

# Influence du mode de polymérisation de composites verre/polyester sur leur comportement mécanique

S. GILJEAN<sup>a</sup>, M.-J. PAC<sup>a</sup>, C. MARSQUET<sup>a</sup>, B. HASIAOUI<sup>a</sup>,  
A. IBRAHIM<sup>b</sup>, G. L'HOSTIS<sup>a</sup>

a. Université de Haute-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT), 11 rue Alfred Werner 68093 Mulhouse – sylvain.giljean@uha.fr

b. Université de Haute-Alsace, Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), 3bis rue Alfred Werner, 68100 Mulhouse

## Résumé :

*L'objet de cette communication est d'analyser les propriétés mécaniques de composites unidirectionnels verre/polyester obtenus par deux procédés différents de polymérisation : un procédé conventionnel thermique et un procédé photochimique. Les propriétés mécaniques de surface ont été étudiées par micro-indentation afin d'observer l'influence des conditions d'élaboration sur la réponse du composite à une pénétration. Il apparaît que la dureté d'indentation  $H_{IT}$  et le taux de conversion de la résine ne sont pas suffisants pour discriminer les échantillons. Les propriétés d'élasticité et de fluage sont également nécessaires pour comparer et comprendre le comportement des différents composites. Le procédé de photopolymérisation de la résine améliore les propriétés mécaniques du composite ainsi élaboré.*

## Abstract :

*This paper aims to analyze the mechanical properties of unidirectional glass / polyester composites manufactured by two different processes: a conventional thermal polymerization and a photochemical process. The mechanical surface properties were studied by micro-indentation in order to observe the influence of the elaboration conditions on the response of the composite to penetration. It was demonstrated that the indentation hardness  $H_{IT}$  and the degree of conversion are not sufficient to discriminate the samples. The elasticity and creep properties are also necessary to understand the behavior of the various composites. The photochemical resin improves the mechanical properties of the composite.*

**Mots clefs : composite photopolymérisable, indentation, dureté, fluage**

## 1 Introduction

L'utilisation de résines photochimiques pour la réalisation de composites, s'est heurtée, pendant plusieurs années, à différents problèmes liés au procédé de fabrication. Evidemment, la dangerosité du

rayonnement lumineux ultraviolet (UV) était un problème, mais la difficulté de contrôler le flux lumineux et de ce fait sa pénétration dans le composite ne permettait pas de gérer correctement le degré d'avancement de la polymérisation. C'est pourquoi, bien que prometteuse pour la réduction du temps de fabrication de composites structuraux, plusieurs travaux ont estimé que la technologie UV n'était pas assez mature. Dernièrement, les avancées technologiques qui utilisent de plus en plus intensivement des systèmes de dépose robotisée de renforts et l'apparition des lampes UV LED en remplacement des lampes à mercure ont remis cette technologie en avant. Elle a été adaptée aux résines thermodurcissables et thermoplastiques utilisées dans différents types de procédés de fabrication comme la dépose de renforts, l'enroulement filamentaire, l'infusion... Le développement de chimies particulières a également permis de passer l'obstacle lié à l'utilisation de renforts opaques. L'amélioration des propriétés mécaniques du composite a déjà été observée par un pré-traitement chimique des fibres afin d'améliorer l'adhésion fibre-matrice [1], par l'ajout de charges dans la matrice [2,3] ou par l'optimisation du degré de conversion de la résine [4]. Dans cette étude, l'influence du mode de polymérisation de la résine sur les propriétés mécaniques est étudiée. Deux procédés différents de polymérisation, un procédé conventionnel de polymérisation thermique et un procédé photochimique, et plusieurs protocoles d'élaboration sont mis en œuvre. Les propriétés mécaniques de chaque composite sont étudiés par micro-indentation afin de déterminer les valeurs de dureté  $H_{IT}$ , module d'indentation  $M$  et coefficient de fluage  $C_{IT}$ . Les résultats sont interprétés en fonction du protocole utilisé durant l'élaboration.

## 2 Matériaux et méthodes

### 2.1 Préparation des échantillons

Une matrice en résine polyester insaturée (Nuvopol 1503, Mäder A&A) diluée dans 40% de styrène a été utilisée pour la fabrication des composites. Il s'agit de la résine thermodurcissable la plus couramment utilisée en raison de son faible coût et de sa facilité à mettre en œuvre. Deux types d'amorceur ont été utilisés : un amorceur thermique et un amorceur photosensible. L'amorceur thermique était un mélange de 0,1 %m de sel de cobalt (fournisseur Sigma-Aldrich) (Cobalt(II) 2-ethylhexanoate, 6% Co dans solvants) et de 1 %m de Peroxane ME-60L (PERGAN GmbH). Le photo-amorceur était composé de 3 %m d'oxyde triphenylphosphine (fournisseur BASF). L'irradiation a été effectuée avec une lampe LED de type FireJet FJ200 (fournisseur Phoseon) avec une longueur d'onde de 395 nm.

Pour la fabrication des composites, des fibres de verre unidirectionnelles (420 g/m<sup>2</sup>) (fournisseur Hexcel), adaptées à la résine de polyester thermodurcissable, ont été utilisées. La fabrication des composites a été faite couche par couche avec une même quantité pré-pesée de résine pour chacune des couches. Après imprégnation de la couche et une évacuation, à l'aide d'un rouleau, des bulles d'air piégées dans le renfort fibreux, un temps de pause de 1 à 2 minutes a été laissé avant le dépôt de la couche suivante. L'ensemble du processus a été répété sur six couches et le compactage final de l'ensemble des couches a été effectué en appliquant un vide de 1 bar.

Dans cette étude, 5 plaques composites (P1 à P5) et une résine photopolymérisée sans renfort ont été étudiées (tableau 1). Pour les plaques composites thermiques (P1 et P2), le vide a été appliqué pendant 180 min. De plus, une étape de post-durcissement à 65 °C pendant 12 heures a été appliquée à la plaque P2. Pour la photopolymérisation, la dose lumineuse appliquée était de 25 mJ/mm<sup>2</sup> avec une puissance surfacique lumineuse de 1250 mW/cm<sup>2</sup>. Le temps de vide a été fixé à 20 minutes pour P3 et P5 et 180 min pour P4. Les fibres de verre du renfort de P5 ont été pré-imprégnées pendant 60 min.

Numéro	Conditions d'élaboration
P1	Plaque thermopolymérisée + vide 180 min
P2	Plaque thermopolymérisée + vide 180 min + post cuisson (65°C, 12h)
P3	Plaque photopolymérisée + vide 20 min
P4	Plaque photopolymérisée + vide 180 min
P5	Plaque photopolymérisée avec pré-imprégnation du renfort pendant 60 min + vide 20 min

Tableau 1 : Paramètres de préparation des composites.

## 2.2 Caractérisation des échantillons

Le taux de conversion (TC) de résine a été mesuré par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme NF EN ISO 11357-5 dans la gamme de température 25 à 400 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les essais d'indentation ont été réalisés sur un micro-combi tester de marque CSM (Anton-Paar) avec un indenteur Berkovich calibré. Les essais ont été réalisés sur les faces

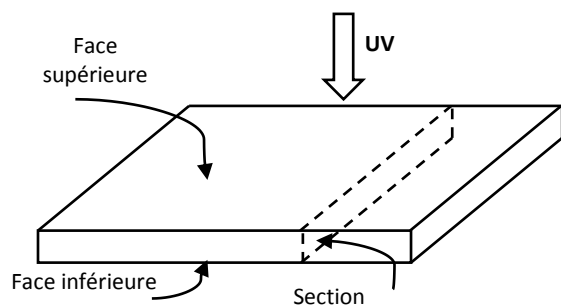


Figure 1 : plaque de composite, dimension 30 x 10 x 2,3 mm<sup>3</sup>

inférieure et supérieure (fig. 1) à une charge maximale  $F_m$  de 500 mN. Le temps rapide de charge et décharge de 2s a été choisi de manière à obtenir une information sur le fluage des composites lors du maintien de la charge maximale pendant 120 s. Pour chaque référence, au moins 10 mesures ont été effectuées. Dans un deuxième temps, des essais ont été réalisés sur la section transversale des plaques afin de mesurer les grandeurs mécaniques dans la fibre et dans la résine. Le protocole d'indentation a été identique, seule la charge  $F_m$  a été diminuée à 50 mN compte tenu de la faible distance entre les fibres.

## 3 Résultats et discussion

Le TC de la résine polyester des différents composites est résumé dans le tableau 2. Une courbe d'indentation typique obtenue sur le composite P4 est tracée en figure 2. Le module d'indentation et la dureté sont calculés à partir du modèle d'Oliver & Pharr [5] avec  $E_r$  le module réduit (tenant compte des propriétés du matériau et de l'indenteur),  $\nu_i$  et  $E_i$  le coefficient de poisson et le module d'Young de l'indenteur et  $A_p$  l'aire de contact projetée. Les 2 profondeurs  $h_1$  et  $h_2$  représentent respectivement la profondeur lorsque  $F_m$  est atteinte et la profondeur maximale après le maintien de  $F_m$  pendant 120 s. Le coefficient de fluage  $C_{IT}$  est alors défini conformément à la norme ISO 14577.

	P1	P2	Résine seule	P3	P4	P5
Face supérieure	86 ± 2	98 ± 2	95 ± 2	85 ± 3	93 ± 3	95 ± 1
Face inférieure	85 ± 1	99 ± 1	94 ± 1	76 ± 2	91 ± 2	92 ± 2

Tableau 2 : taux de conversion de la résine polyester.

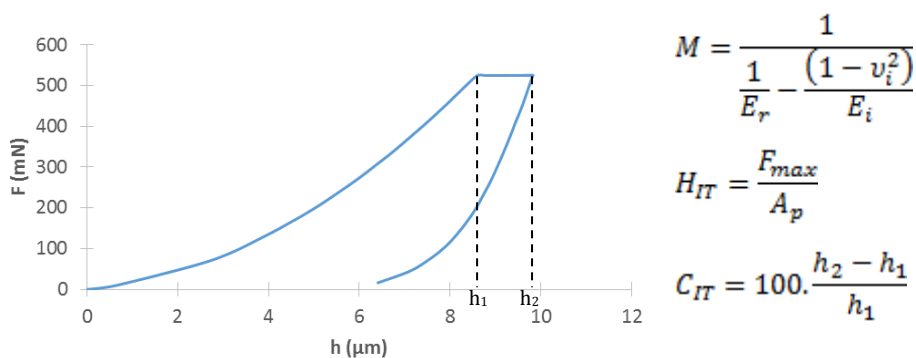


Figure 2 : courbe d'indentation typique obtenue sur le composite P4; définition des grandeurs mécaniques de l'étude.

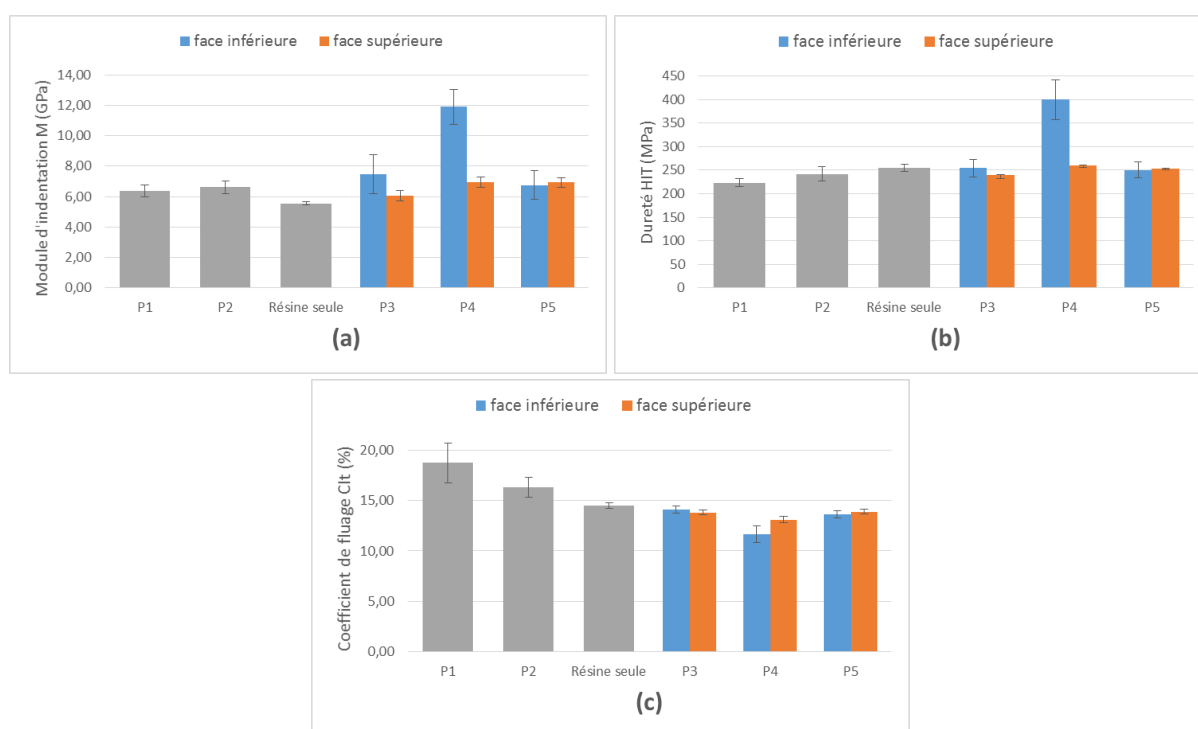


Figure 3 : (a) Module d'indentation (GPa), (b) Dureté  $H_{IT}$  (MPa), (c) Coefficient de fluage  $C_{IT}$ .

Les résultats des mesures d'indentation pour les 5 plaques de composite et la résine photopolymérisée seule sont tracés sur la figure 3. Pour les 2 plaques P1 et P2, thermo-polymérisées, les valeurs de module d'indentation sont comparables et une amélioration de la dureté de 10% est obtenue pour P2. Ceci s'explique par un TC de la plaque P2 supérieur à P1. Le coefficient de fluage plus faible de P2, en accord avec les observations précédentes, confirme que la résine thermochimique mieux réticulée de P2 conduit à une meilleure dureté et une viscosité plus faible.

Le comportement de la résine photopolymérisée sans renfort est comparable aux composites photopolymérisés en termes de dureté et de fluage (sauf P4 dont le comportement particulier est détaillé ci-dessous). Les profondeurs maximales atteintes durant les essais d'indentation, quelle que soit la plaque ou la résine, sont de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ . Le champ de déformation plastique reste confiné entre la face et la couche de renfort la plus proche et justifie ce résultat.

L'ajout du renfort est bénéfique sur les propriétés d'élasticité avec une hausse du module d'indentation sur les composites P3, P4 et P5 par rapport à la résine seule. Une différence du comportement

mécanique des composites photopolymérisés est observée entre les faces inférieures et les faces supérieures. La différence est très marquée sur le composite P4 avec une différence de 70% sur la valeur de  $M$  et 60% sur  $H_{IT}$ . Cette différence ne peut pas s'expliquer par une variation du TC entre les faces étant donné qu'il n'y a pas d'écarts entre les faces du composite P4 alors que la faible différence de dureté entre les faces du composite P3 est en désaccord avec les valeurs du TC. Pour un polymère photopolymérisé, une énergie lumineuse élevée peut conduire à un excellent TC mais peut également engendrer une contraction de la résine et le piégeage de vide néfaste aux propriétés mécaniques [4]. Le TC n'est pas un paramètre suffisant pour discriminer les propriétés mécaniques des composites. La densité de réticulation du réseau polymère formé est également à prendre en considération. En effet, elle dépend de l'étape d'initiation de la réaction de photopolymérisation [4] et en partie de l'irradiation. L'énergie absorbée engendre une réticulation favorable de la face inférieure du composite P4. En revanche, la polymérisation des faces supérieures a lieu dans des conditions plus sévères avec une intensité d'irradiation plus importante qui conduit à une vitesse de polymérisation élevée.

Si maintenant, on compare les composites photopolymérisés entre eux, P4 présente des meilleures propriétés  $H_{IT}$ ,  $M$  et  $CIT$  comparé aux composites P3 et P5. Le temps de 180 minutes sous vide permet de mieux compacter le composite avant réticulation, ce qui conduit par la suite à une meilleure diffusion de la lumière jusqu'à la couche inférieure. L'augmentation du temps d'imprégnation entre le composite P5 par rapport au composite P3 permet un meilleur mouillage du renfort favorable à l'adhésion fibre-matrice et à l'augmentation des propriétés mécaniques. Ce résultat a été observé sur des tests mécaniques macroscopiques (traction et flexion, résultats non montrés ici) mais pas en micro-indentation. Ceci s'explique à nouveau par le confinement du champ de déformation plastique dans la résine entre la face et le renfort lors des essais de micro-indentation, ce qui montre un effet d'échelle de l'essai.

Les composites présentant les meilleures propriétés mécaniques par thermopolymérisation P2, et photopolymérisation P4, ont également été testés suivant leur section transverse. Les résultats de dureté sur la section, entre les fibres et sur les fibres sont donnés dans la figure 4.

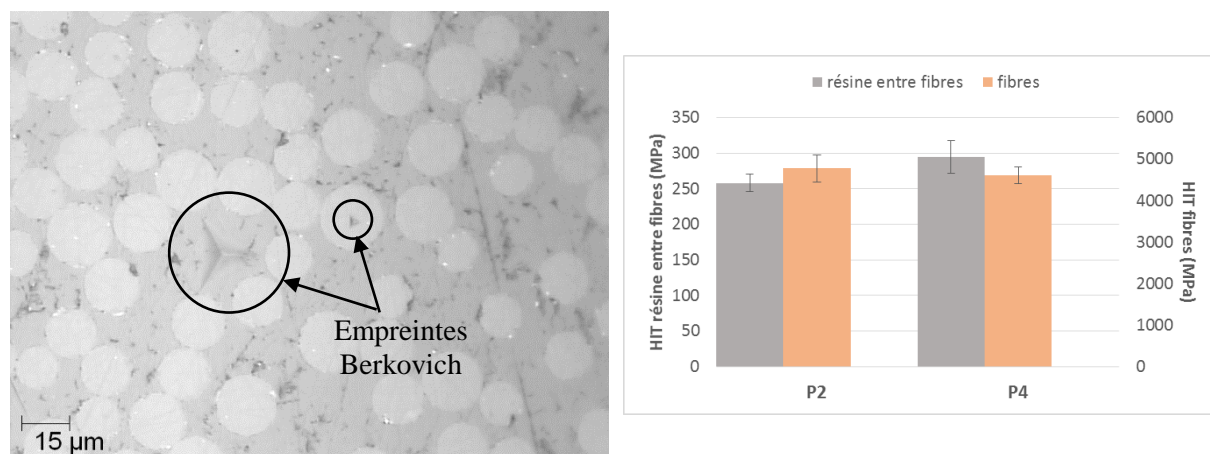


Figure 4 : résultats d'indentation sur la section transverse.

La valeur de dureté des fibres est identique entre les 2 composites autour de 4700 MPa, de l'ordre de 20 fois supérieure aux valeurs de la résine. Pour la résine entre les fibres, la valeur de dureté est 10% supérieure sur le composite P4 et est en accord avec les résultats obtenus sur les faces. Ces essais sur la section confirment que les propriétés mécaniques du composite P4 sont supérieures au composite P2. La résine photochimique est donc favorable au comportement mécanique même avec un TC plus faible, cependant l'influence de ce taux de conversion est complexe et devra être analysée plus

finement. En effet, un TC trop faible procure des propriétés mécaniques médiocres et un TC trop élevé peut engendrer des déformations au retrait néfastes aux propriétés mécaniques [6].

### 3 Conclusion

Dans ce travail, des composites unidirectionnels verre/polyester, obtenus par procédé conventionnel de polymérisation thermique et par un procédé photochimique, ont été élaborés et caractérisés mécaniquement par micro-indentation. L'influence des conditions d'élaboration sur le comportement mécanique a été observée. Pour les composites thermiquement réactifs l'élaboration incluant une étape de post cuisson améliore la polymérisation de la résine du composite et conduit à une augmentation de la dureté. Pour les composites photochimiquement réactifs, le compactage sous vide prolongé et l'imprégnation du renfort durcissent et rigidifient considérablement la structure obtenue sous réserve d'optimiser la diffusion de l'énergie lumineuse. Le taux de conversion de résine n'est pas suffisant pour expliquer à lui seul le comportement mécanique. Au final, ce travail montre que le comportement mécanique de composites obtenus par polymérisation photochimique est meilleur que par polymérisation thermique classique.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. L'étude du fluage, par une modélisation de l'évolution de la profondeur d'indentation durant le maintien de la charge maximale, permettra de mieux comprendre le comportement des composites. Il est également envisagé de réaliser des essais d'indentation sous plus forte charge et d'utiliser un indenteur sphérique afin de mieux analyser l'élasticité globale de l'empilement. Il conviendra également d'approfondir l'influence des conditions d'élaboration des composites photoréticulés afin d'optimiser l'absorption de l'énergie lumineuse.

### Références

- [1] S. Sangthong, T. Pongprayoon, N. Yanumet, Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 687–694.
- [2] P.V. Antunes, A. Ramalho, E.V.P. Carrilho, Mechanical and wear behaviours of nano and microfilled polymeric composite: Effect of filler fraction and size, *Mater. Des.* 61 (2014) 50–60.
- [3] N. Gull, S.M. Khan, M.A. Munawar, M. Shafiq, F. Anjum, M.T.Z. Butt, T. Jamil, Synthesis and characterization of zinc oxide (ZnO) filled glass fiber reinforced polyester composites, *Mater. Des.* 67 (2015) 313–317.
- [4] A.C. Obici, M.A.C. Sinhoreti, E. Frollini, L.C. Sobrinho, S. Consani, Degree of conversion and knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods, *Polym. Test.* 24 (2005) 814–818.
- [5] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [6] N. Silikas, G. Eliades, D.C. Watts, Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain, *Dent. Mater.* 16 (2000) 292–296.