

**DIRECTION DES ÉTUDES ET  
RECHERCHES**

SERVICE RÉACTEURS NUCLÉAIRES ET ECHANGEURS  
DÉPARTEMENT ETUDE DES MATÉRIAUX



FR9703377

Gestion INIS  
Doc. enreg. le : 26/1/97  
N° TRN : F.R.A.D. 3377  
Destination : I,I+D,1

Juillet 1996

---

PAYS M.F.

**TUYAUTERIES COMPOSITES : MATERIAUX DE  
BASE, METHODES DE FABRICATION,  
RESISTANCE A L'HYDROLYSE. DONNEES  
BIBLIOGRAPHIQUES ET ETAT DE L'ART**

***COMPOSITE PIPING : BASIC MATERIALS,  
MANUFACTURING METHODS, HYDROLYSIS  
RESISTANCE. BIBLIOGRAPHICAL DATA AND  
STATE OF THE ART***

Pages : 39

97NB00005

**Diffusion : J.-M. Lecœur**  
EDF-DER  
Service IPN. Département PROVAL  
1, avenue du Général-de-Gaulle  
92141 Clamart Cedex

© EDF 1997

ISSN 1161-0611

**VOL 28 N° 22**

## SYNTHÈSE :

EDF a décidé d'utiliser des matériaux composites verre-résine pour certains circuits de transport d'eau des réacteurs à eau pressurisée en remplacement des matériaux traditionnels. Toutefois, ils peuvent se détériorer en service par hydrolyse de la résine ou de la liaison fibre-matrice. Différents choix de résines sont possibles selon l'environnement auquel le matériau est soumis en service : contraintes mécaniques ou conditions particulières de température et humidité. Ces résines ont fait l'objet d'études bibliographiques et d'examen de laboratoire et on peut retenir les principaux résultats suivants :

- les résines thermodurcissables sélectionnées (polyester, vinylester, époxyde) absorbent de l'eau jusqu'à un niveau de l'ordre du pour-cent en masse qui varie dans le même sens que le niveau d'humidité relative environnant et que la température ;

- l'absorption d'eau est un phénomène réversible dans un premier temps. Mécaniquement, la conséquence est une plastification du réseau macromoléculaire qui se traduit par une baisse modérée de la température de transition vitreuse et une diminution du module d'Young ;

- la période d'absorption réversible est suivie d'une hydrolyse, dégradation irréversible qui affecte les fonctions chimiques constitutives de la chaîne polymérique. Thermiquement activée, elle impose une limitation à la température d'emploi des résines :

- les résines polyester comportent de très nombreuses liaisons ester ; elles sont très sensibles à l'hydrolyse. Ces résines peuvent être classées à partir des alcools et des acides dont ils sont issus ;

- les résines vinylester et époxyde à durcisseur anhydride ont un comportement satisfaisant, et comparable pour une utilisation en eau à température modérée (60 °C). La cinétique de dégradation peut être, selon les matériaux, 10 à 100 fois plus lente que celle des meilleures résines polyester ;

- les résines époxyde à durcisseur amine enfin, sont utilisables en eau jusqu'à des températures plus élevées (90 °C) et offrent une bonne résistance à la dégradation hydrolytique.

Ceci n'empêche pas l'emploi de ces résines en milieu humide. Ainsi, les goulottes d'aéroréfrigérant employées à Belleville, Nogent et Chooz sont faites à base de résine ; elles ont un comportement satisfaisant depuis leur mise en service.

En milieu acide même concentré, les résines ont un comportement meilleur qu'en milieu neutre ; toutefois, elles peuvent être sensibles à la corrosion sous contrainte. Les résines polyester sont impropres à l'emploi en présence de bases concentrées ; les résines vinylester sont plus adaptées, bien que leur résistance soit plus faible qu'en milieu neutre.

Lors de l'emploi des résines comme matrice de composites, la présence de fibres de verre modifie leur comportement propre. La protection physico-chimique des interfaces fibres/matrice et de la surface du verre lui-même par l'ensimage des fibres joue un rôle déterminant dans la durabilité des composites. Cela justifie les études en cours sur l'hydrolyse de l'interface fibres/matrice.

## **EXECUTIVE SUMMARY :**

EDF has decided to replace traditional materials by glass reinforced plastic for the manufacture of certain PWR water piping. However, these are liable to in-service degradation through the hydrolysis of the resin or the fiber-matrix bond. Different resins can be selected, depending on the operating conditions which can involve mechanical stresses or specific temperature and humidity conditions. These resins have been the subject of bibliographical surveys and laboratory experiments providing the following main results :

- the water diffusion in the selected thermoset resins (polyester, vinylester, epoxy) can reach one percent in weight, according to the relative humidity and temperature ;

- the water absorption is a reversible phenomenon, at the beginning. Mechanically, it causes plastification of the macro-molecular network, resulting in a moderate drop of the glass transition temperature and a reduction in the Young's modulus ;

- the period of reversible absorption is followed by hydrolysis, an irreversible deterioration affecting the chemical functions of the polymeric chain. Thermally activated, the reaction limits the temperature for the use of these resins. In ascending order of resistance to hydrolysis, the chemical bonds are classified as follows : ether, ester, and nitrile. The number of bonds of each category, in the resins, justifies the order of resistance to hydrolysis of the resins themselves. So :

- polyester resins are made of a large number of ester bonds and are highly sensitive to hydrolysis. These resins can be classified on the basis of the alcohol and acid which they come from : neopentyl glycol and bisphenol A lead to an improved resistance, isophthalic acid has a better behavior than orthophthalic acid ;

- vinylester and epoxy resins with an anhydride hardener behave satisfactorily and comparably under moderate operating conditions (water temperature : 60 °C). Depending on the materials, the degradation kinetics can be 10 to 100 times slower than that of the best polyester resins ;

- finally, amine-hardened epoxy resins can be used in water at higher temperatures (90 °C) and satisfactorily withstand hydrolytic degradation.

A possible hydrolytic degradation does not prevent from using these resins in humid environments. The cooling towers in Belleville, Nogent and Chooz are equipped with water collecting channels made of polyester laminates which have behaved satisfactorily since their installation in 1982.

In acid environments, even concentrated, resins have a better behavior than in a neutral medium. However, they can be liable to stress corrosion. Polyester resins are not suitable for use in concentrated base media. Vinylester resins are more appropriate for this purpose, although their resistance will be lower than in a neutral environment.

When resins are used as a matrix for composites, the presence of glass fibers modifies their behavior. The physico-chemical protection of the fiber/matrix interfaces and of the surface of the glass itself through the sizing of the fibers plays a key role in the durability of the composites, which justifies the ongoing studies on hydrolysis at the fiber/matrix interface.

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

# SOMMAIRE

<b>1 - OBJET</b> .....	<b>7</b>
<b>2 - CONTEXTE GENERAL</b> .....	<b>7</b>
<b>3 - LES DIFFERENTS TYPES DE RESINE</b> .....	<b>8</b>
3.1 - LES POLYESTERS.....	8
3.2 - LES EPOXYDES .....	8
3.3 - LES VINYLESTERS .....	9
3.4 - POINTS DE FRAGILITE DES RESINES .....	9
<b>4 - ACTION DE L'EAU DEMINERALISEE SUR LES RESINES</b> .....	<b>10</b>
4.1 - GENERALITES SUR LA PENETRATION D'EAU DANS LES RESEAUX POLYMERIQUES.....	10
4.2 - QUELQUES METHODES DE MESURE DE LA TENEUR EN EAU .....	11
4.3 - POLYESTERS ET VINYLESTERS .....	12
4.4 - ÉPOXYDES .....	13
4.4.1 - <i>Époxyde-diamine</i> .....	13
4.4.2 - <i>Époxyde-dicyanodiamine</i> .....	15
4.4.3 - <i>Époxyde-anhydride</i> .....	15
4.5 COMPARAISON EXPERIMENTALE ENTRE EPOXYDES ET VINYLESTERS .....	16
<b>5 - POINT SUR LES COMPOSITES</b> .....	<b>17</b>
5.1 - INFLUENCE DE LA PRESENCE DE FIBRES SUR L'ABSORPTION D'EAU.....	17
5.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	18
<b>6 - INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES</b> .....	<b>19</b>
6.1 - COMPORTEMENT EN EAU DE MER .....	19
6.2 - RESISTANCE AUX MILIEUX AGRESSIFS (ACIDES ET BASES).....	20
6.3 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR DIVERSES PROPRIETES DU COMPOSITE .....	20
6.3.1 - <i>Influence de la contrainte interne sur l'hydrolyse</i> .....	20
6.3.2 - <i>Influence de la teneur en eau sur la température de transition vitreuse</i> .....	21
6.3.3 - <i>Influence de la teneur en eau sur quelques caractéristiques mécaniques</i> .....	21
<b>7 - CONCLUSION</b> .....	<b>24</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>27</b>
<b>ANNEXE A</b> .....	<b>33</b>
<b>ANNEXE B</b> .....	<b>35</b>
<b>ANNEXE C</b> .....	<b>37</b>
<b>ANNEXE D</b> .....	<b>41</b>

## **1 - OBJET**

La Direction de l'Équipement a décidé d'utiliser des matériaux composites verre-résine pour certains circuits de transport d'eau des réacteurs à eau pressurisée (circuits d'eau brute, d'eau brute secourue, incendie...), en remplacement des matériaux traditionnels. L'acier est en effet soumis à de la corrosion dans ces circuits, de sorte que l'introduction de matériaux composites s'avère économique si leur tenue à long terme est démontrée.

Toutefois, les matériaux composites peuvent se détériorer en service par hydrolyse de la résine ou de la liaison fibre-matrice. Différents choix de résines sont possibles, selon l'utilisation envisagée, c'est-à-dire selon l'environnement auquel le matériau est soumis en service : contraintes mécaniques (pression, flexion, torsion,...) ou conditions particulières de température et humidité.

Le présent document constitue une synthèse des principales connaissances acquises sur ces matériaux au département EMA et utiles au projet Civaux. Il décrit les caractéristiques initiales de chacun des matériaux et l'évolution de celles-ci au cours du vieillissement hydrolytique, mais n'entre pas les détails de la chimie de leur synthèse ou de leur hydrolyse traités spécifiquement dans d'autres notes du département [1 à 3]. On en rappelle simplement en annexe les grandes lignes afin d'améliorer la lisibilité du document.

## **2 - CONTEXTE GENERAL**

Nous n'évoquerons que les résines thermodurcissables susceptibles d'être la matrice de composites à fibres de verre réalisés par enroulement filamentaire. Cette limitation tient au fait que le présent travail s'insère dans le projet Civaux. Or, les documents techniques EDF s'appliquant aux « matériaux composites en matières plastiques thermodurcissables renforcées de fibres » (CRT 91.076.00 et CST 91.C.086.00) imposent une gamme limitée de résines et de fibres de renfort, ainsi que les modes de calcul des caractéristiques mécaniques des circuits et leur mode de ruine. De plus, s'agissant d'un marché de volume important (approvisionnement de plusieurs dizaines de kilomètres de tuyauteries destinées à des centrales), un critère supplémentaire est entré en ligne de compte : il fallait que le tissu industriel européen soit en mesure de fournir le matériau choisi avec le mode de fabrication requis, et que les entreprises susceptibles de répondre à un appel d'offres soient de dimension suffisante.

Les techniques industrielles de réalisation de tuyaux sont l'enroulement filamentaire ou la centrifugation. Le niveau de résistance à la pression interne obtenu par la deuxième méthode est beaucoup trop faible ; la première en revanche permet la tenue aux pressions de service imposées. Les circuits d'eau comprennent des accessoires (tés, coudes, piquages,...) qui sont réalisés par une méthode similaire (enroulement de bandes de tissu préimprégné par exemple). Un tuyau réalisé par enroulement filamentaire a un mode de ruine de type perlage avant la rupture, ce qui est favorable pour les circuits concernés, et l'enroulement hélicoïdal de fibres en roving est la méthode qui conduit au meilleur rapport qualité/prix [4 à 9].

Les variétés de résine utilisées industriellement en enroulement filamentaire sont les polyesters insaturés, les vinylesters, et les époxydes à l'exclusion de toute autre. Les paramètres imposant cette limitation sont la durée de vie en pot des résines (temps pendant lequel elles restent transformables, qui doit être au moins égale à la durée de réalisation d'une longueur de tuyauterie), leur viscosité et leur prix.

Les propriétés des résines réticulées dépendent au premier degré de la composition du produit de base, et au second degré de la façon dont la réticulation a été conduite [10, 11], ce qui explique l'importance des informations que l'on a rassemblées ici.

Quant au renfort, ce sont des considérations économiques qui ont prévalu au choix de la fibre de verre : sous forme de roving continu, elle était la moins chère dans le cadre imposé par les caractéristiques mécaniques recherchées. La teneur en verre que l'on peut atteindre par enroulement filamenteux est de 40 à 60 % pour les résines polyester, de 60 à 80 % pour les résines époxyde (le CRT 91.076.00 demande 55% en poids pour les matrices époxyde, le CST 91.C.086.00 précise « teneur pondérale en renfort non inférieure à 65 % pour les couches de résistance mécanique »).

### **3 - LES DIFFERENTS TYPES DE RESINE**

#### **3.1 - Les polyesters**

On désigne par le vocable général « polyesters » des polymères caractérisés par la présence de fonctions esters dans le squelette de la macromolécule (voir Annexe A) [12]. Ils se décomposent en plusieurs familles : les polyesters aliphatiques saturés, les polyesters aromatiques, et les polyesters insaturés. Seuls nous concernent les derniers, qui sont thermodurcissables (c'est-à-dire réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants), les deux premières catégories étant thermoplastiques. Leur élaboration fait appel successivement à deux grandes réactions de base de construction des polymères, la polyestérification pour la préparation du matériau semi-fini prêt à l'emploi, et la polymérisation radicalaire en masse lors de la réalisation de l'objet fini.

La mise en œuvre des polyesters est industriellement au point ; outre la technique d'enroulement filamenteux, elle s'accommode de toutes les techniques de base (projection, injection, pressage, pultrusion, centrifugation, moulage de préimprégnés,...). Toutefois, ils ont l'inconvénient grave de présenter un retrait important (9 % en volume) au cours de la polymérisation du fait des mécanismes mis en jeu [13] (voir Annexe B). Les mouleurs s'adaptent en tenant compte du phénomène dans la conception des moules. Néanmoins, la tenue de certaines pièces de géométrie complexe pourra être affectée par la formation de dépressions, de microcavités, voire de contraintes internes. Lors de l'enroulement filamenteux, on pourra également constater la formation de microdélaminages.

La réticulation peut avoir lieu à température ambiante [14, 15]. Les résines sont livrées en solution dans un solvant de type styrène qui sert d'agent de réticulation après ajout d'un amorceur. La législation tend à faire abandonner ce type de solvant, à cause de sa toxicité et on constate l'apparition sur le marché de résines à faible teneur en styrène.

#### **3.2 - les époxydes**

Les époxydes ont de meilleures caractéristiques chimiques (tenue en température, à l'eau et aux solvants) que les polyesters, et surtout une excellente adhérence aux fibres [12] (voir Annexe C). Elles présentent un retrait très faible (de 1 à 2 %) Elles sont synthétisées par polycondensation entre le précurseur porteur de la fonction époxyde et un durcisseur qui peut être coréactif (amines primaires ou secondaires, anhydrides, thiols,...) ou catalytique (amines tertiaires agissant en tant qu'acides ou bases de Lewis pour initier une homopolymérisation). Les temps de transformation et de cuisson peuvent être très longs et nécessiter des

températures élevées. En revanche, elles peuvent être utilisées à "haute" température (180°C voire même 200°C pour des qualités dites à haute performance spécialement formulées). Notons cependant que la tenue à température élevée est incompatible avec la tenue à l'eau et aux solvants. Du point de vue toxicité, les résines époxyde sont considérées comme non toxiques par ingestion ou par inhalation, mais susceptibles de provoquer des dermatoses par contact.

### 3.3 - les vinylesters

La classe des vinylesters, considérée comme intermédiaire entre les 2 précédentes pour certaines applications, provient de la polycondensation de précurseurs époxyde et d'acide acrylique ou méthacrylique (voir annexe D). Ces produits présentent l'avantage d'associer l'adhésion aux fibres des époxydes et la stabilité thermique améliorée de certains fragments moléculaires [12, 16]. Leur retrait est de 7 % au maximum. La polymérisation peut se faire à température ambiante comme pour les polyesters. Elle est habituellement réalisée en température pour accélérer et contrôler le processus de réticulation.

### 3.4 - Points de fragilité des résines

Les 3 types de résines évoquées comprennent des liaisons ester (C-O dans RCOOR'), éther (C-O dans ROR'), et nitrile (C-N) (voir annexes A, C et D).

L'attaque chimique de ces résines se produit par hydrolyse de la liaison C-O des groupes ester et éther, ou par clivage de doubles liaisons carbone-carbone n'ayant pas réagi (oxydation ou halogénéation). Dans le cas des époxydes à durcisseur amine, la liaison C-N peut également être hydrolysée, mais cette réaction se produit avec une cinétique moins rapide que dans le cas de la liaison C-O. L'hydrolyse des fonctions ester amène la formation de groupes carboxyliques. Le phénomène est autoaccélééré puisque les premiers produits de réaction (acides) catalysent les réactions ultérieures (ester + eau).

Les énergies de dissociation des différentes liaisons sont les suivantes :

- C-O de la liaison éther : 79 kcal/mole.
- C-O de la liaison ester : 87 kcal/mole.
- C-N (nitrile) : 209 kcal/mole.

Ces données justifient les tenues relatives de chacune des liaisons au sein des résines.

La stabilité de l'ester est accrue par la longueur de chaîne carbonée dont il est issu [17]. Une augmentation de la masse moléculaire du prépolymère aura un effet positif vis-à-vis de l'hydrolyse. Des groupements encombrants substitués à la chaîne principale dans le voisinage de l'ester peuvent aussi lui apporter une protection stérique. Lorsque l'hydrophilie du matériau augmente, sa résistance à l'hydrolyse diminue [18].

Selon l'anhydride d'acide utilisé pour la réaction de synthèse, on obtiendra un polyester orthophtalique (le plus courant surtout du fait de son prix bas), ou isophtalique, présentant une meilleure tenue aux chocs et chimique, une plus faible reprise d'humidité, une assez bonne tenue en fatigue et au fluage. Les polyesters bisphénoliques ont une bonne tenue chimique et thermique.

La densité de réticulation du matériau est une évaluation du degré de perfection du réseau polymérique. Dans le cas des vinylisters, le réseau final polymérisé a une plus grande régularité que dans le cas des polyesters, car tous les sites réactifs sont fixés en bout de chaîne polymérique (annexes A et D). Le réseau formé est régulier, alors que les polyesters présentent un grand nombre de chaînes latérales pendantes dont le caractère polaire augmente la pénétration de l'eau au sein du matériau.

Dans le cas des réseaux époxyde, la distribution de densité de réticulation peut être hétérogène, avec des régions de faible densité contrôlant les flux de diffusion en milieu humide [19]. Des restrictions stériques et diffusionnelles inhibent les réactions de pontage pendant les dernières étapes de la réticulation et limitent la densité de réticulation maximale possible.

#### **4 - ACTION DE L'EAU DEMINERALISEE SUR LES RESINES**

##### **4.1 - Généralités sur la pénétration d'eau dans les réseaux polymériques**

La pénétration d'eau dans les résines peut être suivie de manière simple par gravimétrie [10]. Il importe cependant de considérer que les réseaux polymériques qui constituent les résines ne sont pas inertes chimiquement. Ainsi, tant que le réseau polymérique n'a subi aucune modification chimique (comme l'hydrolyse ou le clivage de certaines liaisons), les différentes théories de la diffusion permettent de comprendre les phénomènes mis en jeu : lois de Fick (diffusion à une seule phase amenant un phénomène de saturation du matériau) ou lois de Langmuir (diffusion à 2 phases, une d'eau libre et une d'eau liée au réseau). Dès lors qu'une dégradation hydrolytique a débuté, les courbes gravimétriques ne peuvent plus être décrites par les seules lois de la diffusion physique ; leur forme n'est plus modélisable par ces lois simples. Au temps  $[t+dt]$ , une molécule d'eau a un environnement chimique différent de ce qu'il était au temps  $[t]$ , le coefficient de diffusion de l'eau au sein du matériau devient donc variable dans des limites difficiles à apprécier.

Deux phénomènes, dont les échelles de temps sont différentes, sont mis en jeu lors de l'absorption d'eau dans un réseau polymérique : la diffusion et la relaxation moléculaire du réseau polymérique [20]. En effet, le système n'étant pas inerte, et du fait des possibles interactions électroniques, l'eau entraîne au moins des réajustements mineurs dans les conformations des segments moléculaires. Ce processus suppose alors des mouvements moléculaires locaux caractérisés par des temps de relaxation très courts, et très inférieurs à ceux de la diffusion. Mais dans certains cas, le réseau polymérique peut être sévèrement perturbé par la pénétration d'eau. Les mouvements de chaînes peuvent se produire sur des distances plus grandes et le temps de réarrangement moléculaire peut être incompatible avec la cinétique de diffusion. Dans ce dernier cas, la diffusion ne peut plus avoir un profil fickien puisque les lois simples de la physique ne sont plus les seules à intervenir.

Du fait de ces réarrangements moléculaires, la sorption d'eau dépend du passé hydrothermique des échantillons ; on observe une accélération de la cinétique au cours de cycles successifs de sorption-désorption [21]. Le niveau d'équilibre reste identique à saturation. Ce phénomène s'explique par les modifications structurales subies par le réseau macromoléculaire au cours des premiers cycles, qui peuvent alors être interprétés comme des « nettoyages » de ses irrégularités et imperfections.



Dans la prise de poids globale, il faut différencier la contribution de la diffusion moléculaire de l'eau dans le réseau de celle du remplissage des microcavités existantes (créées au cours de la synthèse, induites par les réajustements conformationnels, ou modifiées hydrothermiquement). Par ailleurs, il faut considérer l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la cinétique d'absorption : à une profondeur relative donnée, la concentration en eau change d'autant plus lentement que l'échantillon est plus épais, puisqu'il laisse alors plus de temps à un réarrangement moléculaire pour se produire dans le réseau polymérique.

En milieu vapeur comme en immersion, le niveau de saturation en eau à l'équilibre varie dans le même sens que la température [10, 21, 22] ; dans le cas de l'humidité relative, il est proportionnel au taux d'humidité. En immersion, la cinétique des phénomènes est plus rapide. L'activation des phénomènes par la température est à considérer avec prudence : les mécanismes diffusionnels eux-mêmes (et non pas seulement leur cinétique) sont en effet modifiés par l'élévation de température (par exemple par formation de microvides, par gonflements différentiels, par dégradation des interfaces, et par accroissement de l'agitation moléculaire qui modifie les possibilités de réarrangement structuraux que l'on a évoqués).

Après immersion à température élevée, on observe un brunissement des éprouvettes. Ce point est attribué à l'effet thermique, car il a été également obtenu à sec par maintien en température dans un four.

Après immersion, les premiers phénomènes sont réversibles : l'interaction eau-polymère consiste en la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les groupes polaires du réseau. Un suivi en infra-rouge a permis d'observer des vibrations  $\delta$  H<sub>2</sub>O intermédiaires entre l'eau "libre" et l'eau "liée"[23].

#### 4.2 - Quelques méthodes de mesure de la teneur en eau

Une mesure de résistivité peut permettre de connaître la teneur en eau de composites époxyde-fibres de verre : à sec, on trouve plus de  $10^{17}$   $\Omega$ .m [24]. Au seuil de 0,6% d'eau, un courant continu est détecté par application d'une tension de 1 kV. Cela suppose donc l'existence d'un réseau de molécules d'eau libres au sein du composite.

Par mesure diélectrique, on peut déterminer si le composite est à l'état sec ou chargé en eau : dans le premier cas, le facteur de perte est constant.

Beaucoup de matériaux sont transparents aux micro-ondes à sec, mais opaques lorsque de l'eau non liée est contenue en leur sein.

L'annihilation des positrons pourrait être aussi employée pour mesurer l'humidité relative contenue et sa distribution.

Toutes ces méthodes restent essentiellement de laboratoire et leur application industrielle n'est pas envisageable. De plus, elles fournissent une information globale sur la teneur en eau du matériau et non un profil de concentration dans l'épaisseur de l'échantillon. Pour ce type de mesures, des pistes sont actuellement explorées au département EMA.

### 4.3 - Polyesters et vinylesters

Les matériaux issus de précurseurs polyester ou vinylester ont un comportement différent les uns des autres vis-à-vis de la reprise d'eau [1, 17, 25, 26]. L'évolution dans le cas des polyesters se fait en 4 phases (figure 1) :

- phase 1 : reprise d'eau proportionnelle à la racine carrée du temps, réversible, et conforme à un processus de diffusion modélisé par les lois de Fick.

- phase 2 : apparition d'un pseudo-palier de saturation, réversible aussi.

- phase 3 : nouvelle augmentation de masse s'accompagnant de l'apparition de défauts visibles à l'œil nu (fissures et cloques), irréversible.

- phase 4 : processus de perte de masse irréversible, attribué à la lixiviation d'espèces (soit fragments de monomères de départ n'ayant pas réagi, soit fragments du réseau moléculaire issus des phénomènes d'hydrolyse dont il a été le siège) .

Le caractère réversible ou non des phénomènes a été mis en évidence par élimination (en dessiccateur ou en étuve) de l'eau absorbée et en faisant le suivi gravimétrique des éprouvettes ainsi "reconditionnées" pour chaque pesée. Il s'avère que l'eau absorbée pendant les phases 1 et 2 ne provoque pas de modification chimique du réseau, qui est donc le siège de phénomènes classiques de diffusion ; toutefois, la cinétique des reprises d'eau ultérieures étant plus rapide, une modification physique est intervenue ( réarrangements de chaînes polymériques facilitant le passage des molécules d'eau, ou gonflement du matériau par dilatation des microvides, voir §4.1). Les phases de diffusion 1 et 2 sont lentes, mais le phénomène d'hydrolyse (phases 3 et 4) est ensuite autoaccélééré comme on l'a vu au §3.1 (les produits de dégradation sont un catalyseur de la réaction d'hydrolyse).

Dans le cas des meilleures résines vinylester (telles que la Derakane 411-45), la phase 2 du processus décrit n'est pas dépassée après 8000 heures à 80°C. Pour certaines variétés, le pseudo-palier de saturation prend toutefois une pente légèrement négative aux temps les plus longs, ce qui laisse à penser qu'une phase de type 3' est envisageable pour des temps d'expérience encore plus longs. L'absence de la phase 3 tient probablement à la plus grande "perfection" du réseau macromoléculaire des vinylesters qui a été évoquée, moins de chaînes pendantes signifiant moins de points d'attaque et moins de zones de réarrangement disponibles.

La résistance à l'hydrolyse des vinylesters n'est pas non plus due à un caractère hydrophobe plus marqué que dans le cas des polyesters, car elles absorbent au moins autant d'eau que les polyesters (tableau I). On peut en revanche évoquer une plus grande protection électronique des insaturations et des liaisons faibles, ainsi qu'un nombre moins grand de liaisons faibles telles que les esters.

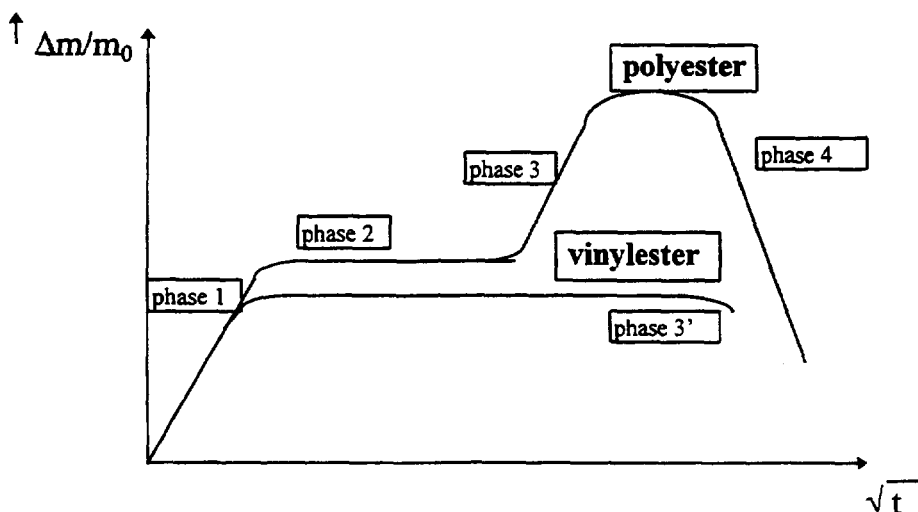


Figure 1 : allure schématique des courbes de suivi gravimétrique d'échantillons de résines polyester insaturé et vinylester en cours de vieillissement dans l'eau.

TABLEAU I : Teneur en eau à saturation de résines polyester et vinylester.

Température	vinylester (DOW Derakane 411-45)	polyester orthophtalique (DSM Synolite 13816)
50°C	0,77%	0,79%
80°C	1,44%	0,91%

#### 4.4 - Époxydes

De nombreux travaux ont abordé le comportement des résines époxyde en présence d'eau (soit en contact direct, soit en atmosphère humide) [3, 16, 19, 20, 27 à 36]. La cinétique d'absorption d'eau par les systèmes époxyde obéit, au moins partiellement, aux lois de diffusion de Fick ou de Langmuir. Des écarts au modèle, en particulier fickien, peuvent être observés dans le cas des matrices époxyde, notamment des temps d'atteinte du palier de saturation supérieurs à ceux prédits par la loi de Fick, ou des cinétiques avec deux plateaux de saturation successifs aux temps longs. D'autres écarts ont été notés tels qu'une courbe d'absorption de type sigmoïdal dans sa première partie [35].

Une étude comparative de 3 matériaux types a été réalisée : résine époxyde à base de bisphénol A dans les 3 cas, et durcisseur variable (diamine, dicyanodiamide, et anhydride) [32]. Les résultats globaux sont rapportés ci-après.

##### 4.4.1 - Époxyde-diamine

L'absorption d'eau suit un modèle de type fickien à une seule phase libre (figure 2). Le niveau du palier de saturation est une fonction linéaire de l'humidité relative [21, 32]. Notons que la courbe de la figure 2 montre un palier de saturation à 25°C à un niveau plus élevé qu'à 90°C pour 100 % d'humidité relative. Les auteurs n'interprètent pas ce fait comme un artefact de manipulation, ni comme un élément reproductible et interprétable, mais plutôt comme la preuve de possibles discontinuités dans les propriétés des échantillons. Pour chaque température, leur provenance était la même (découpe d'une même

plaque), on pouvait donc leur supposer un taux de réticulation et un rapport résine / durcisseur constants. Pour deux températures distinctes, les plaques dont les échantillons sont issus sont différentes et les paramètres de fabrication peuvent avoir varié, entraînant cette incongruité expérimentale. Le phénomène ainsi mis en évidence montre combien il serait illusoire de prétendre comparer des absorptions d'eau de résines et plus particulièrement les niveaux de saturation avec une très grande précision : du point de vue qualitatif, les raisonnements sont valables ; quant aux données quantitatives, il convient de s'en tenir aux ordres de grandeur ; qui d'ailleurs sont bien les mêmes aux deux températures considérées sur la figure 2.

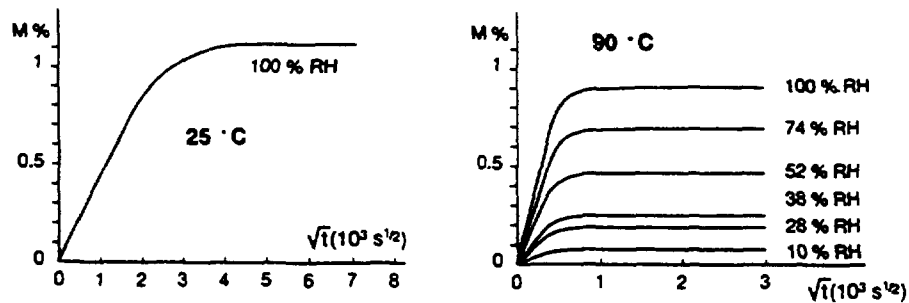


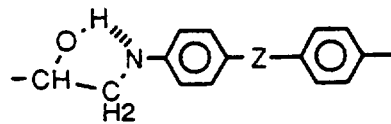
Figure 2 : absorption d'eau par un matériau époxyde-diamine.

Il existe dans le cas des réseaux époxyde-amine une corrélation forte entre hydrophilie et composition chimique du polymère. L'examen de la structure d'un réseau (c'est-à-dire de la formule chimique de la macromolécule) permet de prédire de façon assez fiable l'absorption d'eau à l'équilibre, chaque groupe hydrophile ayant une contribution spécifique à celle-ci, avec un principe d'additivité molaire, comme il est décrit dans le tableau II. Ainsi, un groupe très polaire tel que le groupe carbonyle (-COOH) peut créer deux liaisons hydrogène par groupe, alors que des groupes peu polaires tels que le cycle benzénique ne peuvent créer aucune liaison hydrogène avec les molécules d'eau libre avoisinantes. La connaissance du nombre de groupes de chaque catégorie peut amener une évaluation globale du nombre total de molécules d'eau attachables à chaque macromolécule par liaison hydrogène [10, 11].

TABLEAU II : Mécanisme physique liant l'hydrophilie à la structure chimique d'un réseau.

Mole de H <sub>2</sub> O par mole de groupement	polarité de la matrice
1-2	groupes très polaires $\begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{O}=\text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NH} \\   \\ \text{O}=\text{C} \end{array} \quad \text{---OH}$
0,1 à 0,5	groupes modérément polaires $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---O---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---O---} \end{array} \quad \text{---O---} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---N---} \\   \\ \text{O} \end{array}$
0	groupes peu polaires $\text{---CH---} \quad \text{---C---H}_2 \quad \text{---CH}_3 \quad \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \quad \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$

Le principe de l'additivité molaire peut être perturbé par les interactions intramoléculaires qui, créant des liaisons hydrogène au sein d'une même chaîne, annihilent l'hydrophilie potentielle d'un site comme dans l'exemple ci-après, où ni l'azote, ni le groupe hydroxyle ne jouent le rôle que le tableau II leur attribue, puisque leur attraction s'exerce l'un sur l'autre et non sur les molécules d'eau susceptibles d'approcher.



De plus, dès lors qu'une hydrolyse a débuté, des groupes hydrophiles peuvent être créés qui ne sont pas pris en compte au départ.

La diffusivité est une fonction décroissante de l'hydrophilie. Elle est plus élevée pour les DGEBA que pour les Novolaques et particulièrement élevée dans le cas d'un matériau exempt de groupes polaires pour lequel la diffusion n'est pas contrecarrée par la création transitoire de liaisons faibles de type hydrogène.

#### 4.4.2 - Époxyde-dicyanodiamine

L'absorption d'eau suit ici un modèle de type Langmuir à 2 phases (figure 3). Le niveau de saturation varie linéairement avec la température. La saturation est atteinte après des temps d'immersion plus longs que dans le cas précédent.

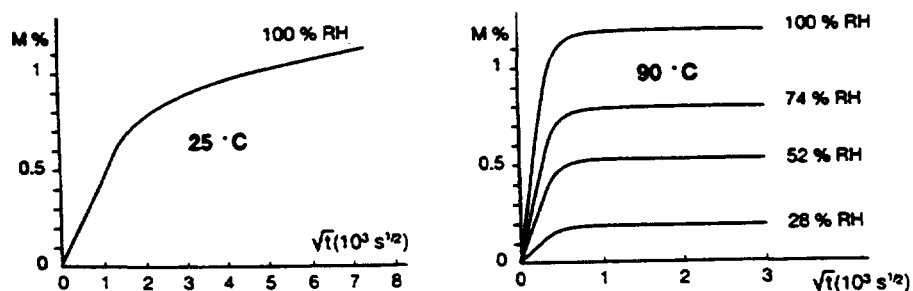


Figure 3 : absorption d'eau par un matériau époxyde-dicyanodiamine.

#### 4.4.3 - Époxyde-anhydride

Le phénomène de saturation n'est pas observé dans ce cas (figure 4 symboles pleins). En revanche, la perte de masse de l'échantillon est le signe du début de sa dégradation, qui se produit après des temps d'exposition très courts à haute température. Les valeurs négatives (figure 4 symboles vides) représentent les pertes de matière mesurées pour les échantillons re-séchés après un temps d'immersion donné.

La réaction des anhydrides cycliques avec les époxydes est beaucoup plus lente que dans le cas des amines, et avec une faible exothermicité. Le contrôle de la réaction peut donc être meilleur. Les espèces produites sont moins polaires, (ce sont des alcools, au lieu des esters produits par les amines) mais l'avantage de cette hydrophilie plus faible est contrebalancé par la plus grande susceptibilité à l'hydrolyse des liaisons constitutives. Ils ont de meilleures propriétés diélectriques, mais une plus grande fragilité due à une faible mobilité locale des fragments moléculaires.

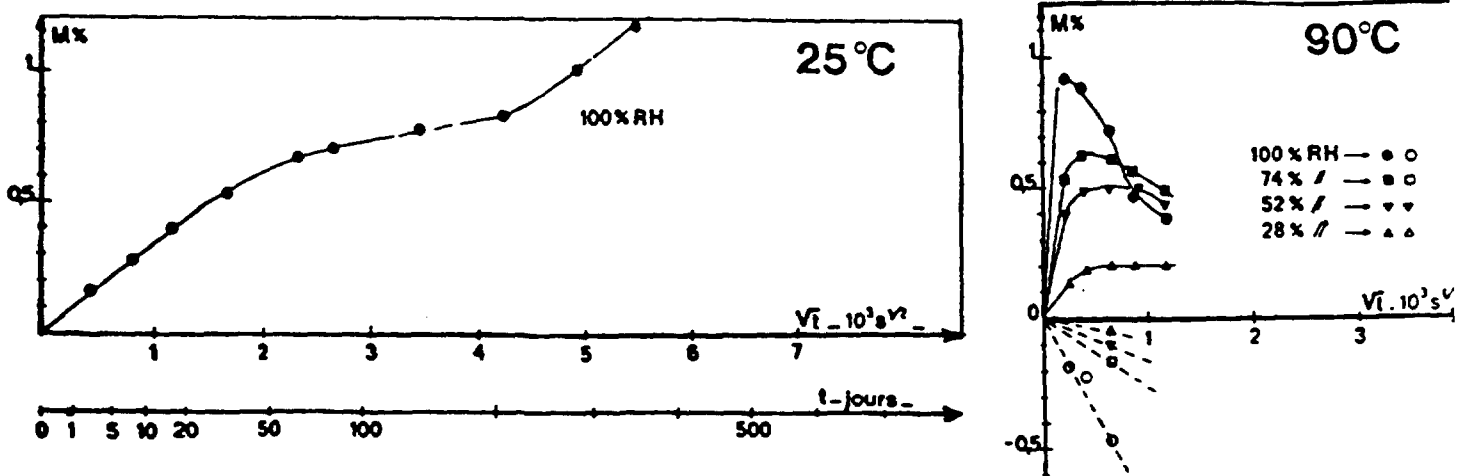


Figure 4 : absorption d'eau par un matériau époxyde-anhydride [21].  
 Symboles pleins : échantillons non reconditionnés avant pesée.  
 Symboles vides : échantillons reconditionnés avant pesée.

#### 4.5 comparaison expérimentale entre époxydes et vinylesters

Des essais sont en cours au département EMA dans le but de comparer le comportement en eau déminéralisée à 60 et 80°C de trois résines usuelles : vinylester (Dow Derakane 411-45), époxyde à durcisseur amine (Epikote 828 de Shell et MDA méthylène diamine) et époxyde à durcisseur anhydride (LY556 et HY917 de Ciba Geigy). La figure 5 rassemble ces résultats.

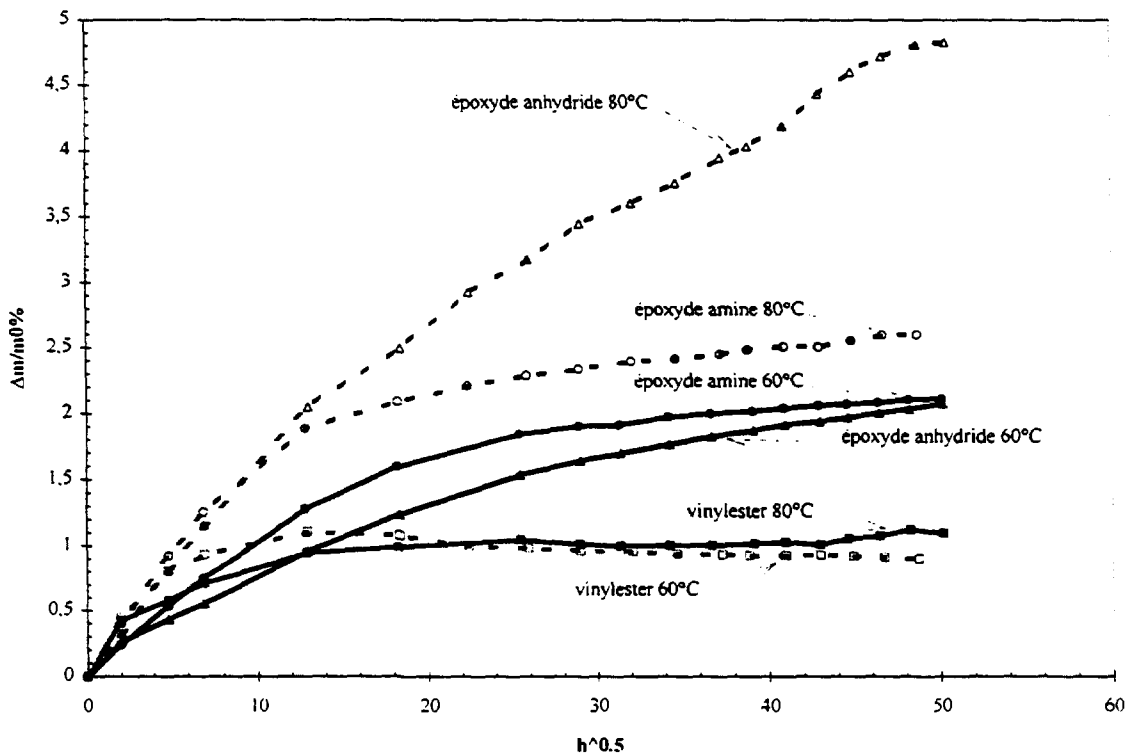


Figure 5 : suivi gravimétrique de 3 échantillons de résine pure à 60 et 80°C.

On constate que la résine vinylester a le plus faible niveau de saturation des trois résines et qu'il est peu affecté par la température ; la cinétique d'absorption est légèrement accélérée à 80°C par rapport à 60°C, le comportement est fickien. Les résines époxyde ont un comportement de type langmuirien. L'époxyde-amine a une cinétique d'absorption et un niveau de saturation dépendant dans une faible mesure de la température. L'époxyde-anhydride aurait un comportement plus favorable que l'époxyde-amine aux temps courts à 60°C puisque la cinétique est moins rapide et le niveau de saturation légèrement plus faible. Toutefois, l'allure des courbes laisse penser que les deux comportements se rapprochent aux temps longs. De plus à 80°C, l'époxyde anhydride accuse une prise de poids fortement croissante qui laisse présager le début d'une dégradation hydrolytique, hypothèse à conforter par la suite du vieillissement [37].

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux de la littérature cités précédemment.

## **5 - POINT SUR LES COMPOSITES**

### **5.1 - Influence de la présence de fibres sur l'absorption d'eau**

Le comportement de la matrice ne permet pas à lui seul de rendre compte de celui du composite [28]. En effet, les énergies d'activation du phénomène de diffusion d'eau sont différentes dans le cas d'une résine seule ou dans le cas d'un composite ; la présence des fibres a une importance sur les propriétés diffusionnelles de la matrice, d'une part, et leur orientation au sein de cette matrice induit d'autre part des modifications du phénomène de diffusion d'eau.

Il existe 2 modes de diffusion, c'est-à-dire 2 processus distincts de transport de l'eau :

- moléculaire, par interaction entre l'eau et les groupements polaires du réseau macromoléculaires, et se produisant au sein de la matrice polymérique,
- capillaire, dans les fissures créées notamment aux interfaces entre les renforts et la matrice.

L'eau absorbée produit une augmentation de volume de la résine [24]. Une fissuration de la matrice dans le cas des composites peut être entraînée par des changements de volume non uniformes. Les fibres empêchent l'expansion longitudinale et les changements de volume sont donc confinés aux directions non renforcées. De tels effets peuvent compenser les contraintes induites par la contraction thermique différentielle entre matrice et fibres pendant la réticulation. Quand une résine est renforcée, les contraintes internes aux interfaces accélèrent l'endommagement mécanique et ce, d'autant plus que la température de service est plus élevée [21].

Lorsque la matrice comprend un groupe hydroxyle pendant, le mouillage des fibres est amélioré, ainsi que leur adhésion à la résine, ce qui amène une bonne protection des fibres [31].

Il existe des mécanismes de diffusion d'eau préférentiels aux interfaces fibre-matrice des composites [22] ; la protection physico-chimique des interfaces et de la surface du verre lui-même par l'ensimage des fibres joue un rôle déterminant dans la durabilité des composites [38]. Le rôle de l'interface fibre-matrice dans les performances d'un composite est

très abondamment étudié à l'heure actuelle [39 à 44]. Conceptuellement, l'interface fibre-matrice est un plan correspondant au passage brutal des propriétés physiques de la fibre à celles de la matrice. Les performances du composite sont contrôlées par la force des liaisons à travers ce plan, mais on sait aussi que l'interaction entre la fibre et la matrice ne peut être confinée à une liaison à travers un plan ; cette région d'interaction peut être étendue au sein de la matrice pour former une interphase. L'interphase est une zone tridimensionnelle entourant la fibre, où les propriétés sont différentes de celles de la matrice, mais convergent graduellement vers elles. La structure de l'interphase peut avoir de profonds effets sur les performances du composite en termes de tenue à la contrainte mécanique, de durabilités chimique et thermique.

## 5.2 - Résultats expérimentaux

Des essais ont été effectués au département EMA sur des tuyauteries composites réalisées par enroulement filamentaire de résine époxyde-anhydride [45]. La figure 6 présente trois courbes d'absorption d'eau à deux températures (60 et 80°C) : pour la résine seule d'une part, pour le composite d'autre part et enfin pour la fraction de résine présente au sein du composite, c'est-à-dire l'absorption d'eau dans le composite ramenée au taux massique de résine dans le composite, supposant que la diffusion d'eau est nulle dans les fibres de verre (ces dernières courbes repérées « théorie ». Précisons aussi que les tuyauteries sont totalement immergées dans le bac de vieillissement, ce qui présente deux différences importantes par rapport au fonctionnement normal : les deux faces (interne et externe) sont en contact avec l'eau, et les bords de l'échantillon ne sont pas protégés d'une éventuelle pénétration de l'eau, c'est-à-dire que par rapport à l'utilisation en service, on accélère considérablement les phénomènes.

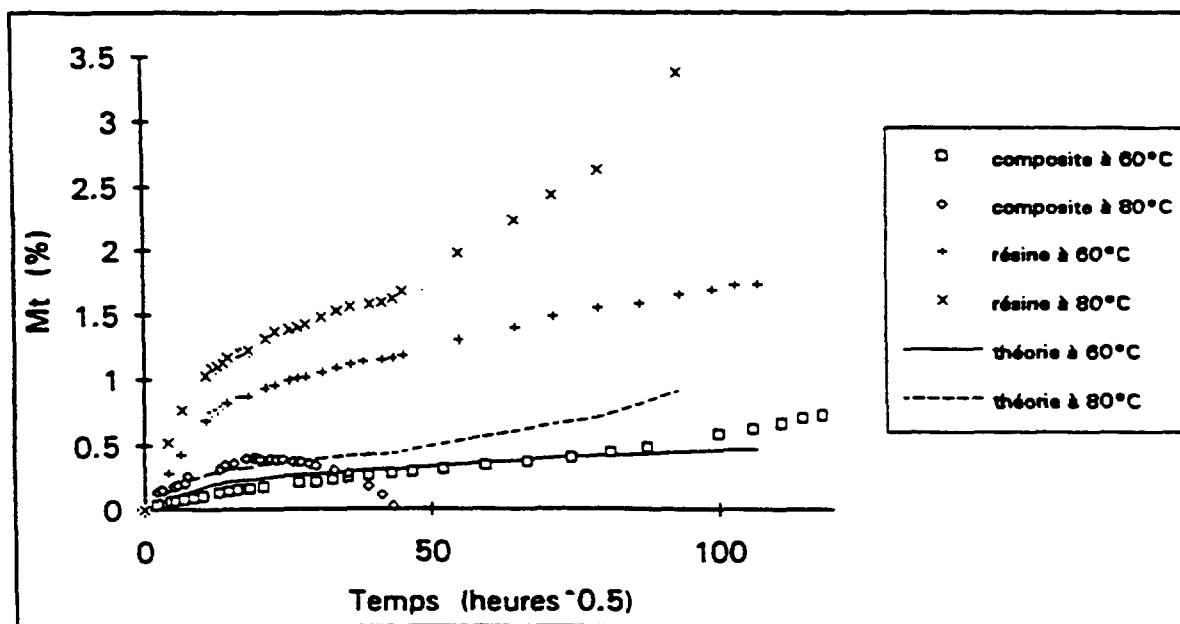


Figure 6 : Absorption d'eau par un composite époxyde-anhydride [45].

On constate que le comportement de la résine est conforme à ce que laissait prévoir la littérature (§ 4.3.3), à savoir une diffusion de type Langmuir et le signe du début d'une dégradation lorsque la température est plus élevée (80°C). On s'attendrait à ce que la matrice du composite se comporte comme la résine pure ; or on observe des écarts notables. A 60°C, après 10 000 heures, la courbe expérimentale s'écarte de ce que le calcul faisait prévoir,



c'est-à-dire qu'une dégradation semble s'amorcer. A 80°C, l'expérience ne colle à la théorie que pendant 600 heures environ ; au-delà, la dégradation est tout-à-fait sensible.

D'autres essais en cours au département EMA concernent un échantillon de tuyauterie composite époxyde-amine en eau à 80°C, suivi également par gravimétrie. Le comportement est toujours langmuirien, la quantité d'eau absorbée après 14 400 heures est de l'ordre de 0,75 % en poids (figure 7).

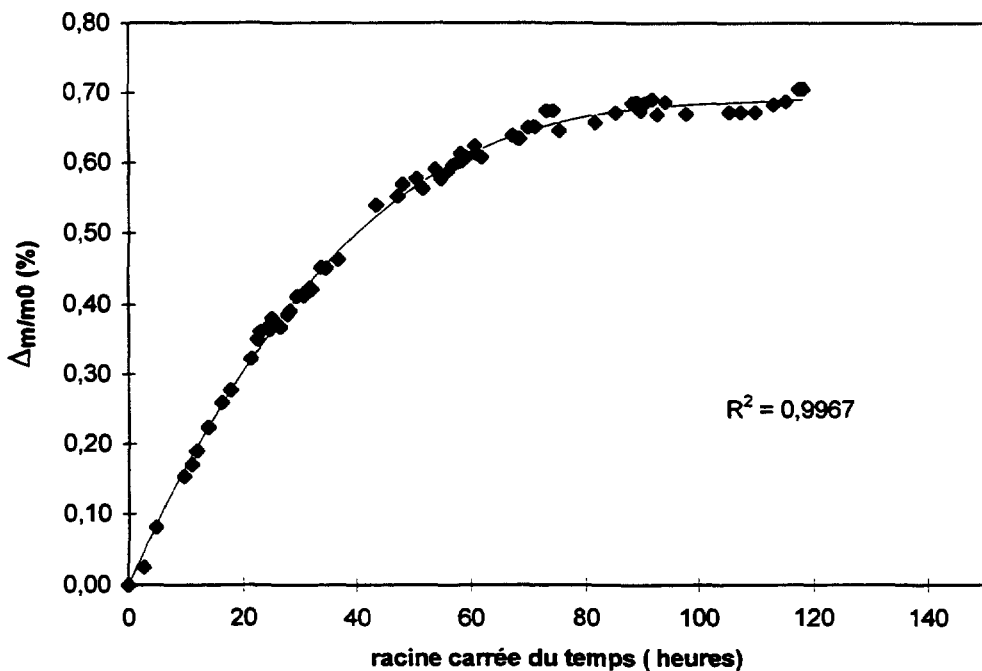


Figure 7 : suivi gravimétrique d'un échantillon de tuyauterie époxyde-amine à 80°C.

## 6 - INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES

### 6.1 - Comportement en eau de mer

En eau de mer, la salinité abaisse le pourcentage d'eau sorbée à l'équilibre sans modifier le coefficient de diffusion, c'est-à-dire la cinétique du phénomène. Ce comportement a été observé à 5, 15, et 40°C [46].

L'absorption d'eau de mer dans les tubes composites réalisés par enroulement filamentaire avec des résines époxyde est non fickienne à température ambiante (absence de palier de saturation) [33]. Etant donné que ce comportement est celui des résines époxyde, plus particulièrement à durcisseur anhydride ou dicyanodiamine, on peut dire que la salinité a pour effet d'abaisser le niveau de saturation par rapport à l'eau distillée ou déminéralisée, mais que les cinétiques de sorption et les mécanismes mis en jeu sont identiques dans les deux milieux. La baisse de la résistance à l'éclatement et au fluage en eau de mer a été vérifiée [33, 47].

## **6.2 - Résistance aux milieux agressifs (acides et bases)**

Les résines polyester se dégradent rapidement dans les milieux agressifs et ce, d'autant plus que le milieu est plus basique [2].

L'immersion de résines vinylester en acide sulfurique concentré et en soude concentrée n'entraîne pas de dégradation hydrolytique. Globalement, la résistance aux acides minéraux même forts est assez bonne. Le matériau est cependant sensible à la corrosion sous contrainte en acide sulfurique. Les résines vinylester sont un peu plus résistantes grâce à leur squelette qui entraîne aussi une meilleure protection contre l'action des bases [31]. La proportion de liaisons ester est plus faible, comme on l'a vu, et ces liaisons sont un peu plus protégées, tant stériquement, qu'électroniquement. La résistance aux solvants des vinylesters est moyenne à bonne [48 à 50].

Selon le durcisseur, la tenue aux acides et bases est moyenne à bonne pour les époxydes [31]. Pour l'époxyde-amine, l'attaque acide a lieu sur l'azote tertiaire de la liaison amine. Les amines aromatiques donnent une meilleure résistance du fait de l'encombrement stérique et du fait d'une basicité réduite. La tenue aux bases et à la plupart des acides minéraux est bonne. Les époxyde-anhydride sont plus susceptibles à l'attaque des bases. La résistance aux acides est bonne, sauf les acides minéraux forts tels que HCl. La résistance aux solvants est bonne à moyenne. Quant aux époxyde-MDA (méthylène di-aniline), elles ont le plus haut niveau de propriétés mécaniques et une résistance chimique supérieure aux systèmes amines cycloaliphatiques ou anhydrides.

## **6.3 - Influence de la teneur en eau sur diverses propriétés du composite**

L'effet de l'insertion d'eau dans le réseau polymérique est une plastification de ce réseau, c'est-à-dire macroscopiquement un assouplissement de celui-ci [28, 51, 52, 53]. Cette plastification de la résine est en théorie réversible, les propriétés initiales du matériau pouvant être régénérées par dessiccation. Cette réversibilité, toutefois, peut être altérée par plusieurs phénomènes :

- des ruptures locales par gonflements différentiels,
- des relaxations des contraintes résiduelles,
- des réarrangements morphologiques divers, comme par exemple une post-réticulation induite par des effets thermiques,
- l'hydrolyse de la résine.

### **6.3.1 - Influence de la contrainte interne sur l'hydrolyse**

Une étude générale de l'influence des contraintes internes d'une molécule de polycarbonate sur sa tenue à l'hydrolyse a été menée [54 à 56]. Il s'agissait de faire varier le nombre d'atomes du cycle polymérique synthétisé de façon à ce que la contrainte interne à laquelle sont soumis les différents fragments de la molécule varie. Lorsque la contrainte augmente, l'hydrolysabilité de la molécule est accrue ; la pente de la zone linéaire de la courbe de prise de poids en eau est augmentée, ainsi que la quantité d'eau à saturation, ce dernier effet étant probablement lié à une augmentation du volume libre au sein du réseau. Il reste à vérifier que l'augmentation de l'hydrolysabilité de la résine avec le degré de contrainte interne des chaînes moléculaires qui la constitue se retrouve à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire que l'hydrolysabilité varie avec la contrainte appliquée à la résine.

### **6.3.2 - Influence de la teneur en eau sur la température de transition vitreuse**

Dans le cas de la résine époxyde "Epikote 828" (utilisée pour certaines tuyauteries de Civaux), qu'elle soit réticulée avec une amine cycloaliphatique, ou aromatique (cas de Civaux) ou un anhydride, la température de transition vitreuse (passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, qui se traduit par une chute importante du module d'élasticité) peut dépasser 150°C [31]. Mais le niveau atteint dépendra principalement du cycle de cuisson, c'est-à-dire de la réticulation obtenue, une longue post-cuisson étant nécessaire à l'obtention d'un réseau dense. Ce point interfère avec la teneur en eau de la résine à l'équilibre, qui dépend aussi des éventuelles microcavités ou imperfections du réseau.

La plastification de la structure des résines par l'eau qui y a pénétré peut réduire leur température de transition vitreuse : le niveau final obtenu ne doit pas être inférieur à celui de la température de service. Dans le cas des époxydes, une DGEBA-dicyandiamide par exemple a perdu 40% de sa contrainte à rupture et 75% de sa ténacité par maintien en eau à 100°C. Sa température de transition vitreuse est descendue au-dessous de 100°C. Cependant, la plastification par l'humidité fait chuter la température de transition vitreuse des résines époxyde dans des proportions nettement plus grandes que ce que pourraient faire prévoir les considérations de baisse du volume libre (Volume libre = Volume total - Volume molaire). Des liaisons H fortes ou une accumulation préférentielle d'humidité dans des zones de faible densité de réticulation pourraient expliquer cette plastification anormale. Pour une DGEBA-DDA, il a été observé une absorption d'eau fickienne amenant une baisse de température de transition vitreuse et l'apparition d'un second maximum dans l'angle de perte qui disparaît au séchage [23]. La plastification (phénomène réversible) n'est donc pas seule en jeu dans ce cas, puisque les propriétés mécaniques ne sont pas entièrement recouvrées après séchage. En particulier, le module caoutchoutique, ne revient pas à son niveau initial. On suspecte des scissions de chaînes moléculaires et on a calculé la modification de poids moléculaire entre nœuds de réticulation, par voie gravimétrique ou viscoélastique, les 2 résultats étant en bon accord. Les variations de poids résiduelles après des cycles de séchage/humidification ont montré une augmentation préalable suivie d'une diminution. Il peut donc y avoir à la fois attachements (liaisons) moléculaires et lixiviation ou lessivage d'espèces. Une étude a évalué la chute de température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau de l'échantillon : 1% supplémentaire d'eau signifie 8°C de moins sur la température de transition vitreuse [36].

Après vieillissement, on observe une diminution de température de transition vitreuse proportionnelle à son contenu en eau ainsi qu'un élargissement de la zone de transition vitreuse qui ont été attribués à

- une modification du volume libre du polymère sous l'action des contraintes de gonflement induites par l'introduction de l'eau dans le réseau.
- une destruction des liaisons hydrogène intramoléculaires au profit des liaisons hydrogène eau-polymère [56].

### **6.3.3 - Influence de la teneur en eau sur quelques caractéristiques mécaniques d'un composite**

#### **6.3.3.1 - Généralités**

Le comportement mécanique d'un composite est fortement influencé par la liaison entre ses fibres et sa matrice [31, 51, 52, 53, 58]. Ceci a été souligné

par la comparaison entre deux composites dont l'un était fabriqué avec un agent de couplage spécifique à la nature chimique de sa matrice, l'autre avec un agent polyvalent. Un agent spécifique permet une amélioration de 45 à 75% de la pression de fissuration initiale, et de 20 % seulement de la pression de perlage, à 23°C. La raideur de la matrice a une influence négligeable sur celle du composite.

Les mécanismes d'initiation du premier endommagement dépendent essentiellement de la qualité de l'interface fibre-matrice, alors que les mécanismes de perlage ou d'éclatement dépendent essentiellement de la capacité de la matrice à se déformer, et de la structure de la couche anti-corrosion.

### 6.3.3.2 - Modules d'élasticité

Le suivi du module de Young de différentes résines époxyde a montré une décroissance lorsque la teneur en eau augmente [21].

Une caractérisation viscoélastique après différents temps de vieillissement jusqu'à saturation puis séchage a été réalisée [35]. Les conditions d'obtention de l'équilibre étaient celles indiquées sur le tableau III.

**TABLEAU III:** Variation de la loi d'absorption d'eau à saturation ( $\Delta M/M_0$  %) en fonction de la température pour une résine époxyde DGEBA-dicyandiamide.

température	teneur en eau à saturation (%)	temps nécessaire à atteindre la saturation
70°C	0,70	80 h (>3 jours)
55°C	0,75	750 h (31 jours)
40°C	1,05	5000 h (208 jours)

Les modules à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique chutent après absorption d'eau par rapport à leur valeur à l'état initial ; mais après séchage, le module à l'état vitreux ( $T < T_g$ ) retrouve virtuellement sa valeur originale. Cela suggère que la prise d'eau et la plastification qui en découle provoquent un affaiblissement physique, mais réversible, du matériau. A l'état caoutchoutique, la diminution observée n'est que très légèrement recouverte après séchage, l'interprétation en étant une dégradation chimique irréversible due à la présence d'eau. Une analyse basée sur la théorie de l'élasticité caoutchoutique permet de relier cette dégradation chimique par hydrolyse à une scission de chaînes moléculaires. En effet, le module de cisaillement  $G$  est inversement proportionnel à la masse moléculaire moyenne entre noeuds de réticulation  $M_c$ , et le module de Young est lui-même proportionnel à  $G$ . Le calcul de la masse moléculaire moyenne entre noeuds dans le cas du matériau DGEBA-dicyandiamine étudié donne les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{état initial} & M_c = 380 \text{ gm.mole}^{-1} \\ \text{état saturé} & M_c = 1000 \text{ gm.mole}^{-1} \end{array}$$

Ce résultat montre que l'eau ne "défait" pas les noeuds du réseau ; en revanche, l'hydrolyse causant des scissions de chaîne est considérée comme responsable de la baisse de densité du réseau. On voit aussi que le module caoutchoutique pourrait servir d'indicateur de vieillissement hydrolytique de la résine, sous réserve de l'impact que l'on percevrait sur le composite.

Lorsque la diffusion progresse, le module d'élasticité décroît. Du fait de phénomènes d'interface, la diffusion (le coefficient D de la loi de Fick) est nettement supérieure dans les jonctions ou dans des collages à ce qu'elle est attendue dans le cas du composite massif [34].

#### 6.3.3.3 - Tenue en fluage

La tenue au fluage de composites unidirectionnels verre-époxyde diminue après vieillissement en eau [22]. La plastification de la matrice a donc des répercussions sur la tenue globale du composite au fluage, quoique atténuées par la présence des fibres.

#### 6.3.3.4 - Caractéristiques à rupture

On suppose que le gonflement par l'eau lorsqu'elle pénètre dans les microcraquelures et microporosités de la résine amène la création de microfissures et de pores qui provoquent des concentrations de contraintes accélérant la rupture [21].

Des essais réalisés sur éprouvettes de  $-60^{\circ}\text{C}$  à  $+60^{\circ}\text{C}$  conditionnées en température 5 heures, ont montré que les dégradations consécutives à la première mise en charge sont tributaires de la température [22]. En effet, elle modifie les propriétés des interfaces qui font évoluer à leur tour les transferts de charge locaux donc les faciès de dégradation. L'augmentation de la température autorise plus aisément la relaxation du réseau polymérique et des interfaces (transfert de charge moins efficace) : à  $60^{\circ}\text{C}$ , rupture franche avec peu de décohésion aux interfaces. La diminution de la température contribue à augmenter localement le gradient de cisaillement aux interfaces et favorise donc la propagation par défibrage : à  $-60^{\circ}\text{C}$ , grandes longueurs de défibrage. Quantitativement, la contrainte à rupture diminue avec la température, tandis que le module d'élasticité reste constant.

Les résines époxyde se déforment et rompent du fait de la formation de craquelures [19]. Les TGDDM-DDS se déforment aussi par cisaillement.

Le vieillissement a un caractère hétérogène qui est important dans la compréhension des phénomènes : les propriétés moyennes ou globales rendent plus difficilement compte des propriétés à la rupture qui dépendent de l'avancement global de l'endommagement, ou de la possibilité de coalescence des fissures [7].

Le délaminage est un phénomène complexe impliquant diverses dégradations des couches et des liaisons interlaminaires [58, 59]. La connaissance du comportement des interfaces est moins large que celle des couches, la description à l'échelle mésoscopique du composite stratifié en pâtit donc. Dans une monocouche, les principaux modes de dégradation sont :

- la rupture de fibres,
- la microfissuration de la matrice parallèlement aux fibres,
- la dégradation de la liaison fibre-matrice.

#### 6.3.3.5 - Tenue en fatigue

Les stratifiés époxyde absorbent à l'équilibre une quantité d'eau plus élevée que les vinylesters [31]. Pourtant, l'endommagement par fatigue est moins

marqué pour les époxydes que pour les vinylesters. On ne peut faire de différence significative entre les deux systèmes de réticulation amine ou anhydride pour ce qui est de la résistance en fatigue cyclique.

## 7 - CONCLUSION

Pour la réalisation de tuyauteries de transport d'eau utilisées par EDF dans les centrales, les matériaux composites ont été choisis. Les résines qui constituent la matrice de ces composites ont fait l'objet d'études bibliographiques et d'examen de laboratoire. Sur la base des données recueillies, on peut retenir les principaux résultats suivants :

1 - Les résines thermodurcissables sélectionnées (polyester, vinylester, époxyde) absorbent de l'eau jusqu'à un niveau de l'ordre du pour-cent. L'absorption d'eau est un phénomène thermiquement activé, sa cinétique dépend donc de la température d'essai ; le niveau de saturation atteint est une fonction légèrement croissante de la température, et surtout dépend du niveau d'humidité relative environnant.

2 - L'absorption d'eau est un phénomène réversible dans un premier temps. Mécaniquement, la conséquence est une plastification du réseau macromoléculaire qui se traduit par une baisse modérée de la température de transition vitreuse (8°C par pour-cent d'eau absorbée) et du module d'Young (de 0 à 50% suivant les résines).

3 - La période d'absorption réversible est suivie d'une hydrolyse, dégradation irréversible qui affecte les fonctions chimiques constitutives de la chaîne polymérique. Cette réaction est thermiquement activée, et impose une limitation à la température d'emploi des résines. L'ordre de résistance croissant des liaisons concernées est éther, ester et nitrile. Le nombre des liaisons correspondantes dans chacune des résines justifie l'ordre de résistance à l'hydrolyse établi. Ainsi :

\* Les résines polyester comportent de très nombreuses liaisons ester ; ils sont très sensibles à l'hydrolyse. Ces résines peuvent être classées à partir des alcools et des acides dont ils sont issus : le néopentyl glycol et le bisphénol A conduisent à une résistance améliorée, et l'acide isophtalique amène un meilleur comportement que l'orthophtalique.

\* Les résines vinylester et époxyde à durcisseur anhydride ont un comportement comparable pour une utilisation en eau à température modérée (60°C). La cinétique de dégradation peut être, selon les matériaux, 10 à 100 fois plus lente que celle des meilleures résines polyester.

\* Les résines époxyde à durcisseur amine enfin, sont utilisables en eau jusqu'à des températures plus élevées (90°C en continu, voire plus en régime transitoire) et offrent une bonne résistance à la dégradation hydrolytique.

Ce type de dégradation n'empêche pas l'emploi de ces résines en milieu humide. Ainsi, les goulottes d'aéroréfrigérant employées à Belleville, Nogent et Chooz sont faites à base de résine DSM Synolite 13816 (polyester orthophtalique). Bien que ce matériau soit réputé médiocre vis-à-vis de la dégradation hydrolytique, les goulottes ont un comportement satisfaisant depuis leur mise en service (un banc d'essai est en place à Dampierre depuis 1982).

En milieu acide même concentré, les résines ont un comportement meilleur qu'en milieu neutre ; toutefois, elles peuvent être sensibles à la corrosion sous contrainte. Les résines polyester sont impropres à l'emploi en présence de bases concentrées ; les résines vinylester sont plus adaptées, bien que leur résistance soit plus faible qu'en milieu neutre.

Lors de l'emploi des résines comme matrice de composites, la présence de fibres de verre modifie leur comportement propre. La protection physico-chimique des interfaces fibres/matrice et de la surface du verre lui-même par l'ensimage des fibres joue un rôle déterminant dans la durabilité des composites. Cela justifie les études en cours sur l'hydrolyse de l'interface fibres/matrice.

**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] M.F.PAYS - V.DENIS - Influence de la structure moléculaire sur l'hydrolysabilité des polyesters insaturés.

HT-43/NTE 1593-A.

[2] M.F.PAYS - Étude de l'hydrolyse de résines vinylester et polyester en eau et en milieux agressifs.

HT-43/95/008/A.

[3] M.F.PAYS - Influence de la structure moléculaire sur l'hydrolysabilité des résines époxyde.

HT-43/95/034/A.

[4] P. TODESCHINI - Caractérisation de tubes de diamètre 200 mm en plastique armé.

HT-41/NTE 1355-A.

[5] M.C. DONATI - M.F.PAYS - Étude de la représentativité de différents essais mécaniques pour la caractérisation du comportement de tubes verre-résine  $\varnothing$  100 mm lors d'essais sous pression interne. 1ère partie : caractérisation physico-chimique des produits étudiés.

HT-43/NTE 1517-A.

[6] D.PARIS - T. CLÉACH - Caractérisation de coudes à 90° de diamètre 200 mm en plastique armé.

HT-43/94/028/A.

[7] D.PARIS - T. CLÉACH - Étude de sensibilité de la pression de perlage de tubes droits, de diamètre 100 mm en matériaux composites, aux principaux défauts de fabrication.

HT-43/95/007/A.

[8] D.PARIS - T. CLÉACH - Étude de la représentativité de différents essais mécaniques pour la caractérisation du comportement de tubes verre-résine  $\varnothing$ 100 mm lors d'essais sous pression interne avec effet de fond. 2ème partie : comportement mécanique.

HT-43/95/012/A/

[9] D.PARIS - T. CLÉACH - Tuyauteries en matériaux composites : choix des constituants du matériau et des méthodes de fabrication.

HT-43/95/018/B.

[10] J. VERDU - Vieillessement des polymères en milieu liquide.

Matériaux et techniques N° 9-10-(1992).

[11] C.OUDET. Polymères. Structures et propriétés. Introduction.

Éditions Masson. 1993.

[12] Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Volumes 1 à 8.

Groupe Français d'études et d'applications des polymères.



- [13] RODRIGUEZ (Société Owens Corning) Microdelamination due to resin shrinkage in filament wound fibreglass composites.  
Journal of Materials science Letter 8 (1989) 116-118.
- [14] M.C.YRIEIX - Caractérisation de stratifiés verre-résine pour les goulottes d'aéroréfrigérants des réacteurs à eau pressurisée. 1ère partie : détermination des propriétés à court terme.  
HT-43 PV D 677-B. 21/11/88.
- [15] H. LE CORRE - M.C. YRIEIX - Caractérisation de stratifiés verre-résine pour les goulottes d'aéroréfrigérants des réacteurs à eau pressurisée. 2ème partie : point sur les essais de vieillissement et résultats des essais préliminaires de fluage dans l'eau à 50°C.  
HT 43/NEQ 1011-B.
- [16] J.ZHANG. C.SOUTIS and J.FAN. Effects of matrix cracking and hygrothermal stresses on the strain energy release rate for edge delamination in composite laminates.  
Composites Vol25 N°21. 1994. 27.
- [17] M.GANEM - Étude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylester.  
Thèse de l'école Nationale Supérieure des Arts et Métiers. 1992.
- [18] B.MORTAIGNE - Vieillissement hydrolytique de polyesters insaturés réticulés par le styrène.  
Thèse de l'école Nationale Supérieure des Arts et Métiers. 1989.
- [19] R. J. MORGAN and J. E. O'NEAL .The durability of epoxies.  
Polym. Plast. Technol. Eng, 10(1),49-116 (1978).
- [20] T.C. WONG. L.J. BROUTMAN. Moisture diffusion in epoxy resins. 1- Non-Fickian sorption processes. 2- Diffusion mechanism.  
Polymer Engineering and Science. June 1985. Vol 25 N°9.
- [21] A.R. BUNSELL. Hydrothermal ageing of composite materials.  
Revue de l'Institut Français du Pétrole. Vol 50 N°1, Janvier-Février 1995.
- [22] P. REYBET-DEGAT - A. CHATEAUMINOIS. Influence du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques de composites unidirectionnels verre/époxyde. Comparaison avec le vieillissement accéléré.  
Composites N°6- Novembre-Décembre 1989.
- [23] B. DE NEVE , Y. AURIAC and M.E.R. SHANAHAN. Degradation of an epoxy resin in a water environment.
- [24] J. SUMMERSCALES. Non destructive measurement of the moisture content in fibre reinforced plastics.  
British journal of NDT. Vol 36 N° 2 February 1994.
- [25] D. BÉCART-RUCAR - Nouveaux polyesters haute performance.  
Thèse de l'université Paris VI. 1995.
- [26] REGNIER- DUFAY-HILAIRE. Dégradation thermique et biodétérioration des polyesters insaturés et des vinylesters.

Rapport DRET-DGA.

[27] Huong Mai LE HUY. Vieillissement d'un réseau époxyde anhydride.

Thèse de l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers. 1990.

[28] A. CHATEAUMINOIS - Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composites verre-époxyde : influence du vieillissement hygrothermique.

Thèse de l'université Claude Bernard, Lyon I. 1991.

[29] CHATEAUMINOIS. CHABERT. SOULIER. VINCENT. Hygrothermal ageing effects on the static fatigue of glass/epoxy composites.

Composites. Vol 24 N°=7 1993. ISSN 0010-4361.

[30] MYUNG CHEON LEE. NIKOLAS A. PEPPAS. Water transport in epoxy resins.

Prog.Polym. Sci. Vol 18. 947-961. 1993.

[31] I. TIBERGHIEEN - J DE KRUIF - J.J.M. WINTRAECKEN- (Shell Research). An update on epoxy resin technology for filament wound glass reinforced pipes.

Composites- N° 3 Mai-Juin 1994.

[32] P. BONNIAU and A.R. BUNSELL. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites.

J. composite materials Vol 15 (May 1981) 272-293.

[33] P.L. CHIOU and W.L. BRADLEY. Moisture induced degradation of glass/epoxy filament wound tube.

Environmental effect II. 1195-1202.

[34] M. P. ZANNI-DEFFARGES and M.E.R. SHANAHAN. Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behaviour and adhesive joints.

Int. J. Adhesion and Adhesives, Vol 15 Number 3 (1995).

[35] B. DE NEVE and M.E.R. SHANAHAN. Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour.

J. Adhesion, 1994, Vol.49, 165-176.

[36] B. DE NEVE and M.E.R. SHANAHAN. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra.

Polymer, 1993, Volume 34, number 24, 5099-5105.

[37] D.PARIS - T. CLÉACH - Caractérisation du comportement hydrothermique d'une résine époxyde à durcisseur anhydride.

HT-43/95/013/A.

[38] Actes du congrès "Interfacial Phenomena on Composites Materials". Eindhoven 1995.

[39] J.L. THOMASON. The Interface region in Glass Fibre reinforced epoxy resin composites : 1- Sample preparation, void content and interfacial strength.

Composites Vol 26 Number 7 1995, 467-476.

[40] J.L. THOMASON. The Interface region in Glass Fibre reinforced epoxy resin composites : 2- Water absorption, voids and the Interface.

Composites Vol 26 Number 7 1995, 477-486.

- [41] J.L. THOMASON. The Interface region in Glass Fibre reinforced epoxy resin composites : 3- Characterization of fibre surface coatings and the interphase.  
Composites Vol 26 Number 7 1995, 487-498.
- [42] NARDIN. EL MALIKI. SCHULTZ. Analyse du transfert de contraintes aux interfaces fibre-élastomère.  
Compte-rendu des 8ème JNC. Palaiseau 1992.
- [43] F. LÉCUYER. D. ENGRAND. Présentation d'une méthodologie d'identification d'un critère d'initiation du délaminage.  
Compte-rendu des 8ème JNC. Palaiseau 1992.
- [44] ALLIX. LADEVÈZE. Modélisation et prévision du délaminage dans les composites stratifiés.  
Compte-rendu des 8ème JNC. Palaiseau 1992.
- [45] C. SURI - Étude du couplage des phénomènes d'absorption et d'endommagement dans un composite verre époxyde.  
Thèse de l'Université de Franche-Comté. 1995.
- [46] R. JACQUEMET, A. LAGRANGE, A. GROSPIERRE, A. LEMASCON. Etude du comportement au vieillissement de stratifiés polyester/verre E en milieu marin.  
Colloque IFREMER. Nantes. 16-18 mars 1988.
- [47] R. JACQUEMET. Étude du comportement au vieillissement sous charge de stratifiés polyester verre E en milieu marin.  
Thèse de l'Université de Nancy. 1989.
- [48] MENGES. The influence of corrosive media on the behaviour of glass fiber reinforced composite materials.  
Communication à l'ANRT. 1979.
- [49] P.E. BOURBAN. Endommagement, rupture et corrosion des composites therm durcissables de mats de fibre de verre.  
Thèse de l'EPF de Lausanne. 1993.
- [50] Corrosion behavior of epoxy and unsaturated polyester resins in alkaline solutions.  
American Chemical Society. 1986. 0097-6156/86/032-03.
- [51] B.DEWIMILLE - Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde. L'absorption d'eau et ses effets sur les propriétés mécaniques en flexion et torsion.  
Thèse de l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris. 1981.
- [52] N.VERDIÈRE - C. SURI - Étude du couplage des phénomènes d'absorption d'eau et d'endommagement mécanique dans un composite verre-époxyde.  
HT-43/95/031/A.
- [53] C.RENAUD (société Owens Corning) Influence of linear permeability on mechanical properties of GRP laminates after hot water exposure.  
IRPI Janv/fev 83.

[54] V. BELLENGER - M. GANEM - B. MORTAIGNE - J. VERDU. Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters.

Polymer degradation and stability 49 (1995) 91-97.

[55] J. VERDU. Matériaux composites à matrice organique : Propriétés thermomécaniques des matrices et mise en œuvre.

Matériaux et techniques. N° 5-6 1995.

[56] Ngongo AKÉLÉ. Vieillissement hydrolytique du polycarbonate.

Thèse de l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers. 1995.

[57] P. KRAWCZAK. P. PABIOT. Influence de la qualité de l'interface fibre-matrice sur le comportement mécanique monoaxial et biaxial de plaques et tubes en matériaux composites.

Matériaux et techniques N° 9-10. 1992.

[58] D. VILLARD - M.C. VIDAL - Étude des performances du contrôle par émission acoustique de tubes en matériaux composites résine fibre de verre contenant des défauts.

HT-43/95/014/A.

[59] C. BOVEYRON - Étude des performances de méthodes de contrôle non destructif appliquées à des tubes en matériaux composites de type résine fibre de verre contenant des défauts implantés volontairement. 1ère partie : contrôles visuel et ultrasonore.

HT-44/PV D 728- B.

On pourra consulter aussi :

- D. PARIS - T. CLÉACH - Tuyauteries en matériaux composites : contrôle de la qualité des réalisations.

HT-43/95/020/A.

- M.F. PAYS - Mise au point d'une méthode d'évaluation non destructive de la polymérisation de résines thermodurcissables.

HT-43/95/021/A.

- D. VILLARD - Comparaison de différentes méthodes de contrôle non destructif de tubes en matériaux composites résine-fibre de verre.

HT-43/95/028/A.

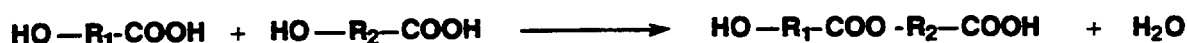
**NEXT PAGE(S)  
left BLANK**

## ANNEXE A

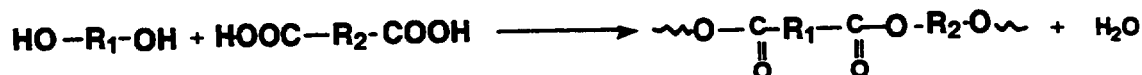
### LES POLYESTERS INSATURES.

La base des polyesters insaturés est la réaction de copolymérisation radicalaire entre un monomère vinylique solvant tel que le styrène et un oligomère issu de polycondensation entre des diacides dont l'un au moins est insaturé et un ou plusieurs diols. La présence des insaturations sur l'acide explique la dénomination « polyester insaturé ».

La formation des esters obéit à la réaction générale suivante :



la réaction d'un diacide sur un dialcool s'écrivant :



Une étude précédente<sup>A1</sup> avait permis de classer les précurseurs diacides et diols des monomères selon leur résistance croissante à l'hydrolyse. Pour ce qui est des diacides, on a obtenu le classement suivant :

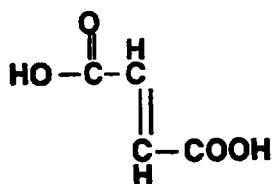
**maléique < éthoxysuccinique < succinique ≡ fumarique << téréphtalique  
≤ orthophtalique < isophtalique.**

Pour les diols, l'ordre est le suivant :

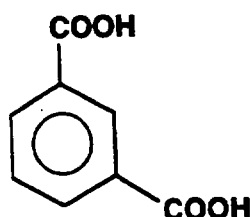
**trioxyéthylène glycol << butane diol ≡ éthylène glycol < néopentyl glycol  
< bisphénol A.**

Pour mémoire, on rappelle ci-après les formules des acides fumarique et isophtalique, et du bisphénol A et du néopentyl glycol qui sont les plus couramment utilisés industriellement.

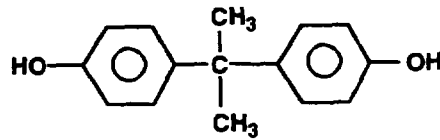
acide fumarique :



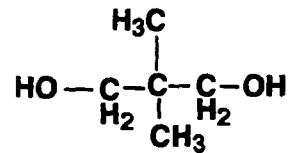
acide isophtalique



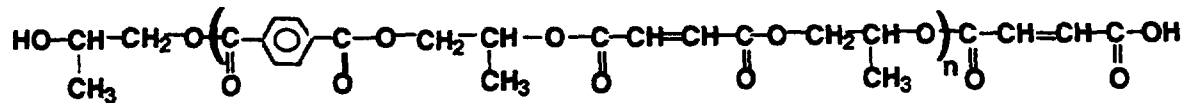
bisphénol A



néopentyl glycol



Les polyesters insaturés répondent donc à la formule globale suivante :




---

<sup>A1</sup> M.F.PAYS - V.DENIS - Influence de la structure moléculaire sur l'hydrolysabilité des polyesters insaturés.  
HT-43/NTE 1593-A.

## ANNEXE B LE RETRAIT DANS LES POLYESTERS.

La formation du réseau tridimensionnel des polyesters insaturés est accompagnée d'une contraction de volume de l'ordre de 9 % due essentiellement au solvant monomère<sup>B1</sup>. Le tableau X montre les écarts de retrait volumique que peuvent produire quelques solvants classiques.

TABLEAU BI : Retrait volumique durant la réaction de quelques solvants monomères.

Monomère	% retrait
acétate de vinyle	27
méthacrylate de méthyle	21
styrène	17
vinyl toluène	12,6
phtalate de diallyle	11,8
t. butyl styrène	7

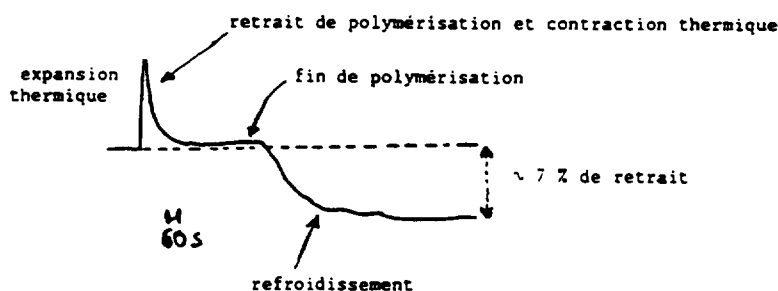


Figure B1 : Schéma de retrait volumique lors d'une polymérisation classique.

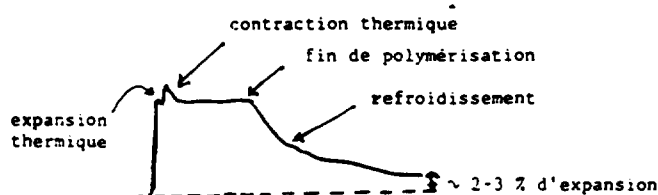


Figure B2 : Schéma de retrait volumique lors d'une polymérisation avec ajout de compensateurs de retrait.

La figure B1 schématise le retrait volumique lors d'une polymérisation de polyester insaturé classique.

L'ajout de charges ou de fibres de renfort peut diminuer ce retrait, mais il est difficile, voire impossible de l'éliminer complètement (figure B2). On peut ainsi introduire des polymères thermoplastiques initialement solubles (polyacétate de vinyle) ou finement dispersés (polyéthylène, polyméthylméthacrylate,...). Selon le résultat, on distingue les formulations à faible retrait, (« Low Shrink ») et celles à aspect de surface contrôlé (« Low Profile »).

Le mécanisme de compensation de retrait n'est pas encore très bien élucidé. Il se formerait des microvides ou microfissures lors du phénomène de séparation de phase entre la charge thermoplastique et le réseau polyester au cours de la polymérisation. Ces microvides compenseraient le retrait dû à la polymérisation et pourraient ajuster le produit final à son moule.

En ce qui concerne nos applications pour tuyauteries, cette démarche n'est pas applicable puisque le paramètre « reprise d'eau » subira une influence très négative du fait de l'existence de microvides. On cherche à limiter la pénétration d'eau dans la paroi du tuyau afin d'éviter une dégradation hydrolytique, les microvides ou microfissures seraient plutôt des pièges vis-à-vis de l'eau.

---

<sup>B1</sup> Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Volumes 3, 4 et 7.  
Groupe Français d'études et d'applications des polymères.

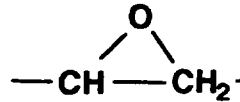


## ANNEXE C

### LES RESINES EPOXYDE.

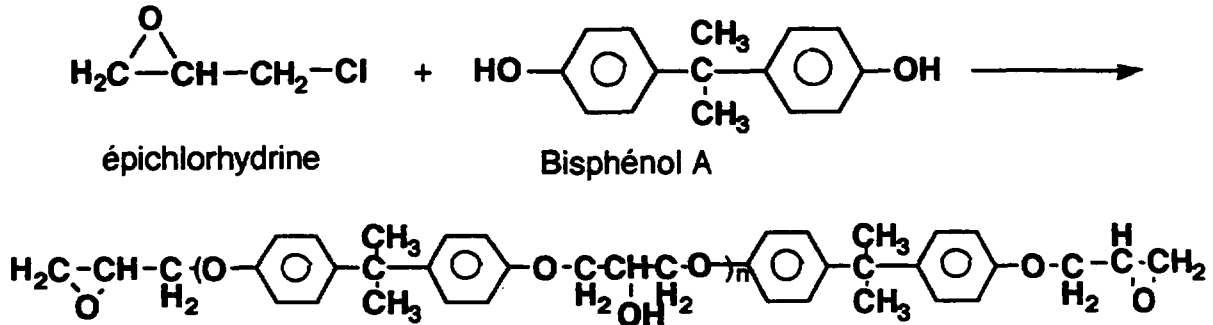
Les époxydes, ou polyépoxydes, sont des prépolymères réactifs thermodurcissables qui contiennent dans leur molécule deux ou plusieurs fonctions oxiranes (ou époxyde)<sup>C1</sup>.

La fonction oxirane :



Le prépolymère époxyde type est le diglycidyl éther du diphenyl-ol-propane (ou bisphénol A) connu sous le sigle DGEBA ; il est le plus ancien et le plus utilisé.

La synthèse du DGEBA par condensation de l'épichlorhydrine sur le bisphénol A s'écrit de la manière suivante :



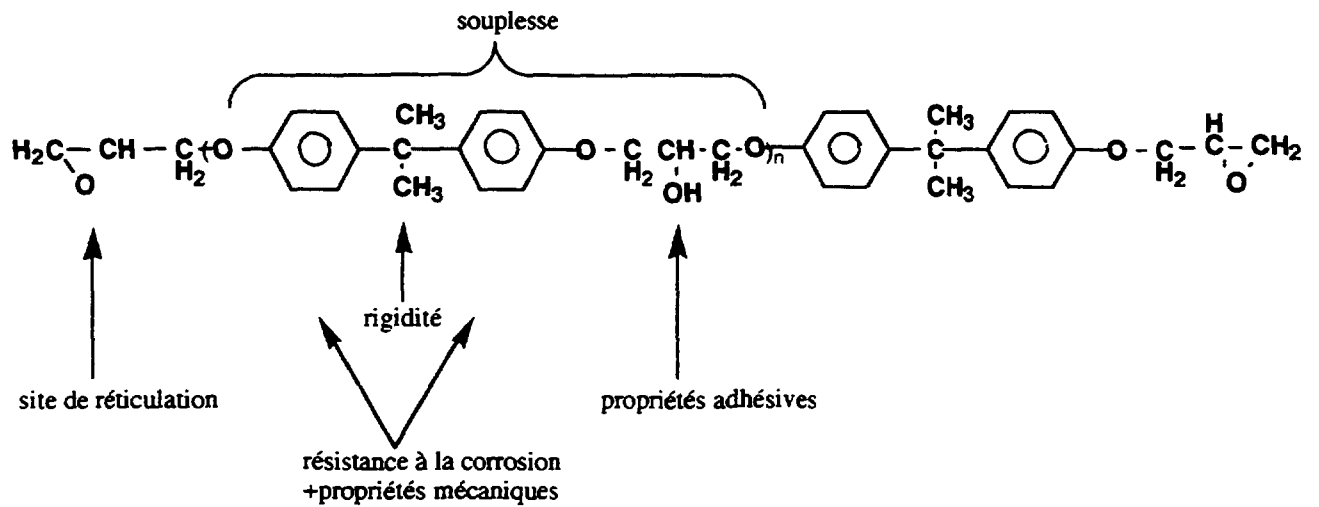
DGEBA : diglycidyl éther du bisphénol A

La réaction se fait en milieu basique (NaOH) en présence d'excès d'épichlorhydrine vers 60°C avec élimination de NaCl.

Les prépolymères époxyde forment des réseaux tridimensionnels de plusieurs façons :

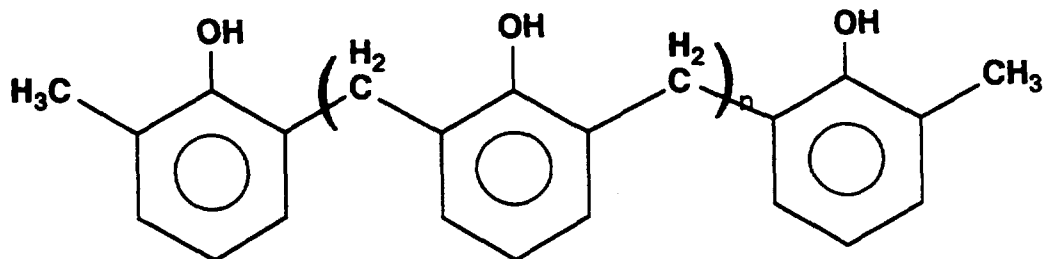
- par homopolymérisation, grâce à l'action d'amorceurs acides ou basiques,
- par copolymérisation avec des composés contenant des fonctions capables de s'additionner au cycle époxyde, tels que les phénols, amines primaires et secondaires, anhydrides de diacides, ... Ces comonomères sont appelés durcisseurs.

Ces prépolymères ont des propriétés intéressantes du fait qu'ils représentent un compromis entre plusieurs propriétés apportées par les différents fragments de leurs chaînes :

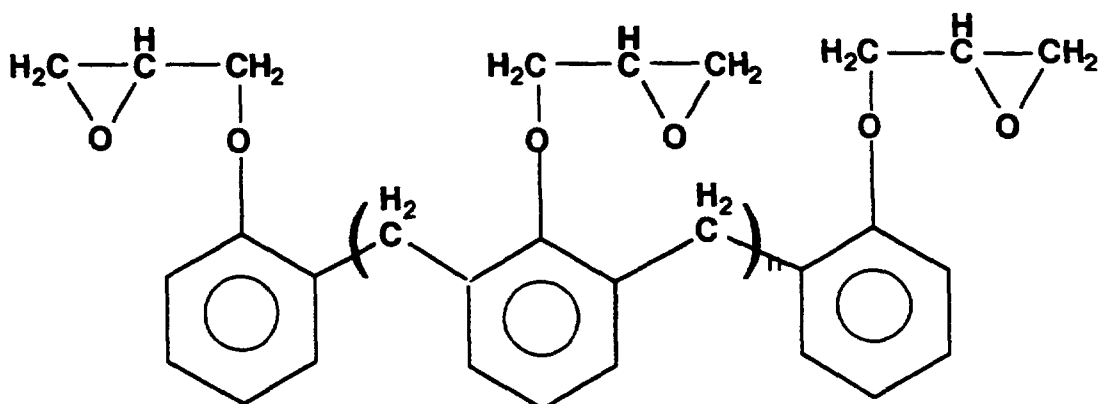


On peut aussi préparer des prépolymères multifonctionnels à partir de phénols novolaques condensée avec de l'épichlorhydrine selon le même type de réaction<sup>C2</sup>.

La résine novolaque (ou phénol novolaque) :



les époxydes novolaques :



Lors de la synthèse de résines époxyde classiques, on obtient des systèmes à 2 groupes fonctionnels, c'est-à-dire avec une fonction époxyde à chaque extrémité de la macromolécule. Dans le cas des époxydes novolaques décrites ci-dessus, le produit final est plurifonctionnel.

Cette propriété peut être utilisée dans le cas où une densité élevée de groupements réactifs est nécessaire dans la résine. En réagissant avec un proportion importante d'agents de réticulation, les époxydes novolaques donnent des systèmes thermodurcissables de grande dureté, de forte réactivité et résistant bien aux températures élevées. Toutefois, elles présentent 2 inconvénients majeurs : elles sont plus difficiles à synthétiser que les époxydes classiques, et leur densité de réticulation élevée amène souvent un comportement fragile du système. Pour ces raisons, les novolaques sont souvent utilisées en mélange avec d'autres résines époxyde liquides, pour améliorer soit la tenue en température, soit la résistance à l'eau ou aux solvants.

Les hétérocycles de type oxiranne réagissent par polymérisation anionique : la première ouverture du cycle est induite par un réactif nucléophile et conduit à un produit intermédiaire qui est un polyéther ; c'est ensuite qu'a lieu l'étape de copolymérisation avec le comonomère durcisseur ou d'homopolymérisation induite par un amorceur, conduisant à la réalisation du réseau tridimensionnel.

---

<sup>c1</sup> Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Volume 3.

Groupe Français d'études et d'applications des polymères.

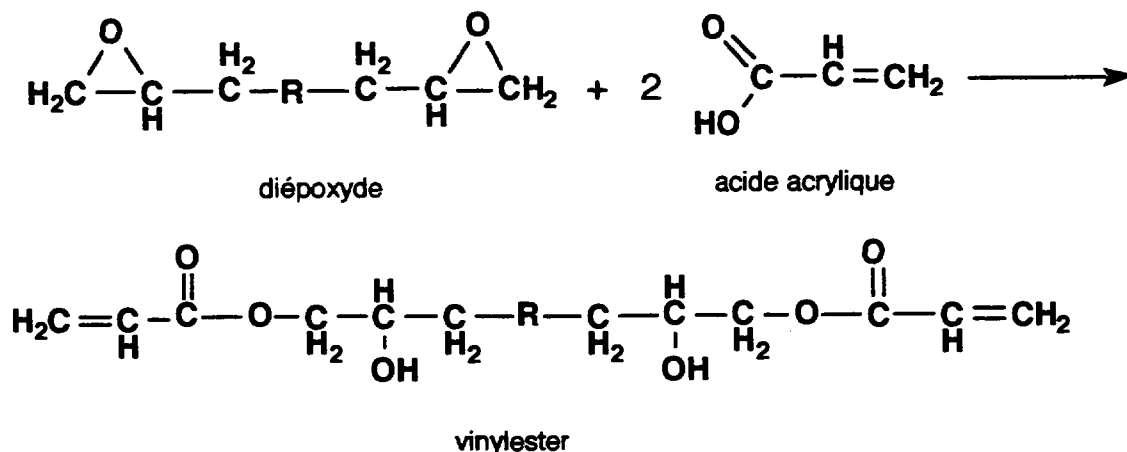
<sup>c2</sup> DOW EPOXY RESINS in adhesives. Documentation technique 1981.

## ANNEXE D

### LES RESINES VINYLESTER.

La réalisation des résines vinylester ne fait plus appel aux réactions de polyestérification, mais à la condensation des époxydes<sup>D1</sup>. On parle d'ailleurs très couramment « d'époxydes modifiées », mais du point de vue famille chimique, on obtient in fine une sous-classe des polyesters.

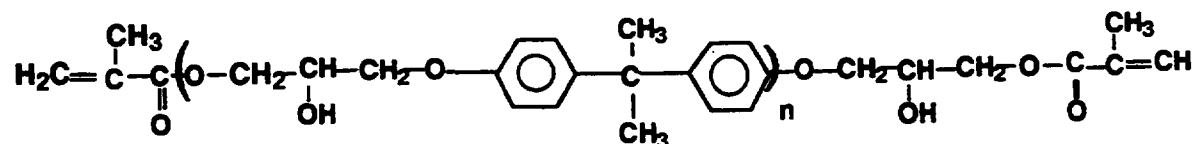
La condensation d'une chaîne diépoxyde avec de l'acide acrylique donne donc un ester vinylique, ou vinylester selon le schéma réactionnel suivant :



Ce type de produit, dont l'usage majoritaire est l'enroulement filamentaire, a pour avantage l'association des qualités d'adhésion des époxydes (vis-à-vis des fibres de renfort par exemple) à la stabilité thermique du bisphénol A. De plus, le réseau final polymérisé est de meilleure qualité, car tous les sites réactifs (insaturations) sont fixés en bout de chaîne de polycondensat, ce qui permet de former à la réticulation un réseau régulier. Dans le cas des polyesters insaturés, le réseau final comporte de nombreuses chaînes latérales avec des groupements polaires qui auront une influence sur l'hydrophilie du milieu.

La polymérisation se fait par voie radicalaire, ce procédé étant limité à la formation de macromolécules à partir de monomères possédant des liaisons éthyléniques.

Les vinylesters répondent à la formule globale suivante :



<sup>D1</sup> Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Volumes 3 et 4.  
Groupe Français d'études et d'applications des polymères.