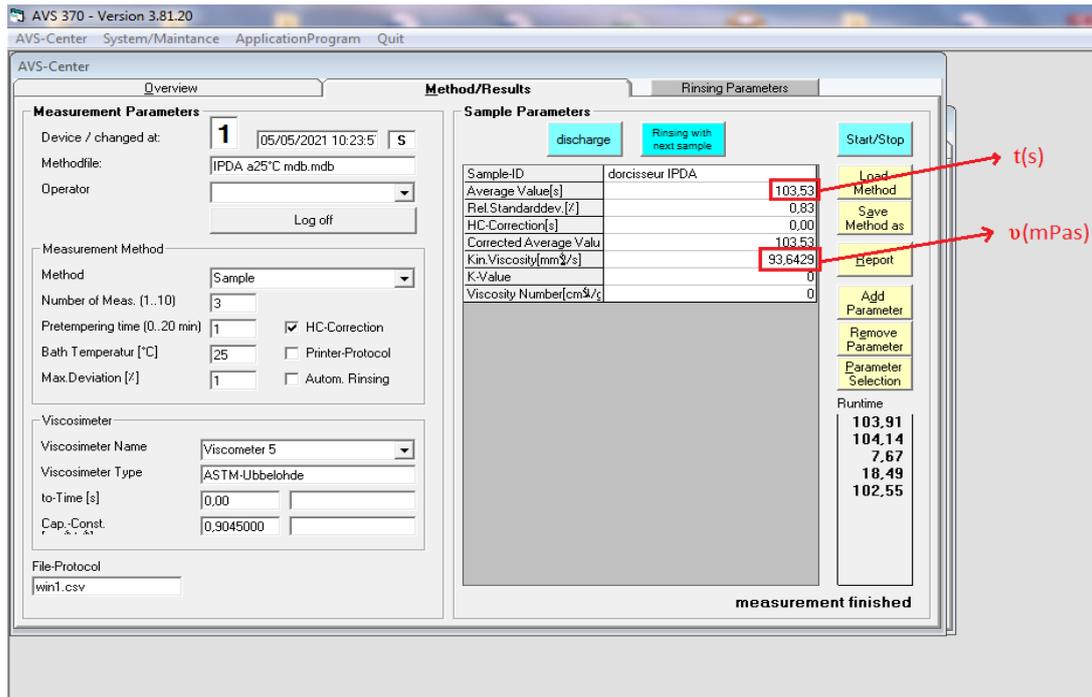


Figure 38 : Interface de dispositif (viscosimètre) pour essai d'IPDA.

$K = 0.9045$  (constant de tube)

$t_1 = 103.53(s)$        $t_2 = 104.14(s)$        $t_3 = 102.55(s)$

La résine DGEBA :

$K = 0.9045$

$t_1 = 642.01(s)$

Tableau 9 : Valeurs de viscosité pratiques et théoriques.

	résine (mPas)	durcisseur IPDA (mPas)
Viscosité cinématique $v = K.t$	580.6980	93.6429
viscosité dynamique $\mu = v . P$	$1.171 \times 580.6980 = 679.9973$	$0.9385 \times 93.6429 = 87.8838$
Valeur de Viscosité dynamique théorique	$\mu_{résine} = [600 - 900]$	$\mu_{durcisseur} = [50 - 100]$

a) Comparaison

Pour la résine :  $600 < \mu_{résine} < 900$

Pour le durcisseur :  $50 < \mu_{durcisseur} < 100$

Les valeurs de la viscosité sont situées dans la marge théorique (fiche technique)

### III.4 Elaboration des éprouvettes

#### III.4.1 La résine époxyde

Les éprouvettes de la résine ont été élaborées à l'aide d'un moule métallique conçu avec SOLIDWORKS, suivant la norme ISO 527-2 qui est dédiée aux éprouvettes de traction pour polymère destinés au moulage, les dimensions des éprouvettes sont indiquées dans la figure 39 :

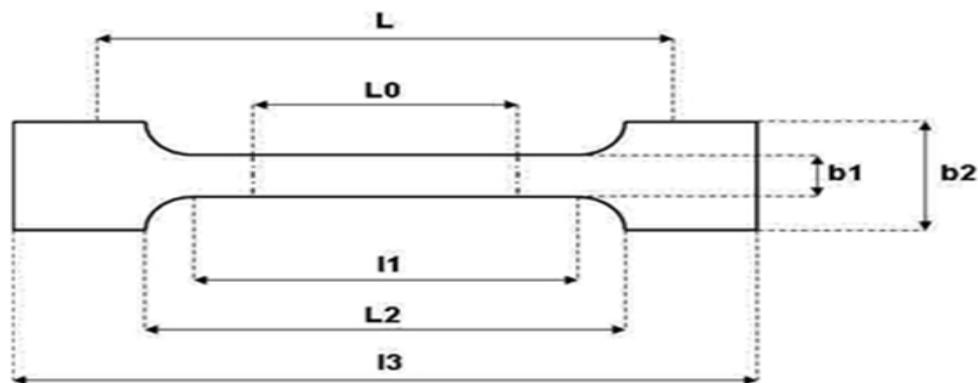


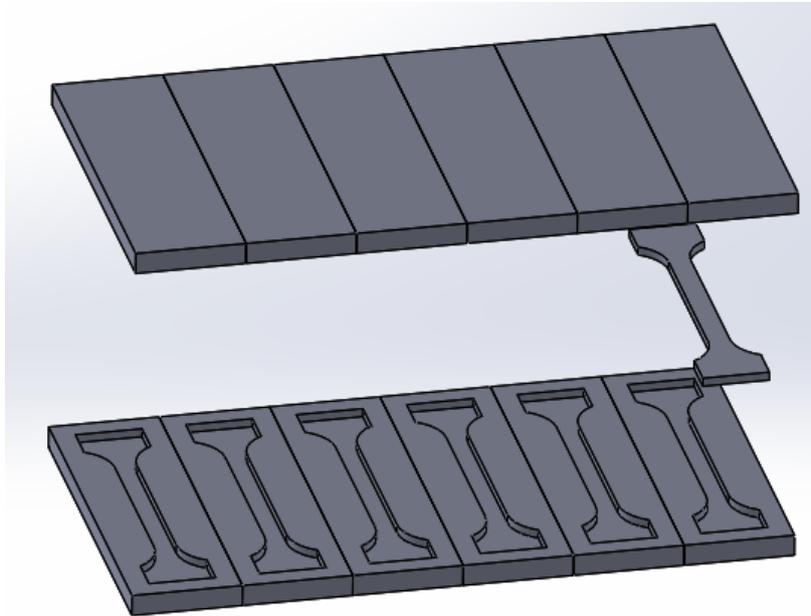
Figure 39: Dimensions de l'éprouvette de traction suivant la norme 527-2.

Tableau 10: Dimensions de l'éprouvette de traction suivant la norme 527-2.

Symboles	Les différentes dimensions	Les valeurs en « mm »
L3	Longueur totale	$\geq 150$
L1	Longueur de la partie étroite parallèle	$80 \pm 2$
R	Rayon	20-25
b2	Largeur aux extrémités	$20 \pm 0,2$
b1	Largeur de la partie étroite	$10 \pm 0,2$
H	Epaisseur	$4 \pm 0,2$
L0	Longueur de référence	$50 \pm 0,5$
L	Distance initiale entre mors	$115 \pm 1$

### **III.4.1.1 Conception de moule à l'aide SOLIDWORKS et sa réalisation**

La réalisation de ce moule demande une mise en plan qui est attachée dans l'annexe 06.



**Figure 40: Conception de moule pour éprouvettes de traction.**

Après on réalise ce moule dans l'atelier de fabrication mécanique.

### **III.4.1.2 Moulage des éprouvettes de résine pour traction**

Pour le moulage, on prépare le système (résine + durcisseur) dont le protocole suivi est :

Le mélange (résine+durcisseur) contient 60% de résine et 40% de durcisseur. On pèse une quantité de la résine à l'aide d'une balance tels qu'elle constitue 60% de la masse de mélange, et on ajoute le durcisseur jusqu'à atteindre la masse totale. On mélange le contenu pour que le système résine+durcisseur soit prés.

On prépare le moule par un nettoyage des parois et on met un lubrifiant pour faciliter le démoulage, ensuite on verse le mélange dans le moule :

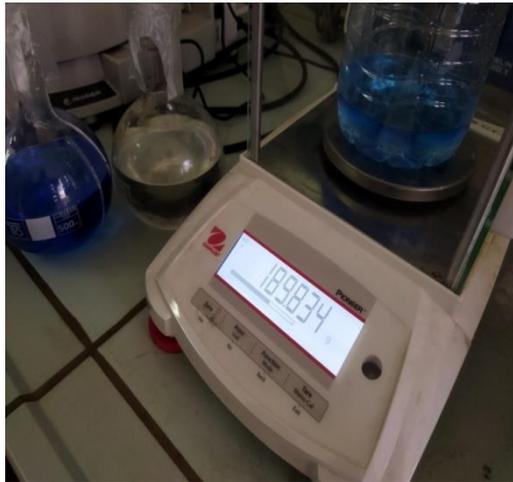


Figure 42: Préparation de système résine+durcisseur.



Figure 41: Moule de système résine+durcisseur.

#### III.4.1.3 Moulage des éprouvettes de résine pour DMA

Pour préparer des éprouvettes en résine LR 285 + durcisseur LH285 pour DMA le même processus doit être suivi sauf que le moule est différent, car les éprouvettes ont des dimensions différentes :

Longueur = 50mm

Largeur = 10mm

Epaisseur = 4mm



Figure 44: Moule d'éprouvettes de l'essai DMA.



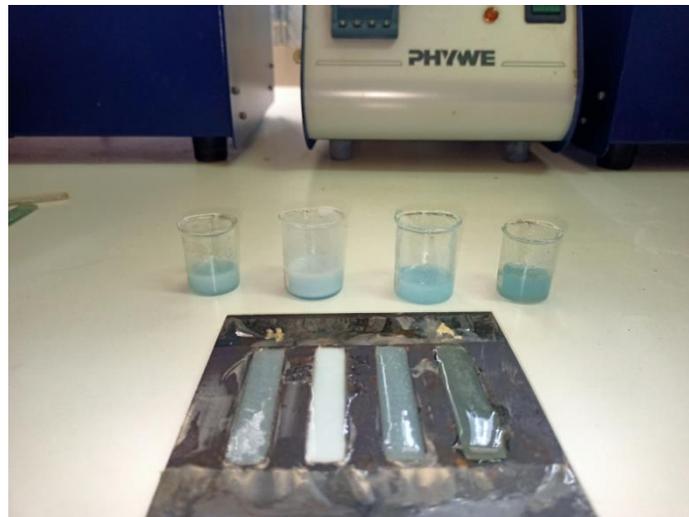
Figure 43: Moule pour DMA.

### III.4.2 Moulage des éprouvettes de résine chargée pour DMA

#### III.4.2.1 L'élaboration des éprouvettes de DMA

On prépare un mélange de système (60% résine/40% durcisseur) on élabore les éprouvettes sans charge après on ajoute à se mélange chaque fois une quantité de charge (coton, aérosil et silica) avec des différentes nuance (1.5%,3%, 4.5%, 6%, 7.5%) pour avoir plusieurs éprouvettes à tester ; ensuite on applique une lubrification pour faciliter le démoulage.

Par la suite on fait le moulage et on laisse les éprouvettes solidifient pendant 24H ;



**Figure 45 : Préparation des différents types d'éprouvettes chargés.**

Après on les démoule en mettant le moule dans un étuve à 70 °C pendant certain temps pour faciliter le démoulage :



**Figure 46 : Etuve utilisée pour le démoulage.**

Après le démoulage on va ajuster les éprouvettes par un papier verre pour éliminer les défauts.



Figure 47 : Ajustement des éprouvettes par un papier verre.

### III.4.3 Elaboration de matériaux composite (système résine renforcé avec des tissus en fibre de verre)

La fibre de verre utilisée dans notre étude est de type sergé de densité  $269 \text{ g/m}^2$ . On commence d'abord par le découpage des couches du renfort pour former une plaque qui sera découpée ensuite en quelques éprouvettes suivant la norme 527-4 type 2. Les dimensions et les spécifications de cette norme avec la mise en plan d'éprouvette réalisée à l'aide de SOLIDWORKS sont montées dans l'annexe 07 et les figures 48-49 :

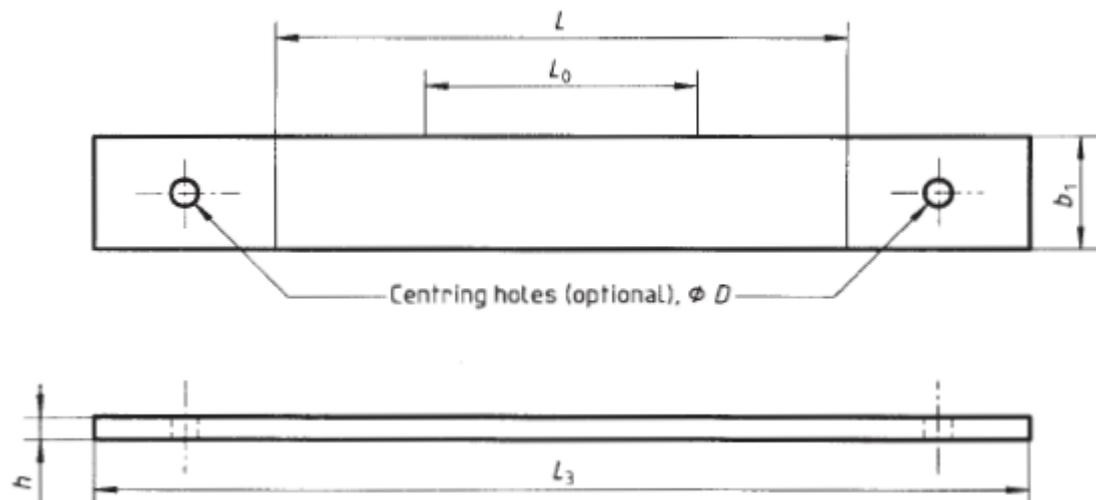


Figure 48: Eprouvette de traction pour composite selon la norme 527-4 type 2.

Tableau 11: Dimensions de l'éprouvette de traction suivant la norme 527-4 type 2.

Symboles	Les valeurs en « mm »
L3	$\geq 250$
L1	$150 \pm 1$
D	$3 \pm 0.25$
b1	$25 \pm 0,5$ OU $50 \pm 0,5$
h	2 - 10
L0	$50 \pm 1$
L	$150 \pm 1$



Figure 49: Conception d'éprouvette de traction selon la norme 527-4 type 2.

#### III.4.3.1 Préparation des éprouvettes

Le système résine-durcisseur est préparé de la même façon mentionnée dans la partie « résine ». Dans notre étude, les éprouvette contient 16 couches de tissus en fibre de verre, découpées en dimensions identiques (15X25 cm). On prépare une paroi lisse et on applique une lubrification pour faciliter le démoulage.



Figure 50: Préparation des éprouvettes en matériaux composites.

Après, on pose les couches l'une sur l'autre en imprégnant ces dernières dans la résine par un pinceau, après la mise en contact de toutes les couches on les place dans un sac à vide pour appliquer une pression sur les plaques pour renforcer l'imprégnation et éliminer les bulles d'air.

La figure 53 montre le protocole suivi :



Figure 51: Imprégnation des tissus en résine.



Figure 52: Placement des tissus imprégnés dans sac à vide.

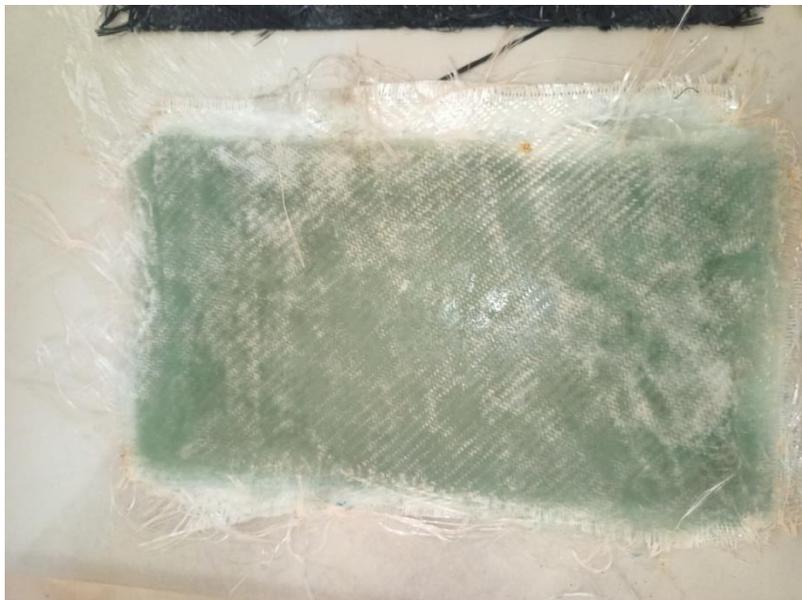


Figure 53: Plaque composée de 16 couches de tissus en fibre de verre et la résine époxy LR 285 comme matrice.

On découpe la plaque obtenue en dimensions données dans la norme ISO 527-4 type 2 :



Figure 54: Eprouvettes de matériaux composite obtenues après le découpage de la plaque élaborée.

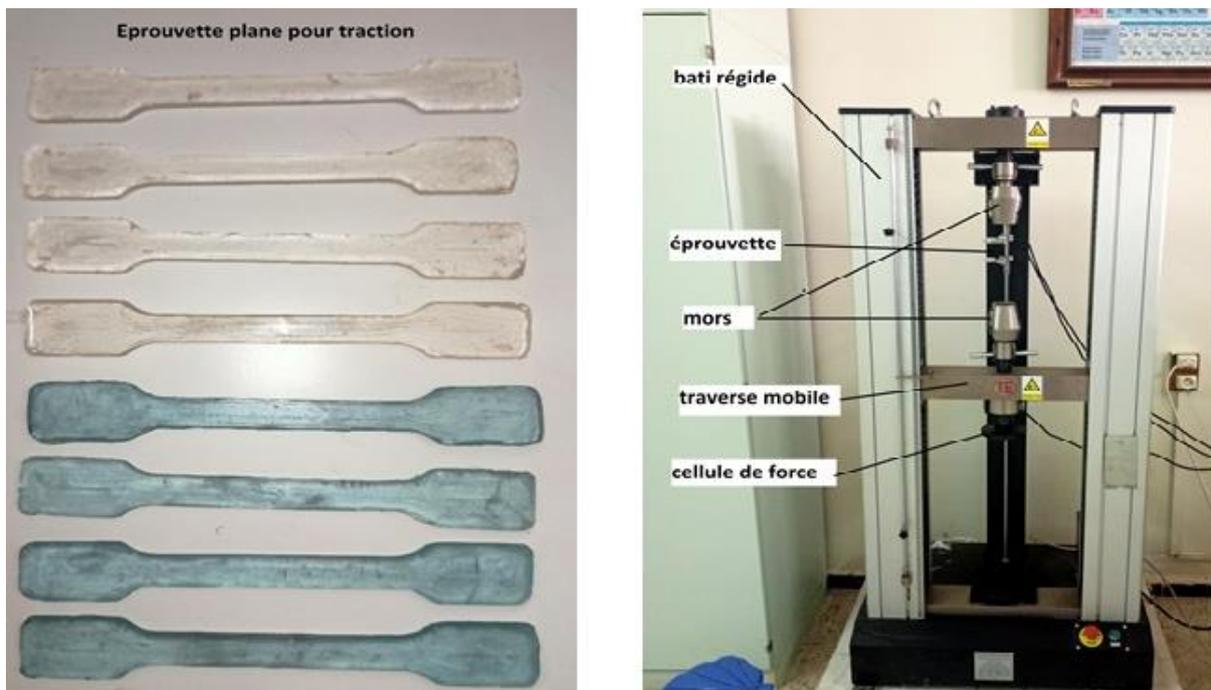
On ajoute des mâchoires en aluminium par l'application d'un collage à l'aide d'une colle :



Figure 55: Eprouvettes finaux en matériaux composites (l'ajout des mâchoires).

### III.5 Essais de traction

L'essai de traction constitue un des essais les plus utilisés pour la caractérisation mécanique des matériaux. Etant purement uni axial- du moins tant qu'il n'y a pas de striction (diminution catastrophique de la section de l'éprouvette au centre de celle-ci). Il permet de déterminer de nombreuses grandeurs normalisées (comme la contrainte à rupture, la contrainte maximale, la limites d'élasticité, etc.) nécessaires dans les calculs de structure. Nous donnons ici tout d'abord la description générale d'une machine de traction, puis des éléments concernant les éprouvettes, les mesures de déformation et de charge appliquée.



#### III.5.1 Description générale d'une machine de traction

Une machine de traction est constituée d'un bâti portant une traverse mobile. L'éprouvette de traction, vissée ou enserrée entre des mors, selon sa géométrie, est amarrée à sa partie supérieure à la base de la machine et à sa partie inférieure à la traverse mobile (dans le cas d'une machine mécanique) ou au vérin de traction (dans le cas d'une machine hydraulique). Le déplacement de la traverse vers le bas réalise la traction. Une machine de traction comporte une cellule de charge, qui permet de mesurer l'effort appliqué à l'éprouvette et le déplacement de l'éprouvette peut être suivi de diverses façons. Les dispositifs

expérimentaux sont généralement asservis et peuvent être pilotés à vitesse de montée en charge, à charge constante, à vitesse de déformation constante, etc. selon ce qui peut être proposé par le système de pilotage.

### III.5.2 Mesure du déplacement

La mesure du déplacement peut se faire de deux façons : soit en mesurant le déplacement de

la traverse, soit en plaçant un dispositif de mesure sur la section utile de l'éprouvette [15].

## III.6 Analyse mécanique dynamique (DMA)

### III.6.1 Définition

L'analyse mécanique dynamique (DMA) ou spectrométrie mécanique dynamique (en anglais : dynamic mechanical analysis, DMA) est une méthode de mesure de la viscoélasticité. Cette méthode d'analyse thermique permet l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques, tels les polymères.

Un instrument de DMA permet de déterminer les grandeurs physiques intrinsèques suivantes :

- Les modules complexes de Young (noté  $E^*$ ) et de Coulomb ( $G^*$ ), et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) ;
- Le facteur d'amortissement aussi appelé facteur de perte, tangente delta ( $\tan \delta$ ) ;
- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La DMA est plus sensible que d'autres techniques d'analyse thermique pour la détermination de  $T_g$  et la détection de transitions dans les composites.
- En analyse mécanique dynamique, un échantillon est soumis à une contrainte ou à une déformation oscillatoire (sinusoïdale). La grandeur complémentaire est mesurée. Les expériences de viscoélasticité sont réalisées dans le domaine du comportement linéaire. En régime dynamique, les propriétés mécaniques d'un matériau dépendent de la déformation, de la fréquence d'excitation et de la température ; ces paramètres sont contrôlés par l'instrument de DMA [19].

### **III.6.2 Protocole expérimental**

Pour effectuer l'essai DMA (dynamic mechanical analysis) suivant la norme (ISO 6721-11) on introduit l'éprouvette dans la machine et on définit les conditions initiales d'essai, et on lance l'analyse, la température commence à augmenter jusqu'à 180 °C. Après une demi-heure, des graphes seraient afficher dans l'écran d'ordinateur qui est assister à cette machine qui contiennent les résultats de cet essai où on peut identifier la Tg, après on va le laisser refroidir pour faire l'essai à une autre éprouvette et ainsi de suite.



**Figure 57 : Dispositif de DMA « NETZSCH DMA 242 ».**

*Chapitre IV : Résultats et  
discussions*

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons interpréter les résultats de chaque essai effectué (Analyse mécanique dynamique (DMA) et essai de traction), déterminer l'effet de chaque charge ajoutée au système résine et comparer les propriétés mécaniques et thermomécaniques de la résine avec et sans renfort.

## IV.2 Résultats d'essai de traction

### IV.2.1 Essai de traction sur les éprouvettes en résine époxy sans renfort :

Le centre de recherche et développement des forces aériennes (CRD-FA) dispose d'une machine de traction « UNIVERSAL TESTING MACHINE 10 KN ». Les essais ont été effectués sous les conditions suivantes :

Flexion trois points

V= 50mm/min. T= 23 °C.

La figure 57 présente la contrainte de traction en fonction de la déformation pour trois

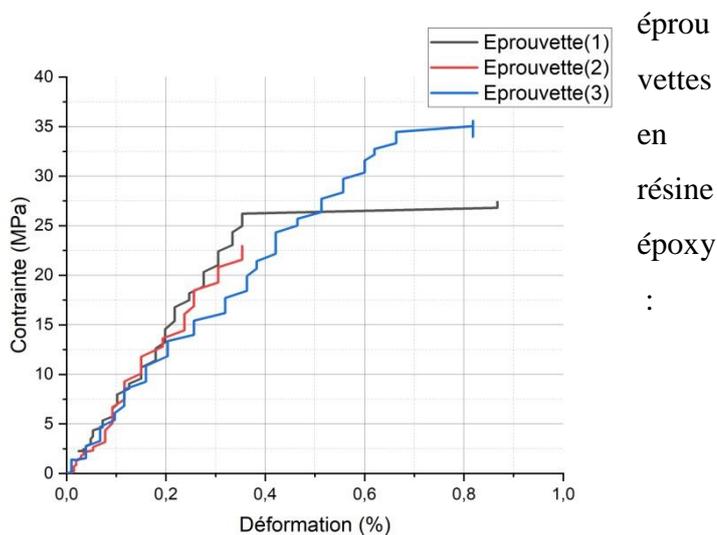


Figure 59: Courbes de traction pour éprouvettes de résine sans renforts.

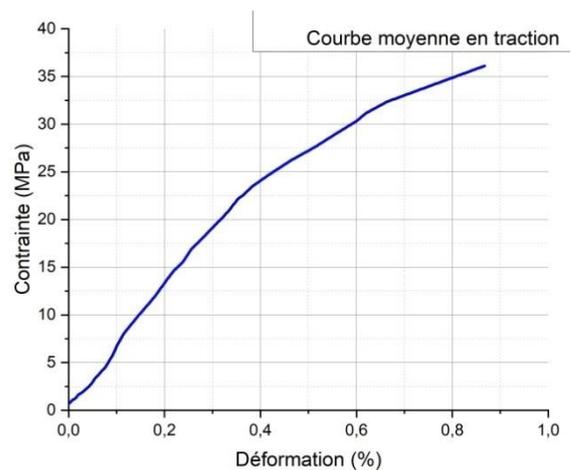


Figure 58: Courbe moyenne de traction des 03 éprouvettes testées.

Les 03 éprouvettes testées ont un comportement mécanique en traction similaire : un domaine élastique suivi par un domaine plastique, et une rupture à la fin, qui est due à la bonne homogénéité des éprouvettes. La contrainte maximale à la rupture est entre 23 et 34 MPa.

Tableau 12: Paramètres mécaniques de la résine sans renfort.

N° de l'éprouvette	1	2	3	Moyenne	Valeurs de fiche technique
Module de YOUNG en (GPa)	3.137	3.990	3.609	3.579	3.0-3.3
Résistance maximale (MPa)	27.41	22.96	33.96	29	70-80
A(%)	2.8	5.4	4.2	4.2	5-6.5

D'après les résultats obtenus on remarque que le module de Young moyen est de 3.58 GPa, la contrainte maximale moyenne est de 29 MPa et l'allongement moyen est de 4.2 %.

Les valeurs obtenues d'allongement et de module de Young sont proches de celles de la fiche technique de la résine LR 285, mais les valeurs de contrainte maximales présentent un écart important, et ça est dû aux conditions d'essai (l'homogénéité des éprouvettes et ses axialité dans la machine à traction).

Les résines époxy, et plus généralement les polymères réticulés, sont sensibles à la vitesse de déformation au cours des sollicitations ce qui explique l'allure incurvée de courbe (allure en cascade) : la viscosité provient essentiellement du mouvement des segments de chaînes au travers des barrières de potentiels énergétiques. Ces phénomènes sont d'autant plus actifs (puisqu'ils sont thermiquement activés) que la température de transition vitreuse de la résine époxy est relativement basse (entre 50 °C et 150 °C). Nous pouvons être amenés à penser que cette élévation de la température, fonction de la vitesse de déformation, impose des micro-changements de phase à la résine qui tend à devenir ainsi un corps « mou » [16].

### IV.2.2 Essai de traction sur des éprouvettes en matériaux composites

Les essais de traction sur les éprouvettes en résine renforcé avec des tissus en fibres de verre sont été effectués au niveau de centre de recherche et technologies industriels CRTI sous les conditions suivantes :

V= 2mm/min , T= 23 °C , Homogénéisation(80 °C pendant 15 H).

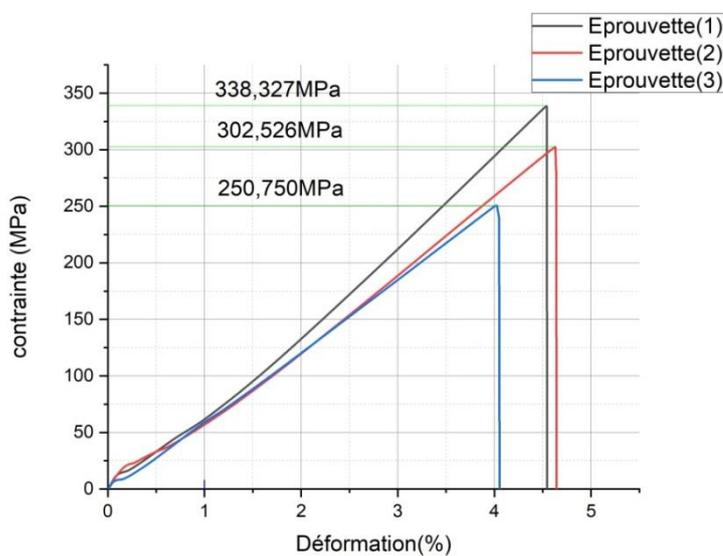


Figure 61: Courbes de traction des 03 éprouvettes en composites.

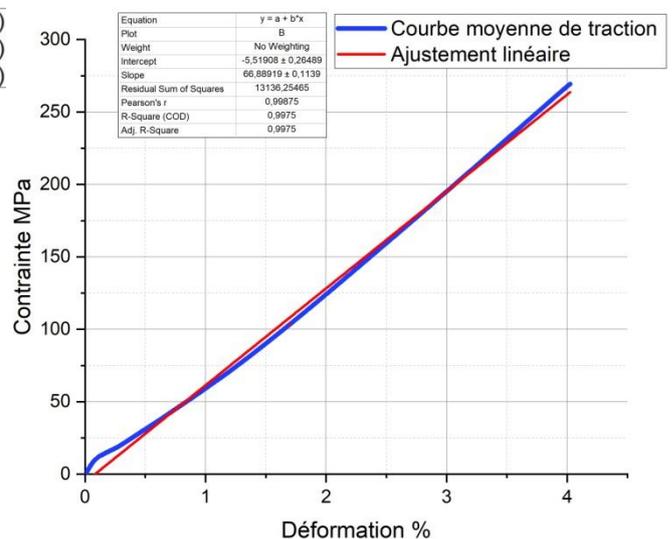


Figure 60: Courbe de traction moyenne des 03 éprouvettes en composites.

La figure ci-dessous présente la variation de la contrainte de traction en fonction de la déformation :

Les courbes des trois éprouvettes testées présentent clairement une déformation élastique, caractérisée par un comportement linéaire de toute les éprouvettes jusqu'à la rupture ce qui indique que le matériau stratifié fibre /résine a une rupture fragile.

Tableau 13: Paramètres mécaniques de la résine renforcée en fibre de verre.

N° de l'éprouvette	1	2	3	Moyenne	Valeurs de la fiche technique
Résistance maximale en (MPa)	338.327	302.526	250.750	300	460-500
Module de Young (GPa)	7.48	6.51	6.27	6.68	20-24

D'après les résultats obtenus on remarque que la contrainte maximale moyenne est de 300 MPa et le module de Young moyen est de 6.68 GPa, l'écart entre les résultats obtenues et les valeurs de la fiche technique est dû aux conditions d'essai (l'homogénéité des éprouvettes et ses axialité dans la machine à traction).

### IV.3 Résultats d'analyse DMA

L'essai de DMA a été effectué au niveau du CRD-FA qui équipé d'un dispositif d'analyse DMA « NETZSCH DMA 242 ».

Les essais ont été effectués sous les conditions suivantes :

- $f = 10 \text{ Hz}$  ;
- $T^\circ$  est de  $25^\circ\text{C}$  à  $180^\circ\text{C}$
- $V = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

#### IV.3.1 Analyse des éprouvettes de résine chargées, non chargées et renforcées

Pour voir l'effet d'ajout des charges et de renfort au système de résine (LR 285+LH 285) sur les propriétés thermomécaniques (température de transition vitreuse, module de Young), on a analysé des éprouvettes de ce système chargé en différents type de charge (coton, Aerosil et Silica) et avec des différentes nuances (1.5%, 3%, 4.5%, 6% et 7.5%), et une éprouvette renforcée en fibre de verre. Les résultats d'analyse de DMA sont présentés ci-

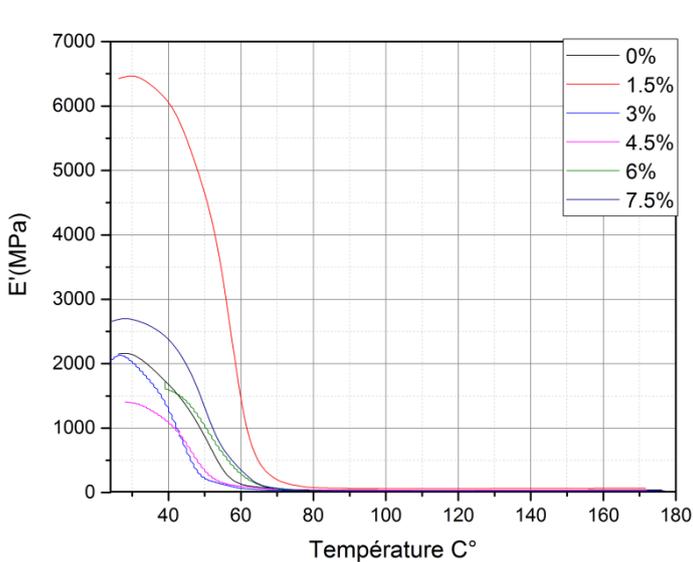


Figure 62: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine chargées en coton.

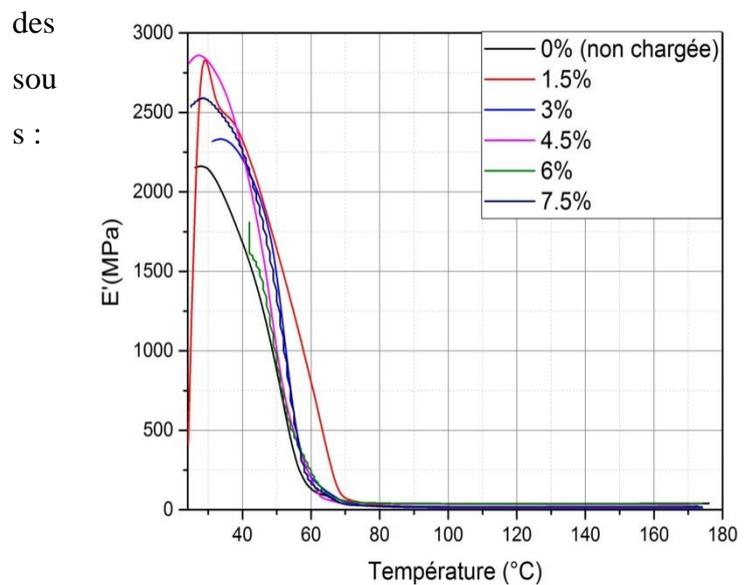


Figure 63: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine chargées en aerosil.

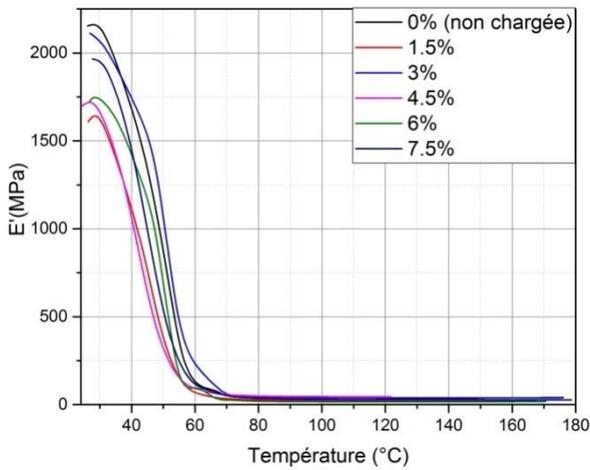


Figure 64: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine chargé en silica.

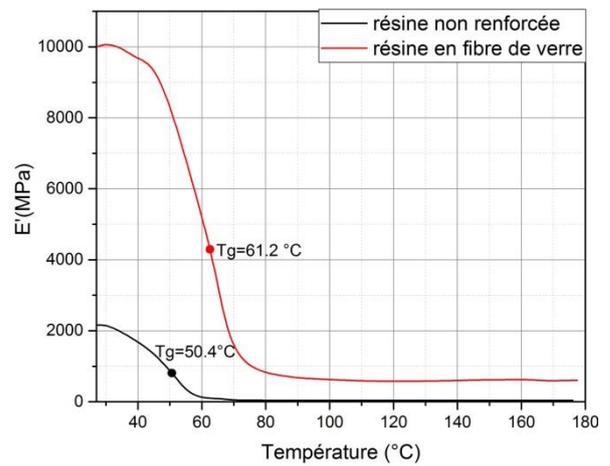


Figure 65: Essai de DMA sur les éprouvettes en résine renforcées en fibre de verre.

On remarque que les différentes éprouvettes présentent un comportement thermomécanique similaire, caractérisé par une  $T_g$ , définit le passage d'un état vitreux, aux basses températures ( $T < T_g$ ) où le matériau est dur et cassant avec une faible mobilité moléculaire des chaînes du polymère, à un état caoutchoutique, aux hautes températures ( $T > T_g$ ) où le polymère est souple et extensible avec une grande mobilité moléculaire des chaînes. Cette transition est caractérisée par de fortes variations du module de Young [17].

L'addition de charge et de renfort influe sur la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques du matériau.

L'éprouvette de résine renforcée en fibre de verre présente la plus haute température de transition vitreuse ( $T_g=61.2\text{ C}^\circ$ ) par rapport aux autres éprouvettes chargées.

### IV.3.2 Effet de l'ajout de charge à la résine sur la Tg

La figure 66 représente l'évolution de température de transition vitreuse en fonction de nuance des différentes charges ajoutées :

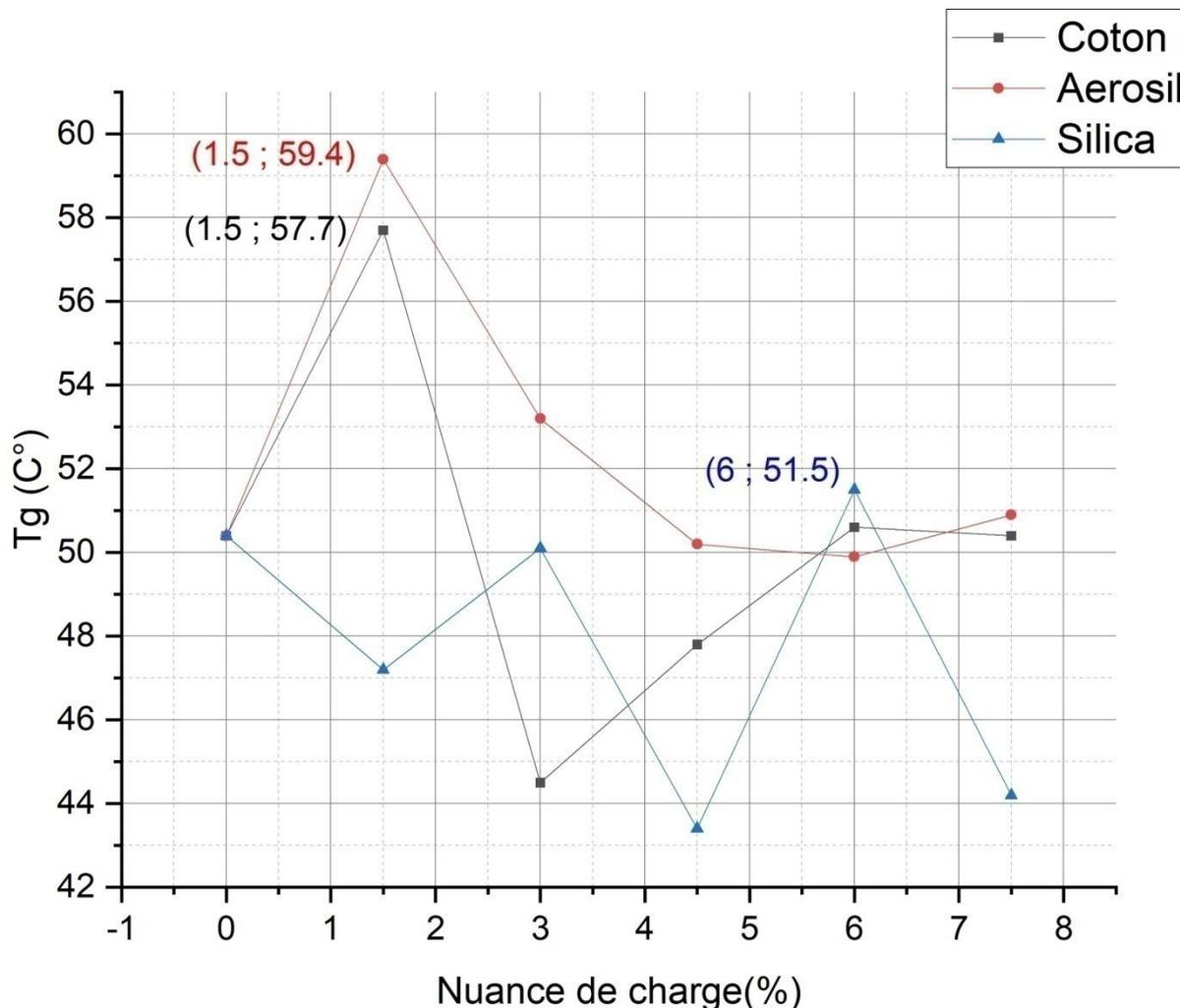


Figure 66: Variation de la Tg en fonction de nuance des différentes charges.

On constate que les éprouvettes chargées en Aerosil et en coton ont une température de transition vitreuse (Tg) maximale (59.4 C° et 57.7 C° respectivement) pour une nuance de 1.5% en masse, et chaque fois qu'on augmente la nuance, la température de transition vitreuse diminue jusqu'à qu'elle atteigne une valeur proche de la valeur initiale (0%).

Par contre, les éprouvettes chargées en silica ont une évolution aléatoire de Tg, et on remarque des fluctuations des valeurs de Tg qui ne dépasse pas 51.5 C°.

L'amélioration des propriétés de système résine/charge dépend de la nature de charge (nature chimique), forme de particules et la granulométrie [18].

#### *Chapitre IV : Résultats et discussions*

L'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$ , pour des charges assez grosses ; reflète une diminution de la mobilité des chaînes de polymère correspondante à une diminution de leur flexibilité due à la formation de nouveaux liens ou à un changement de conformation des macromolécules. Lorsque les charges sont petites, elles affectent peu la mobilité des chaînes donc la température de transition vitreuse [19].

La  $T_g$  d'Aerosil est beaucoup plus élevée que celle des deux autres matériaux, ce qui montre qu'une quantité d'énergie supplémentaire est nécessaire pour déclencher le mouvement des chaînes moléculaires et atteindre l'état caoutchoutique. Ceci est expliqué par le fait que l'aerosil et la matrice sont connectées entre eux, entraînant une diminution du volume libre à l'intérieur du composite ainsi qu'une forte cohésion inter-faciale [17].

## *Conclusions Générales*

## V. Conclusions et perspectives

Cette étude a été réalisée au niveau de centre de recherche et de développement des forces aériennes CRD-FA en collaboration avec l'école nationale polytechnique, l'objectif général est de caractériser la résine époxy LR 285 et son durcisseur LH 285 renforcée avec des tissus en fibre de verre, et voir l'effet d'ajout des charges sur les propriétés thermomécaniques de matériaux composites.

L'étude a été décomposée en :

- Une recherche bibliographique qui nous a permis d'élargir nos connaissances sur les matériaux composites à matrice polymère et les différents renforts utilisés notamment la résine époxy renforcée avec des tissus en fibre de verre.
- Analyse physicochimique (densité, indice de réfraction et viscosité) qui nous a permis de vérifier la conformité des résultats expérimentaux aux résultats de fiche technique.
- Essai de traction pour caractériser les propriétés mécaniques (module de Young, contrainte maximale et déformation) du résine avec et sans renfort.
- Analyse rhéologique par DMA pour la caractérisation thermomécanique de la résine chargée, non chargée et renforcée.

L'essai de traction montre que la résine renforcée présente des propriétés mécaniques meilleures à celles de la résine sans renfort, et ça est due à la transmission de charge (contrainte) appliquée de la matrice à la fibre.

L'analyse de DMA nous a permis de déduire la meilleure charge et sa nuance pour une température de transition vitreuse maximale, qui est l'aerosil de nuance 1.5% en masse, on note aussi que la résine renforcée en fibre de verre à la Tg maximale.

L'ajout de silica utilisé dans notre étude a entraîné une évolution de Tg aléatoire pour différentes nuance, et d'une faible valeur par rapport aux autres charges utilisées (coton et aerosil).

Comme l'aerosil présente une valeur de Tg maximale par rapport aux autres charges, nous proposons quelques perspectives concernant les facteurs qu'il faut prise en compte dans l'amélioration des propriétés thermomécaniques de matériaux composite :

- La nature de charge : étude de composition chimique.
- La taille des particules de charge : étude de la taille par une analyse granulométrique.
- Observation microscopique de la poudre (la forme des particules) et la détermination de l'énergie inter-faciale (interaction résine-poudre).
- Etude de la dispersion de charge dans la matrice.

## Références bibliographiques

- [1] Q. Yin *et al.*, “Simulation physique des conditions thermomécaniques de forgeage et d’usinage : caractérisation et modélisation de la rhéologie et de l’endommagement Anis Hor l’École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2004.
- [2] K. K. Kar, *Composite materials: Processing, applications, characterizations*. 2016.
- [3] M. Souad, *Mémoire de Master*, “Etude du l’effet de matrice sur le comportement des stratifiées carbone-epoxy”. 2016.
- [4] G. Gibson, “Epoxy Resins,” pp. 773–797, 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X.
- [5] P. Bardonnet, “Résines époxydes ( EP ) - Composants et propriétés Résines époxydes ( EP ) Composants et propriétés,” vol. 33, no. 0, 2021.
- [6] J. Lecomte, “Introduction générale,” *Rev. d’Ecologie (La Terre la Vie)*, no. SUPPL. 7, pp. 7–10, 2000, doi: 10.20870/productions-animales.2011.24.1.3232.
- [7] S. D. Sharma, L. Sowntharya, and K. K. Kar, *Polymer-Based Composite Structures: Processing and Applications*. 2017.
- [8] S. Sankaran, B. N. Ravishankar, K. Ravi Sekhar, S. Dasgupta, and M. N. Jagdish Kumar, *Synthetic foams for multifunctional applications*. 2016.
- [9] E. Fili *et al.*, “MOUSSES POLYURÉTHANES MODIFIÉES , DENSIFIÉES ET À CARACTÈRE ANTICHOC : APPLICATION À LA,” 2017.
- [10] Z. Labeled and Y. Chouiter, “CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MICROMECHANIQUE D’UN MATERIAUCOMPOSITE PAR DIFFERENTES APPROCHES MATHEMATIQUES,” 2010.
- [11] D. De *et al.*, “Thèse présentée par Maxime BLAIS pour obtenir le grade de Modélisation et suivi du procédé par infusion de résine sur une nouvelle génération de renforts structuraux pour l’aéronautique,” 2016.
- [12] C. Barrère and F. D. A. L. Maso, “RÉSINES ÉPOXY RÉTICULÉES PAR DES POLYAMINES : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS,” vol. 52, no. 1, pp. 317–335, 1997.
- [13] P. E. Atochem, H. Moissan, and P. Cedex, “Iii 0 1993,” pp. 321–328, 1993.
- [14] P. Engineering, *4 Additives for Plastics*. 2018.
- [15] P. Rozycki and D. Coutellier, “Sensibilité à la vitesse de déformation des matériaux composites unidirectionnels Applications au verre E/époxy à 60 % de fibres,” *Rev. Eur. des éléments finis*, vol. 11, no. 2-3–4, pp. 263–276, 2002.
- [16] N. Bosq, “Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation , la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques, 2014.
- [17] A. Vivet and A. Vivet, “ériaux composites par des nanoparticules UNIVERSITE de CAEN BASSE-NORMANDIE Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules,” 2013.
- [18] N. Besson, I. Documentaire, “Amélioration des propriétés des polyuréthanes par l’ajout de charges,” Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (INSA), 1997.

[19] Ungar E.E., *Damping of panels*, p. 434-455. In: (en) *István L. Ver' (éditeur) et Leo L. Beranek (éditeur), Noise and vibration control, New York, McGraw-Hill, 1971, 650 p. (ISBN 978-0-07-004841-6, OCLC 196700).*

# **ANNEXES**

# ANNEXE 1

ISO 527 PT\*2 93 ■ 4851903 0538287 3T0 ■

ISO 527-2:1993(E)

## 12 Test report

Tensile test ISO 527-2/1A/50  
 Type of specimen (see Figure 1) └───┘  
 Testing speed, in millimetres per minute (see ISO 527-1:1992, table 1) └───┘

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this part of ISO 527, including the type of specimen and the testing speed according to:

For items b) to q) in the test report, see ISO 527-1:1993, 12 b) to q).

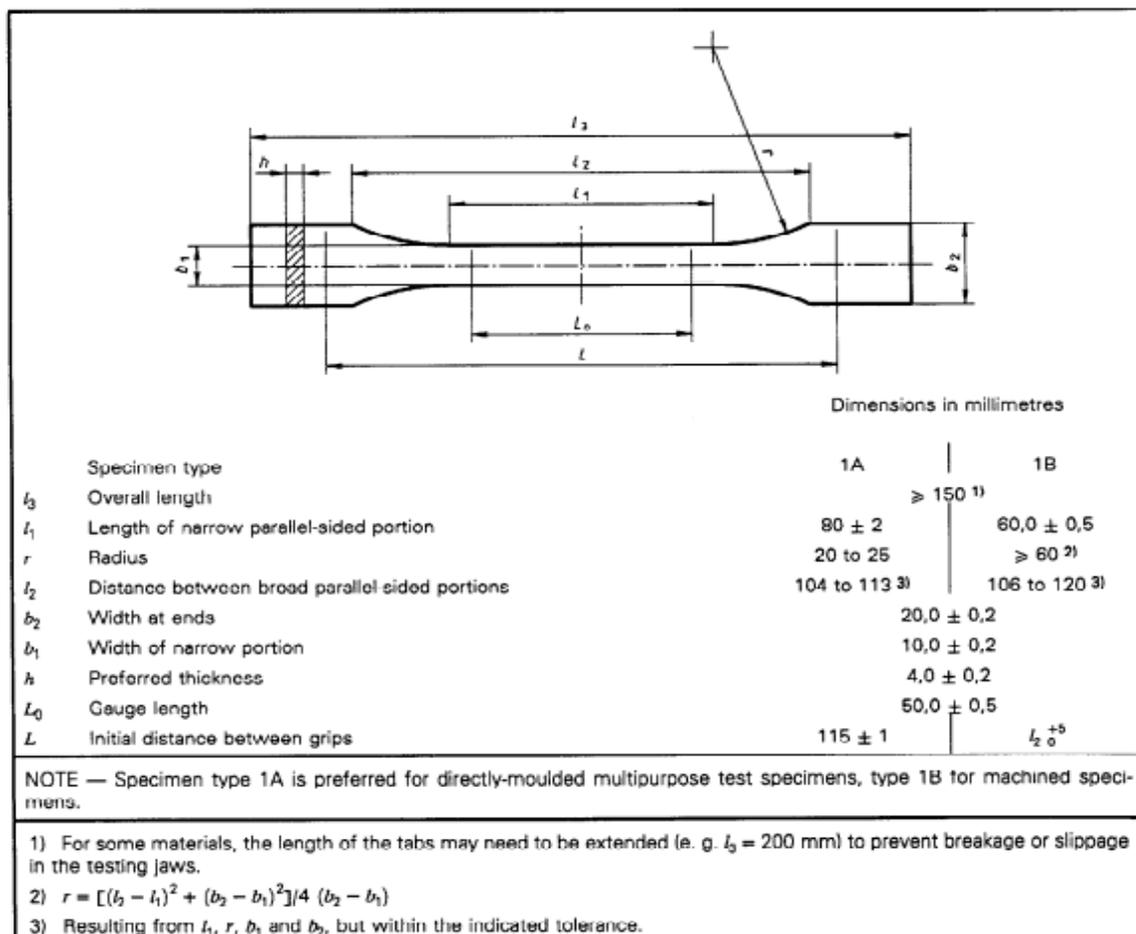
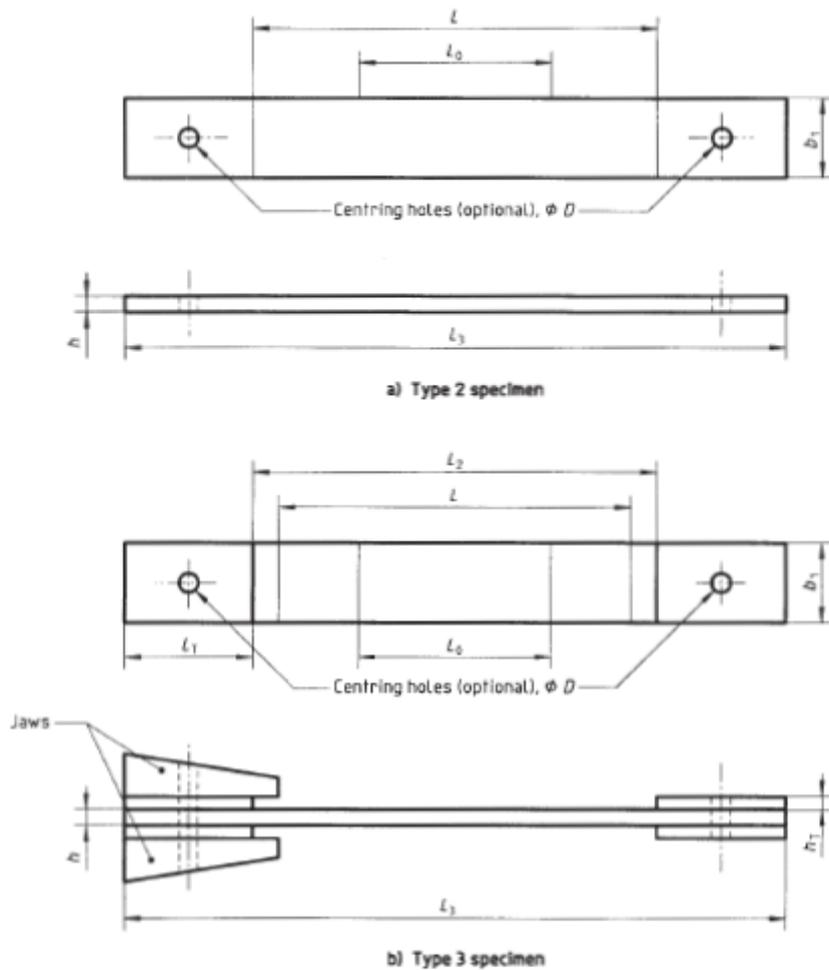


Figure 1 — Test specimen types 1A and 1B

## ANNEXE 2

Page 6  
EN ISO 527-4:1997



		Dimensions in millimetres	
		Type 2	Type 3
$L_3$	Overall length	$\geq 250$	$\geq 250$
$L_2$	Distance between end tabs	—	$150 \pm 1$
$b_1$	Width	$25 \pm 0,5$ or $50 \pm 0,5$	$25 \pm 0,5$ or $50 \pm 0,5$
$h$	Thickness	2 to 10	2 to 10
$L_0$	Gauge length (recommended for extensometers)	$50 \pm 1$	$50 \pm 1$
$L$	Initial distance between grips	$150 \pm 1$	136 (nominal)
$L_T$	Length of end tabs	—	$\geq 50$
$h_T$	Thickness of end tabs	—	1 to 3
$D$	Diameter of centring holes	$3 \pm 0,25$	$3 \pm 0,25$

NOTE — Requirements on specimen quality and parallelism are given in clause 6.

**Figure 4 — Type 2 and type 3 specimens**

# ANNEXE 3



**Technical Information**  
Epoxy and Phenolic Resins Division  
Epoxy Resins

1.1 - 12

## EPIKOTE™ Resin MGS® LR 285

		Laminating resin LR 285
<b>Density</b>	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,18 - 1,23
<b>Viscosity</b>	[mPas]	600 - 900
<b>Epoxy equivalent</b>	[g/ equivalent]	155 - 170
<b>Epoxy value</b>	[equivalent /100g]	0,59 - 0,65
<b>Refractory index</b>		1,525 - 1,5300

### Specification

**Measuring conditions:**  
measured at 25 °C / 77 °F

	Hardener LH 285	Hardener LH 286	Hardener LH 287	
<b>Density</b>	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,94 - 0,97	0,94 - 0,97	0,93 - 0,96
<b>Viscosity</b>	[mPas]	50 - 100	60 - 100	80 - 120
<b>Amine value</b>	[mg KOH/g]	480 - 550	450 - 500	450 - 500
<b>Refractory index</b>		1,5020 - 1,5500	1,4995 - 1,5100	1,4950 - 1,4990

**Measuring conditions:**  
measured at 25 °C / 77 °F

	Resin LR 285	Hardener LH 285	Hardener LH 286	Hardener LH 287
<b>Average EP - Value</b>	0,62	-	-	-
<b>Average amine equivalent</b>		64	64	64

### Processing details

HEXION SPECIALTY CHEMICALS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING ANY PRODUCT OR THE MERCHANTABILITY OR FITNESS THEREOF FOR ANY PURPOSE OR CONCERNING THE ACCURACY OF ANY INFORMATION PROVIDED BY HEXION SPECIALTY CHEMICALS, except that the product shall conform to contracted specifications, and that the product does not infringe any valid United States patent. The information provided herein was believed by Hexion Specialty Chemicals to be accurate at the time of preparation or prepared from sources believed to be reliable, but it is the responsibility of the user to investigate and understand other pertinent sources of information, to comply with all laws and procedures applicable to the safe handling and use of the product and to determine the suitability of the product for its intended use.

Am Ostfalk 21/22  
70327 Stuttgart  
Germany  
Phone: +49 (0) 711 - 3 89 80 00  
Fax: +49 (0) 711 - 3 89 80 011  
www.hexionchem.com

March, 2010

May, 2005

# ANNEXE 4

**EPIKOTE™ Resin MGS® LR 285**

Mechanical data of neat resin		
Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,18 - 1,20
Flexural strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	110 - 120
Modulus of elasticity	[kN/mm <sup>2</sup> ]	3,0 - 3,3
Tensile strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	70 - 80
Compressive strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	120 - 140
Elongation of break	[%]	5,0 - 6,5
Impact strength	[KJ/m <sup>2</sup> ]	45 - 55
Water absorption at 23°C	24 h [%] 7 d [%]	0,20 - 0,30 0,60 - 0,80
Fatigue strength under reversed bending stresses acc. to DLR Brunsw.	10 %	> 2 x 10 <sup>4</sup>
	90 %	> 2 x 10 <sup>6</sup>
Curing: 24 h at 23 °C (74 °F) + 15 h at 60 °C (140 °F)		
Typical data according to <b>WL 5.3203 Parts 1 and 2</b> of the German Aviation Materials Manual.		

## Mechanical data

**Advice:**

Mechanical data are typical for the combination of laminating resin LR 285 with hardener LH 287. Data can differ in other applications.

HEXION SPECIALTY CHEMICALS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING ANY PRODUCT OR THE MERCHANTABILITY OR FITNESS THEREOF FOR ANY PURPOSE OR CONCERNING THE ACCURACY OF ANY INFORMATION PROVIDED BY HEXION SPECIALTY CHEMICALS, except that the product shall conform to contracted specifications, and that the product does not infringe any valid United States patent. The information provided herein was believed by Hexion Specialty Chemicals to be accurate at the time of preparation or prepared from sources believed to be reliable, but it is the responsibility of the user to investigate and understand other pertinent sources of information, to comply with all laws and procedures applicable to the safe handling and use of the product and to determine the suitability of the product for its intended use.

Am Oeskal 21/22  
70327 Stuttgart  
Germany  
Phone: +49 (0) 711 - 3 89 80 00  
Fax: +49 (0) 711 - 3 89 80 011  
www.hexionchem.com

# ANNEXE 5

**EPIKOTE™ Resin MGS® LR 285**

**Data of reinforced resin  
Static tests in standard climate**

**Mechanical data**

Reinforced with		GRC Glass fibre	CRC Carbon fibre	SRC Aramide fibre
Flexural strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	510 - 560	720 - 770	350 - 380
Tensile strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	460 - 500	510 - 550	400 - 480
Compressive strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	410 - 440	460 - 510	140 - 160
Interlaminar shear strength	[N/mm <sup>2</sup> ]	42 - 46	47 - 55	29 - 34
Modulus of elasticity	[kN/mm <sup>2</sup> ]	20 - 24	40 - 45	16 - 19
<p><b>GRC samples:</b> 16 layers of glass fabric, 8H satin, 296 g/m<sup>2</sup> (8.5 oz/sq.yd.), 4 mm (0.16 in) thick</p> <p><b>CRC samples:</b> 8 layers of carbon fabric, plain, 200 g/m<sup>2</sup> (5.9 oz/sq.yd.) 2 mm (0.08 in) thick</p> <p><b>SRC samples:</b> 15 layers of aramide fabric, 4H satin, 170 g/m<sup>2</sup> (5.0 oz/sq.yd.), 4 mm (0.16 in) thick</p> <p>Fibre content of samples during processing/testing: 40 - 45 vol% Data calculated for fibre content of 43 vol%</p> <p>Typical data according to WL 5.3203 Parts 1 and 2 of the GERMAN AVIATION MATERIALS MANUAL</p>				

**Measuring conditions:**

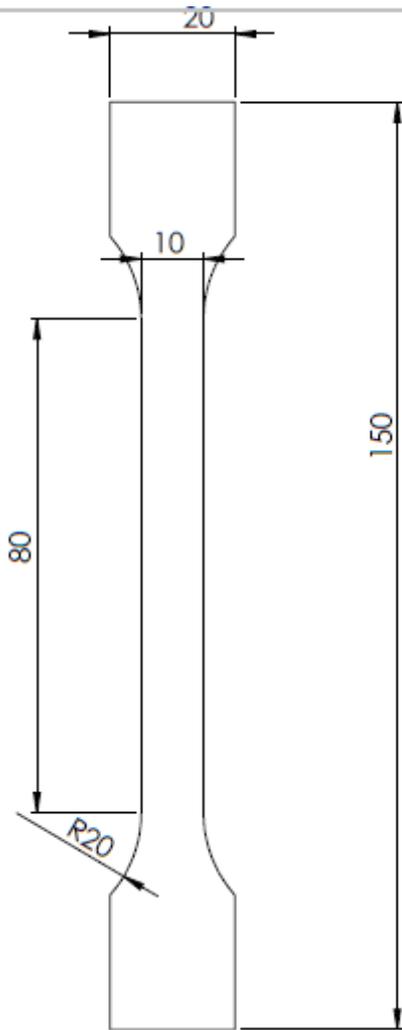
Curing: 24 h at 23 °C (74 °F)  
+ 15 h at 80 °C (176 °F)

HEXION SPECIALTY CHEMICALS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING ANY PRODUCT OR THE MERCHANTABILITY OR FITNESS THEREOF FOR ANY PURPOSE OR CONCERNING THE ACCURACY OF ANY INFORMATION PROVIDED BY HEXION SPECIALTY CHEMICALS, except that the product shall conform to contracted specifications, and that the product does not infringe any valid United States patent. The information provided herein was believed by Hexion Specialty Chemicals to be accurate at the time of preparation or prepared from sources believed to be reliable, but it is the responsibility of the user to investigate and understand other pertinent sources of information, to comply with all laws and procedures applicable to the safe handling and use of the product and to determine the suitability of the product for its intended use.

Am Oskai 21/22  
70327 Stuttgart  
Germany  
Phone: +49 (0) 711 - 3 89 80 00  
Fax: +49 (0) 711 - 3 89 80 011  
www.hexionchem.com

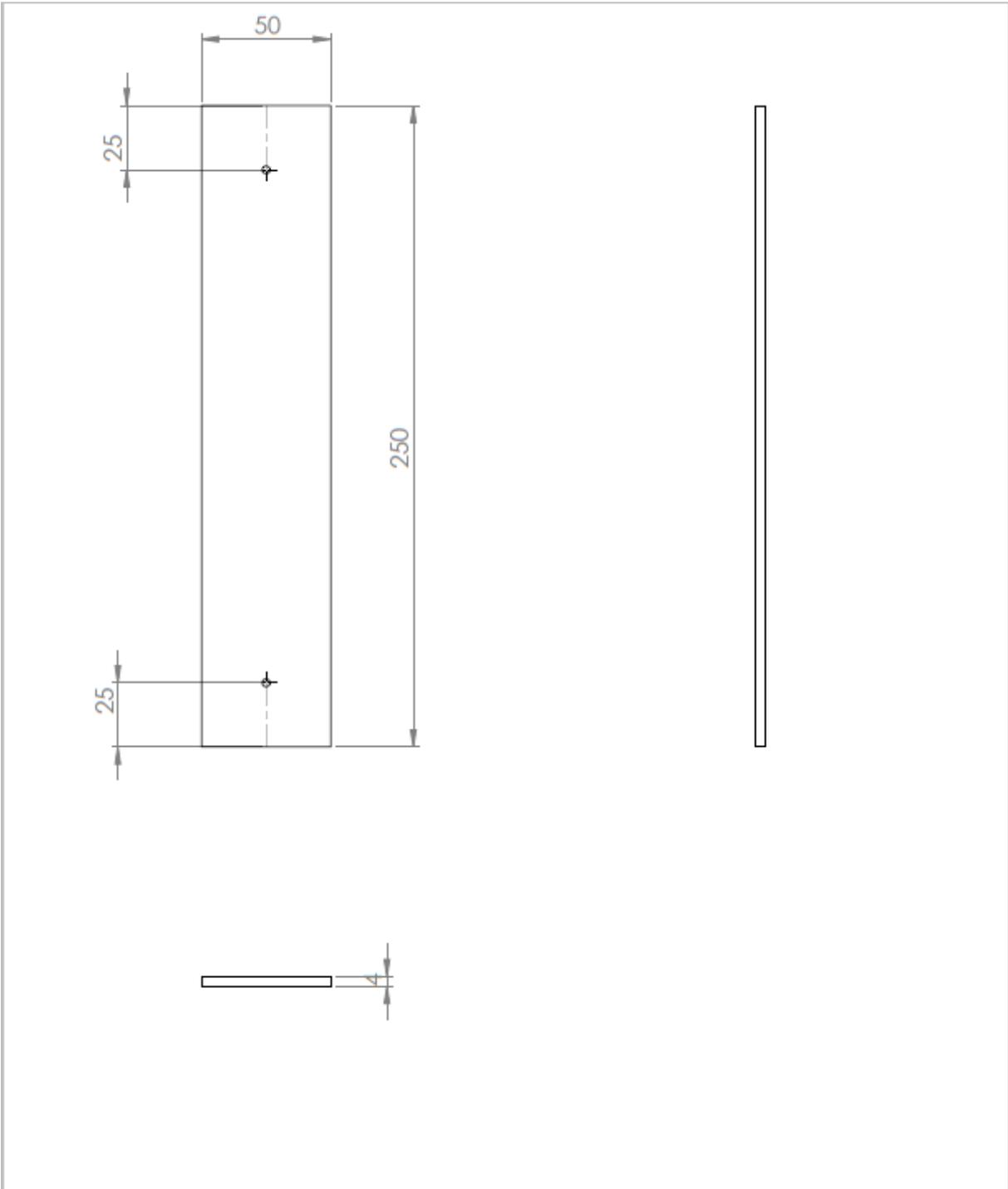
May, 2008

# ANNEXE 6



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS		FINISH		DEBUR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
SURFACE FINISH:									
TOLERANCES:									
LINEAR:									
ANGULAR:									
NAME	SIGNATURE	DATE				TITLE:			
DRAWN									
CHK'D									
APP'D									
MFG									
QA					MATERIAL:	DWG NO.	A1		A4
					WGHT:	SCALE: 1:1	SHEET 1 OF 1		

# ANNEXE 7



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS				FINISH		DEBUR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
SURFACE FINISH:											
TOLERANCES:											
LINEAR:											
ANGULAR:											
NAME		SIGNATURE		DATE				TITLE:			
DRAWN											
CHK'D											
APP'D											
MFG											
Q.A						MATERIAL		DWG NO.		A4	
								ISO527-4-type2			
						WEIGHT		SCALE 1:2		SHEET 1 OF 1	