

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
Institut de Technologie

Département de Technologie Chimique Industrielle



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ألكلي محمد أولحاج

- البويرة -

معهد التكنولوجيا

قسم التكنولوجيا الكيميائية الصناعية

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER PROFESSIONNEL en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de la Formulation

Réalisé par

BOUREZG Imane

KAROUI Fadoua

Thème

**Synthétiser d'une résine polyester insaturé
isophtalique destinée à la préparation de gelcoat**

Le jury est composé de :

- | | |
|------------------------|--------------------|
| - Mr MESBOUA Nouredine | Encadrant - MCB |
| - Mme BETTAYEB Souhila | Présidente - M.A.A |
| - Mme BELLACHE Dihia | Examinatrice - MCB |

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu, notre créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

*Nous tenons à remercier sincèrement Monsieur **MESBOUA NOUREDDINE** et madame **BETTAYEB SOUHILA**, en tant qu'encadreurs professionnels, nous exprimons nos plus profondes gratitude pour leur gentillesse, leur patience et leurs remarques ainsi que leurs conseils enrichissants.*

Nous tenons également à remercier les membres de Jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre mémoire. Nous les remercions pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

*Un énorme merci à Madame **TRIAKI MOUNIA** docteur en génie des polymères et expert au sein de Sonatrach pour sa gentillesse légendaire, le temps précieux qu'elle nous a accordé, pour son aide, soutien et encouragement.*

Nos vifs remerciements s'adressent également, à l'équipe pédagogique de l'Institut de Technologie de Bouira qui nous a encadrés durant ces cinq années, ainsi que tous les enseignants et intervenants qui nous ont transmis leurs connaissances et leurs expériences.

A nos chers parents et conjoints pour leur aide, leur soutien durant notre travail et à nos chères sœurs et frères, nos familles et nos amis. Enfin nous remercions tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

C'est avec respect et gratitude que je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie :

A

*Ma mère et Mon père ; pour leur patience
leur amour et leur confiance en moi.*

A

*Mes bien chères sœurs Ryma et Firdaws ; pour leur aide précieuse et leur persévérance toute
au long de ce travail.*

A

*Mon entraîneur Mr DJEBID SOFIANE ; Qui m'a apporté son aide, soutien et
l'encouragement tout long de mes cis ans à Bouira.*

A

Mes proches amis Amira, Imane, Rania et Nouha...

A

Toute la promotion et tous les étudiants de l'Institut de Technologie de Bouira.

Que Dieu nous garde toujours unis

Fadoua

Dédicaces

C'est avec respect et gratitude que je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie :

A

*Ma mère pour sa patience
son amour et sa confiance en moi.*

A

Ma chère sœur Amel et mes chers frères Housseem et Djalel ; pour leur aide précieuse et leur persévérance toute au long de ce travail.

A

Mes proches amis Fadoua ; Nour Elhouda ; Rania et Nouha...

A

Toute la promotion et tous les étudiants de l'Institut de Technologie de Bouira.

Que Dieu nous garde toujours unis

Imane

Liste des abréviations

AM	Anhydride Maléique
ASTM	American Society for Testing and Materials
DCPD	Dicyclopentadiène
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Dérivée Thermogravimétrique
ES	Extrait Sec
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
IR	Infrarouge
ISO	International Organization for Standardization
MEKP	Methyl Ethyl ketone Peroxide
PMEC	Peroxyde de Méthyléthylcétone
PG	Propylène Glycol
UP	Unsaturated Polyester
UPI	Unsaturated Polyester Isophthalic
UV	UltraViolet

Liste des figures

Figure I.1 : Typologie des résines.....	3
Figure I.2 : Schéma de principe d'un procédé de production UP.....	6
Figure I.3 : Réaction de formation de prépolymère par polyésterification [16].....	7
Figure I.4 : Formation de réseau tridimensionnel d'UPI [18].	9
Figure II.1 : Montage utilisé dans la synthèse de résine polyester insaturé isophtalique.	17
Figure II.2 : Anhydride maléique avant (à gauche) et après (à droite) le broyage.	18
Figure II.3 : Acide isophtalique sous forme poudre.	18
Figure II.4 : Réacteur au cours de la synthèse.	19
Figure II.5 : Résine polyester insaturé isophtalique préparée.....	20
Figure II.6 : Résine durcie.	21
Figure II.7 : Dispositif de titrage pour la détermination de l'indice d'acide.	22
Figure II.8 : Echantillons disposés dans l'étuve.	23
Figure II.9 : Echantillons disposés dans le dessiccateur.	24
Figure II.10 : Mesure de viscosité Gardner.	25
Figure II.11 : Mesure de masse d'échantillon.	25
Figure II.12 : Appareillage de test couleur Gardner.	26
Figure II.13 : Montage de mesure de la réactivité à 80 °C.	28
Figure II.14 : Principe de fonctionnement de l'appareil FTIR.	29
Figure II.15 : Presse hydraulique et accessoires (mortier, moule de pastille) pour préparer la pastille.	29
Figure II.16 : Etapes de préparation des pastilles.	29
Figure II.17 : Placement de pastille sur le support pour l'analyse.....	30
Figure II.18 : Gelcoat préparé.....	33
Figure II.19 : Application de gelcoat sur le substrat métallique.....	33
Figure II.20 : Peigne d'adhérence (couteau de quadrillage).....	34
Figure II.21 : Principe de test résistance au choc.	35
Figure II.22 : Application de PRIMEPOX brun rouge sur la plaque.	35
Figure II.23 : Installation de la plaque dans la chambre brouillard salin.	36
Figure III.1 : Résultat de test « couleur Gardner ».	38

Figure III.2 : Variation de la température en fonction du temps dans le test de la réactivité de la résine.	38
Figure III.3 : Résine dure se forme après une durée de 15 minutes.	39
Figure III.4 : Spectre d'infrarouge de la résine durcie.	41
Figure III.5 : Courbes d'analyse couplage DSC/DTG.	42
Figure III.6 : Diffractogramme de la résine polyester insaturé isophtalique.....	42
Figure III.7 : Epaisseurs obtenus par le positector à différents endroits.	43
Figure III.8 : Test de quadrillage sur le substrat.....	44
Figure III.9 : a) Impact du choc sur hauteur de 30 cm ; b) Impact sur hauteur de 50 cm.	44
Figure III.10 : a) mesure de masse de la plaque avant l'installation ; b) mesure de masse de plaque après l'installation.....	45

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Tableau comparatif entre les résines thermodurcissables [5].....	4
Tableau I.2 : Propriétés mécaniques de la résine UP [19].....	10
Tableau I.3 : Propriétés physiques de la résine UP [21].....	10
Tableau I.4 : Caractéristiques générales des résines polyester insaturé isophthalique [22].	11
Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques d'acide isophthalique.	13
Tableau I.6 : Propriétés physiques et chimiques d'anhydride maléique.	13
Tableau I.7 : Propriétés physiques et chimiques de propylène glycol.....	14
Tableau I.8 : Propriétés physiques et chimiques de styrène.	15
Tableau I.9 : Propriétés physiques et chimiques d'hydroquinone.....	15
Tableau I.10 : Propriétés physiques et chimiques de P MEC.....	16
Tableau I.11 : Propriétés physiques et chimiques d'Octoate de cobalt 6%.....	16
Tableau II.1 : Taux des composants intervenants dans la formulation de produit fini	32
Tableau III.1 : Valeurs d'indice d'acide au cours de la polymérisation.	37
Tableau III.2: Valeurs d'indice d'acide et pourcentage d'extrait sec après séchage..	37
Tableau III.3 : Données de réactivité : Températures mesurées aux intervalles de temps pendant le durcissement.	38
Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimique de la résine synthétisée par rapport à la résine de référence.....	40

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les résines et le polyester insaturé isophthalique

I.1. Généralités sur les résines	2
I.1.1. Définition.....	2
I.1.2. Classification des résines.....	2
I.1.2.1. Selon l'origine	2
I.1.2.2. Selon la composition chimique.....	2
I.1.2.3. Selon leurs propriétés physiques.....	2
I.1.2.4. Selon la méthode de durcissement.....	3
I.1.3. Domaines d'application.....	4
I.1.3.1. Industrie des composites	4
I.1.3.2. Adhésifs et colles	4
I.1.3.3. Revêtements et peintures	4
I.1.3.4. Revêtements de sol et de surface	4
I.1.3.5. Isolation électrique et électronique	5
I.1.3.6. Applications médicales et dentaires.....	5
I.2. Résines polyester insaturé	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Fabrication des résines.....	5
I.2.3. Types des résines polyester insaturé.....	6

I.2.2.1.	Orthophtalique	6
I.2.2.2.	Isophtalique.....	6
I.2.2.3.	Bisphénol	6
I.3.	Résines polyester insaturé isophtalique	7
I.3.1.	Structure chimique et mécanisme de polymérisation.....	7
I.3.1.1.	Synthèse de la résine.....	7
I.3.1.2.	Réticulation de la résine.....	8
I.3.2.	Propriétés et caractéristiques des résines polyester insaturé isophtalique	9
I.3.2.1.	Propriétés chimiques.....	9
I.3.2.2.	Propriétés mécaniques	9
I.3.2.3.	Propriétés physiques	10
I.4.	Présentation de gelcoat.....	11
I.4.1.	Définition.....	11
I.4.2.	Propriétés	11
I.4.2.1.	Esthétique.....	11
I.4.2.2.	Résistance aux intempéries	11
I.4.2.3.	Résistance chimique	11
I.4.2.4.	Facilité d'entretien.....	11
I.4.3.	Types de gelcoat	12
I.4.3.1.	Gelcoat isophtalique	12
I.4.3.2.	Gelcoat orthophtalique.....	12
I.4.3.3.	Gelcoat vinylester	12
I.4.4.	Applications.....	12
I.4.4.1.	Industrie nautique	12
I.4.4.2.	Industrie automobile	12
I.4.4.3.	Construction.....	12

I.4.4.4.	Piscines	12
I.5.	Description des réactifs utilisés.....	12
I.5.1.	Acide isophtalique	12
I.5.2.	Anhydride maléique.....	13
I.5.3.	Propylène glycol	14
I.5.4.	Styrène	14
I.5.5.	Hydroquinone	15
I.5.6.	Peroxyde de Méthyl Ethyl Cétone (PMEC)	16
I.5.7.	Octoate de cobalt 6%	16

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1.	Synthèse de résine polyester insaturé isophtalique	17
II.1.1.	Protocol de synthèse	17
II.1.1.1.	Description de montage de la synthèse (réacteur).....	17
II.1.1.2.	Etapas de préparation	18
II.1.2.	Caractérisation de la résine obtenue	21
II.1.2.1.	Détermination de l'indice d'acide et pourcentage d'extrait sec	21
a.	Matériels et produits utilisés	21
b.	Mode opératoire	22
II.1.2.2.	Mesure de viscosité « Gardner »	24
a.	Matériel nécessaire.....	24
b.	Manipulation	24
II.1.2.3.	Mesure de la densité « pycnomètre »	25
II.1.2.4.	Test d'aspect « couleur Gardner ».....	26
a.	Matériel nécessaire.....	26
b.	Méthodologie	26
II.1.2.5.	Mesure de la réactivité.....	27

a.	Matériels et produits utilisés	27
b.	Mode opératoire	27
II.1.2.6.	Spectroscopie infrarouge « FTIR »	28
a.	Principe de fonctionnement de l'appareil	28
b.	Méthodologie	29
II.1.2.7.	Analyse par combinaison Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétrie (DTG)	30
a.	Matériel nécessaire.....	30
b.	Méthodologie	31
II.1.2.8.	Analyse par DRX	31
II.2.	Synthèse de gelcoat	32
II.2.1.	Formule de gelcoat.....	32
II.2.2.	Etapas de préparation	32
II.2.3.	Caractérisation du produit.....	33
II.2.1.1.	Mesure d'épaisseur	33
II.2.1.2.	Test d'adhérence « quadrillage ».....	34
II.2.1.3.	Résistance au choc.....	34
II.2.1.4.	Test de pénétration au milieu marin « brouillard salin ».....	35

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.	Caractérisation de la résine obtenue.....	37
III.1.1.	Indice d'acide et pourcentage de l'extrait sec	37
III.1.2.	Détermination de la viscosité « Gardner ».....	37
III.1.3.	Détermination de la densité	37
III.1.4.	Test d'aspect « couleur Gardner »	38
III.1.5.	Mesure de la réactivité	38
III.1.6.	Résultats de la spectroscopie FTIR.....	41

III.1.7.	Résultats de l'analyse DSC/DTG.....	42
III.1.8.	Résultats d'analyse DRX	42
III.2.	Caractérisation du produit fini (gelcoat)	43
III.2.1.	Mesure d'épaisseur	43
III.2.2.	Test d'adhérence par quadrillage	43
III.2.3.	Résistance au choc	44
III.2.4.	Test de pénétration	44
Conclusion.....		47
Références bibliographiques		48
Annexe 01		
Annexe 02		
Annexe 03		
Annexe 04		

Introduction générale

Introduction générale

Depuis la seconde moitié du XX^e siècle, la fabrication des polymères connaît une croissance constante. Ces matériaux peuvent être personnalisés en fonction de leur structure chimique en ce qui concerne leurs caractéristiques (densité, température de transformation, thermostabilité, conductivité thermique, élasticité, résistance à l'impact, résistance aux agents chimiques, conductivité électrique...) [1]. Lors de la polymérisation d'un mélange de deux monomères, la structure de chaque macromolécule contient des unités des deux monomères. Un tel polymère est appelé copolymère et le processus de sa synthèse est appelé copolymérisation [2]. Parmi ces copolymères, nous avons les polyesters qui sont synthétiques et les plus polyvalents. On les retrouve fréquemment sur le marché sous forme des fibres de plastique, de composites et aussi pour des applications de revêtements. Les macromolécules hétérochaînes présentent des groupes ester carboxylate comme composant intégral de leur squelette polymère.

Dans ce contexte, l'objectif de ce mémoire est de synthétiser une résine polyester insaturé isophtalique adapté à la préparation de gelcoat (appelé aussi enduit gélifié) utilisé pour fournir une haute finition et protection de la surface visible d'un matériau composite souvent composé de fibres variées. Les plus répandus sont en résine époxyde ou polyester insaturé.

Ce mémoire se divise en trois (03) chapitres :

Le premier chapitre consiste en une partie théorique présentant des informations générales sur les résines, spécifiquement sur le type polyester insaturé isophtalique indiquant leurs caractéristiques, synthèse chimique et leur mécanisme de polymérisation. Ensuite, une présentation sur les gelcoats et enfin une description des réactifs utilisés pour la préparation de la résine.

Le deuxième chapitre explique toutes les étapes de préparation des produits en détail ainsi que les techniques expérimentales pour les caractériser.

Le troisième chapitre aborde les résultats expérimentaux obtenus après la caractérisation de la résine formulée et le gelcoat préparé, ces résultats sont interprétés pour comprendre l'impact des différents composants et conditions de polymérisation sur les performances de celle-ci.

Chapitre I

Généralités sur les résines et le polyester insaturé isophtalique

Chapitre I : Généralités sur les résines et le polyester insaturé isophtalique

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques généralités sur les résines et leurs domaines d'application spécifiquement sur les résines polyester insaturé, en mettant l'accent sur le type isophtalique en exposant leurs caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques, ainsi que leur synthèse et leur mécanisme de polymérisation. Ensuite, nous présenterons des notions générales sur le gelcoat. Enfin, nous décrirons les réactifs utilisés dans la préparation de la résine.

I.1. Généralités sur les résines

I.1.1. Définition

La résine se définit comme un composé macromoléculaire naturel ou synthétique désignant un produit polymère qui est une matière de base utilisée dans les industries des matières plastiques, peintures (liquides ou en poudre), textiles et des adhésifs... etc. [3]. Elle joue un rôle de liant fluide peu visqueux ou très visqueux pour établir une liaison entre les diverses particules du renfort, des charges et des additifs. En outre, dans un matériau plastique renforcé (composite), la résine est encore appelée matrice.

I.1.2. Classification des résines

Les résines sont classifiées d'après divers critères, tels que l'origine, la composition chimique, caractéristiques physiques et méthodes de durcissement. Voici une typologie générale basée sur ces derniers [4] :

I.1.2.1. Selon l'origine

- Résines naturelles : extraites de sources végétales comme la résine de pin ou animales comme la gomme laque (ou shellack) sécrétée par l'insecte *Coccus lacca*.
- Résines synthétiques : produites par des réactions chimiques contrôlées en laboratoire. Exemples : résine époxy, résine polyester, résine phénolique.

I.1.2.2. Selon la composition chimique

- Résines époxy : issus de la réaction entre un époxyde (groupe époxy) et un durcisseur (généralement une amine).
- Résines polyester : dérivés de l'acide carboxylique et du glycol.
- Résines phénoliques : obtenus par la réaction entre le phénol et l'aldéhyde.
- Résines polyuréthanes : obtenus par la réaction entre un polyol et un isocyanate.
- Résines silicone : polymères organosiliciés contenant des liaisons Si-O.

I.1.2.3. Selon leurs propriétés physiques

- Résines transparentes.

- Résines thermodurcissables haute température.
- Résines conductrices : contiennent des charges conductrices telles que des particules métalliques pour la dissipation de l'électricité statique.
- Résines ignifuges : contiennent des retardateurs de feu.

I.1.2.4. Selon la méthode de durcissement

- Résines thermodurcissables : durcissent de manière irréversible lorsqu'elles sont chauffées, formant une structure tridimensionnelle stable. Exemples : époxy, polyester, phénolique.
- Résines thermoplastiques : peuvent être ramollies et moulées lorsqu'elles sont chauffées, puis durcies à température ambiante sans subir de modification chimique significative. Exemples : polyéthylène, polypropylène.
- Résines réactives : durcissent lorsqu'elles entrent en contact avec un catalyseur ou un initiateur.

En résumé, l'organigramme suivant représente les différentes familles des résines qui sont classifiées selon l'origine d'obtention.

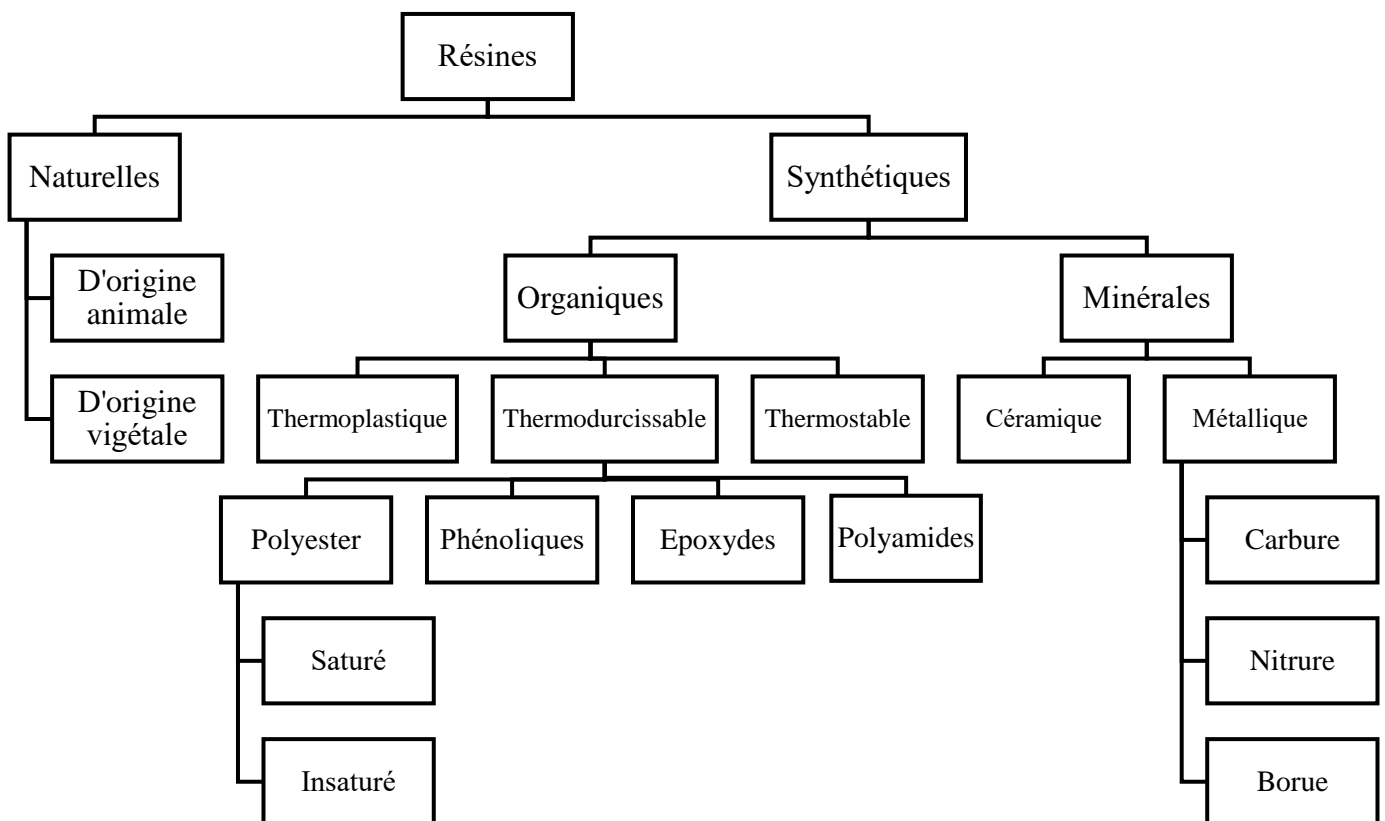


Figure I.1 : Typologie des résines.

Les résines époxydes, phénoliques, polyamides et polyesters sont les résines therm durcissables couramment utilisées, le tableau ci-dessous illustre une comparaison de ces différents types de résine.

Tableau I.1 : Comparaison des caractéristiques des résines therm durcissables [5].

	Polyesters	Phénoliques	Epoxydes	Polyamides
Propriétés mécaniques	Moyenne	Faible	Très bonne	Excellente
Résistance aux chocs	Très bonne	Très faible	Bonne	Très bonne
Pouvoir adhésif	Moyenne	Moyenne	Très bonne	Très bonne
Température maximale d'utilisation	140°C	130°C	190°C	260°C
Résistance au feu	Mauvaise	Bonne	Moyenne	Très bonne
Durée de polymérisation	Courte	Courte	Longue	Moyenne

I.1.3. Domaines d'application

Les résines sont des polymères utilisés dans diverses applications industrielles tel que :

I.1.3.1. Industrie des composites

La fabrication des composites utilise fréquemment les résines comme des matrices, où elles sont associées à des renforts comme les fibres de verre, de carbone ou aramides afin de produire des matériaux légers, solides et résistants. Ces composites sont employés dans divers secteurs tels que l'aérospatiale, automobile, l'industrie navale et le sport [6].

I.1.3.2. Adhésifs et colles

Les adhésifs et les colles sont des éléments essentiels dans de nombreux domaines, y compris l'assemblage de produits industriels, la construction, l'électronique et l'automobile. Elles offrent une excellente adhérence et une liaison durable entre différents matériaux [7].

I.1.3.3. Revêtements et peintures

Les résines servent des liants dans les peintures et les revêtements afin d'optimiser l'adhérence, la durabilité et la résistance aux intempéries. Elles peuvent être utilisées sur différents matériaux comme le métal, le plastique, le bois et le béton dans des environnements résidentiels et technologiques [8].

I.1.3.4. Revêtements de sol et de surface

Les revêtements de sol industriels et commerciaux sont généralement composés de résines époxy et polyuréthane en raison de leur résistance à l'abrasion, aux produits chimiques et aux taches. Elles sont également utilisées pour les revêtements de surface décoratifs et protecteurs dans les applications architecturale [9].

I.1.3.5. Isolation électrique et électronique

Les résines présentent d'excellentes propriétés d'isolation électrique, ce qui les rend idéales pour l'encapsulation et la protection des composants électroniques contre l'humidité, la poussière et les chocs mécaniques [10].

I.1.3.6. Applications médicales et dentaires

En raison de leur biocompatibilité, leur résistance et leur capacité à être moulé avec précision, les résines sont employées dans la production de prothèse, d'implants et de dispositifs médicaux [11].

I.2. Résines polyester insaturé

I.2.1. Définition

Le terme de résine polyester insaturé (UP) se rapporte à une résine sous forme liquide obtenue par polycondensation d'un ou plusieurs diacides sur un ou plusieurs glycols, le terme insaturé se rapportant à la présence d'une double liaison éthylénique susceptible de réagir avec le diluant réactif pour former un réseau tridimensionnel.

La résine contenant un monomère (styrène) est réticulée à température ambiante en ajoutant un catalyseur de type peroxyde organique et un accélérateur [12]. Elle transforme progressivement de l'état liquide visqueux en gel puis en solide infusible et insoluble avec un processus irréversible.

I.2.2. Fabrication des résines

Concernant la fabrication des résines UP, il s'agit d'une opération complexe qui implique différentes étapes essentielles telles que la préparation des matières premières (pesage), le métrage en petites quantités (l'échantillonnage et l'analyse de l'échantillon), le filtrage du produit puis le remplissage des futs de stockage, des conteneurs et des camions citernes [13].

A l'échelle industrielle, les résines UP sont fabriquées selon le processus suivant (figure I.2) [13] :

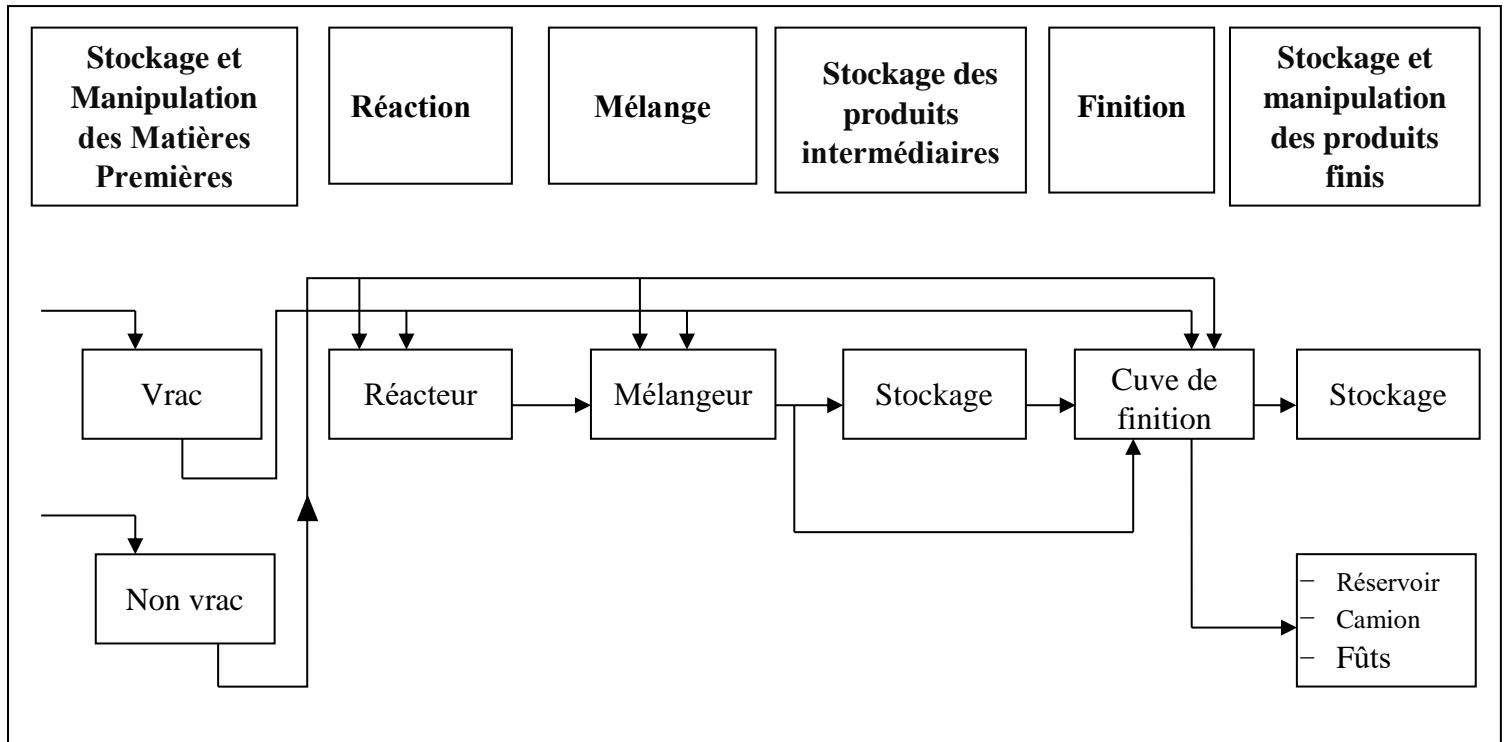


Figure I.2 : Schéma de principe d'un procédé de production UP.

1.2.3. Types des résines polyester insaturé

Les résines polyester insaturé peuvent être classées en différents types en fonction de leurs caractéristiques et de leurs usages spécifiques. Voici les types courants de résines polyester insaturées [14] :

1.2.2.1. Orthophtalique

Ce type de résine est largement utilisé dans diverses applications industrielles et c'est la résine la plus courante à un prix plus bas, ils se prêtent moins bien aux intempéries, ce sont des résines d'usage général basé sur un mélange d'anhydrides phtaliques et d'anhydrides maléiques (insaturés) estérifiés par du propylène glycol.

1.2.2.2. Isophtalique

Les résines UP isophtaliques utilisent des acides isophtaliques, elles ont une bonne résistance mécanique, chimique et thermique par rapport aux résines orthophtaliques, elles donnent également une meilleure résistance à l'humidité.

1.2.2.3. Bisphénol

Ce Type possède de bonnes caractéristiques chimiques et thermiques.

Suivant le module d'élasticité, les résines polyesters sont classées en : résines souples, résines semi-rigides et résines rigides.

I.3. Résines polyester insaturé isophtalique

I.3.1. Structure chimique et mécanisme de polymérisation

La réaction se fait en deux étapes principales, commençant par la synthèse des prépolymères avec une réaction d'estérification jusqu'à la réticulation par un diluant réactif généralement le styrène.

I.3.1.1. Synthèse de la résine

La synthèse d'une résine polyester insaturé isophtalique s'effectue en deux temps. La première étape implique une réaction de polycondensation entre un polyacide isophtalique, un polyol (glycol) et un anhydride maléique ou acide fumarique.

Les composés acide-alcool formés s'estérifient suivant une réaction réversible : cet équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau produite (généralement par distillation). L'utilisation de catalyseurs de l'estérification (acide para-toluène sulfonique ou divers complexes organométalliques) permet d'augmenter la vitesse de la réaction et d'atteindre plus rapidement l'équilibre. La figure I.3 montre la réaction de formation de prépolymère [15].

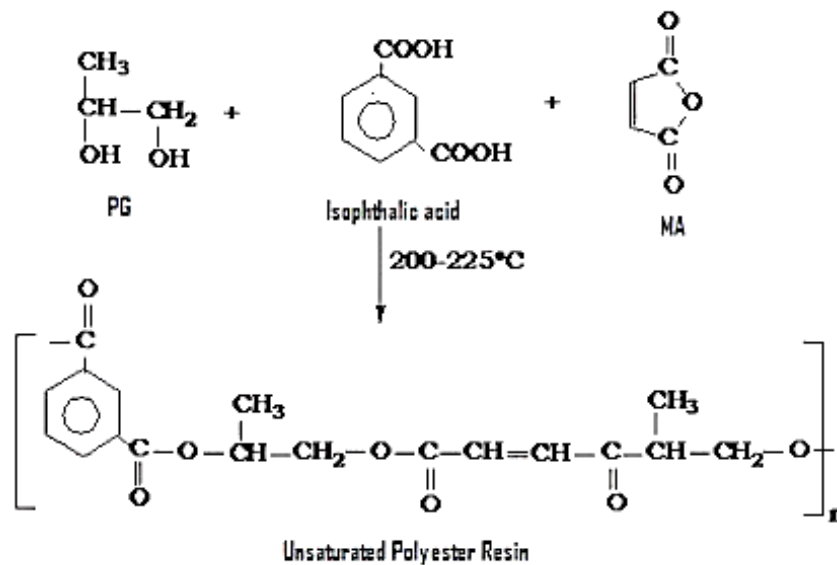
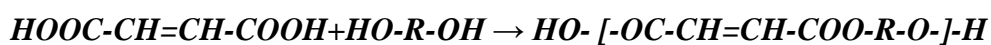


Figure I.3 : Réaction de formation de prépolymère par polyestérification [16].

⇒ Etape n°01

La réaction d'estérification entre le diacide isophtalique et le diacide maléique avec les polyols se fait selon les réactions suivantes :



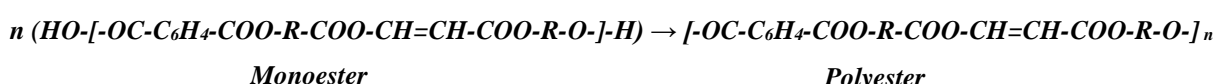
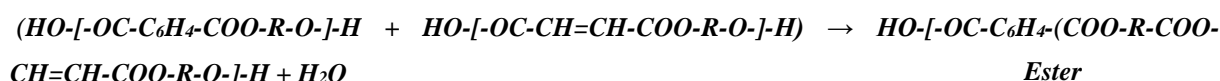
Dans ces réactions :

- $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ représente l'acide isophtalique.

- $HOOC-CH=CH-COOH$ représente le diacide maléique formé à partir de l'anhydride maléique par la réaction d'hydrolyse.
- $HO-R-OH$ représente le propylène glycol de formule : $HO-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

⇒ Etape n°02

Ces monoesters réagissent ensemble pour former une chaîne de polyester insaturé par une réaction de polycondensation. Cette réaction se poursuit en éliminant de l'eau.

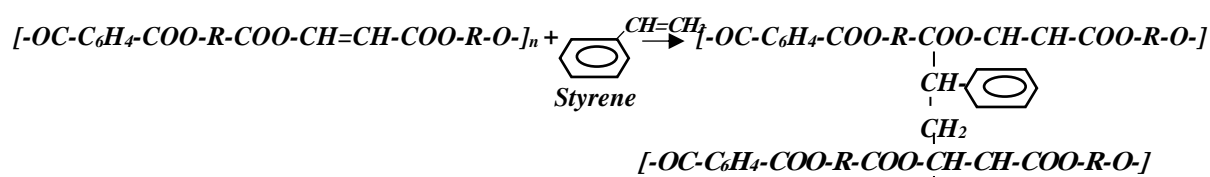


+ (n+1) H₂O

I.3.1.2. Réticulation de la résine

En deuxième étape, le prépolymère ainsi obtenu est ensuite dilué dans un monomère réactif (styrène), comme l'a montré Carlton Ellis en 1937. L'ajout de styrène entraîne une copolymérisation plus rapide que l'homopolymérisation de l'oligomère polyester seul avec l'ajout d'un système catalyseur (accélérateur et initiateur). Le styrène permet de fluidifier le polyester ce qui facilite la mise en œuvre de la résine nécessitant une faible viscosité.

Au cours de la réticulation, il y aura des liens chimiques entre le prépolymère (UP condensé) et le monomère (styrène). La réaction entre le styrène et les groupes fonctionnels insaturés du prépolymère entraîne la formation de liaisons covalentes et l'introduction de groupes insaturés dans la chaîne polymérique. Il existe 3 formes de liaisons chimiques : Styrène – Styrène, Styrène – polyester et Polyester – Polyester [17].



La figure I.4 au-dessous illustre un schéma de la formation de réseau tridimensionnel d'un polyester insaturé.

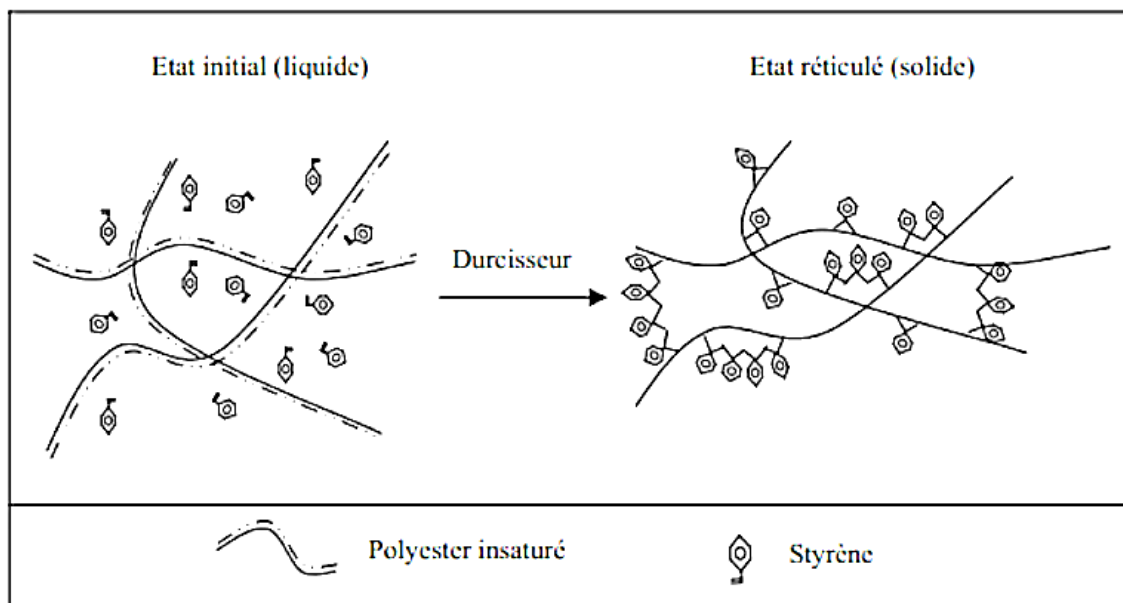


Figure I.4 : Formation de réseau tridimensionnel d'UPI [18].

I.3.2. Propriétés et caractéristiques des résines polyester insaturé isophtalique

Les UPI sont d'une bonne résistance aux contraintes mécaniques et aux agressions chimiques. Leurs propriétés sont classifiées comme suit :

I.3.2.1. Propriétés chimiques

Les résines UP ont une excellente résistance chimique à plusieurs produits chimiques, tels que les alcools et les hydrocarbures aliphatiques. Cela permet de les utiliser à un milieu corrosif, mais sont attaquées par les solvants chlorés, les esters, les acides oxydants, les cétones, les bases, etc.

I.3.2.2. Propriétés mécaniques

La nature de l'agent de renforcement (fibres et charges) est responsable de toutes ces propriétés observées dans le produit fini. L'humidité et la température ambiante n'ont aucun impact sur les caractéristiques mécaniques du produit lors son application. Ces derniers sont regroupés dans le tableau I.2 au-dessous.

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques de la résine UP [19].

Propriétés mécaniques	Valeurs	Unités
Contrainte à la rupture en flexion	90 à 130	MPa
Contrainte à la rupture de traction	50 à 80	MPa
Module d'élasticité en traction	2.8 à 3.5	GPa
Module d'élasticité en flexion	3 à 4.5	GPa
Allongement à la rupture en traction	2 à 5	%
Allongement à la rupture en flexion	7 à 9	%
Résistance en compression	90 à 200	MPa
Résistance en cisaillement	100	MPa

I.3.2.3. Propriétés physiques

Les résines polyester insaturé peuvent être à l'état liquide ou semi liquide ou solide, tout dépend de leur formulation spécifique et de leur état de polymérisation [20]. Parmi ces propriétés on a :

- Densité allant de 1.13 à 1.50.
- Retrait : C'est une des propriétés incontournables et gênantes du polyester, car elle accompagne toute copolymérisation et elle est liée au taux de double liaison, qui est de l'ordre de 6 à 10 %.

Certaines propriétés physiques sont données dans le tableau I.3 suivant :

Tableau I.3 : Propriétés physiques de la résine UP [21].

Propriétés physiques	Valeurs	Unités
Température d'utilisation	70 à 80	°C
Elongation à la rupture à 25 °C	1.5 à 2	%
Température de stabilité	220	°C
Taux de poisson (ν)	0.37 à 0.39	/

La résine UP de type isophtalique conduit à des stratifiés de très bonnes propriétés d'utilisation, allant des composites renforcés de fibre aux revêtements protecteurs. Parmi ces propriétés on trouve :

- Mouillabilité accrue qui permet à une imprégnation rapide du renfort.
- Longue chaîne polymère qui offre une excellente tenue à l'hydrolyse.
- Grande flexibilité pour une excellente résistance à l'impact.

Le tableau I.4 présente quelques caractéristiques générales des résines polyester insaturé isophtalique.

Tableau I.4 : Caractéristiques générales des résines polyester insaturé isophtalique [22].

Propriétés	Valeurs	Unités
Masse spécifique du liquide à 25 °C	1.06	Gr/cu.cm
Masse spécifique du solide à 25 °C	1.16	Gr/cu.cm
Viscosité à 25 °C	400	MPa*sec
Température du pic de gel	170	°C
Temps de pic de gel	15	min
Temps de gel	7	min
Absorption d'eau	0.2	% poids
Teneur en styrène	39.5	%

I.4. Présentation de gelcoat

I.4.1. Définition

Le gelcoat est une résine pigmentée, souvent à base de polyester ou de vinylester, qui est appliquée sur la surface des moules avant le laminage de la fibre de verre ou de la résine. Il est utilisé comme couche de finition afin de fournir une surface lisse, résistante aux agressions extérieures (Ultra-Violet, produits chimiques, humidité).

I.4.2. Propriétés

I.4.2.1. Esthétique

Le gelcoat donne une finition brillante et lisse aux produits, ce qui améliore leur apparence.

I.4.2.2. Résistance aux intempéries

Il protège contre les rayons UV, l'humidité, l'eau de mer et d'autres éléments agressifs, ce qui en fait un excellent choix pour les applications marines comme les coques de bateaux.

I.4.2.3. Résistance chimique

Il offre une barrière contre divers produits chimiques et est fréquemment utilisé dans des environnements corrosifs.

I.4.2.4. Facilité d'entretien

Grâce à sa surface lisse, le gelcoat est facile à nettoyer et à entretenir.

I.4.3. Types de gelcoat

I.4.3.1. Gelcoat isophtalique

Offrant une bonne résistance aux produits chimiques et à l'eau, il est souvent utilisé dans les applications marines.

I.4.3.2. Gelcoat orthophtalique

Utilisé pour des applications générales, il offre une bonne résistance mais moins que le gelcoat isophtalique.

I.4.3.3. Gelcoat vinylester

Très résistant à la corrosion et à l'osmose, il est utilisé dans des environnements très corrosifs.

I.4.4. Applications

I.4.4.1. Industrie nautique

Le gelcoat est largement utilisé pour les coques de bateaux, les yachts et les équipements marins en raison de sa résistance à l'eau et aux UV.

I.4.4.2. Industrie automobile

Il est utilisé dans la fabrication des pièces en fibre de verre pour les voitures de course et d'autres véhicules spéciaux.

I.4.4.3. Construction

Le gelcoat est utilisé pour les éléments architecturaux en composite comme les panneaux muraux et les toits.

I.4.4.4. Piscines

Les piscines en fibre de verre sont souvent revêtues de gelcoat pour assurer une surface lisse, résistante et durable.

I.5. Description des réactifs utilisés

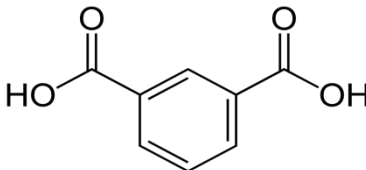
La fabrication des résines UPI se fait par polycondensation des diacides ou d'anhydride avec des glycols. Cette description présente les réactifs utilisés avec des tableaux qui illustrent les propriétés physiques et chimiques de ces derniers.

I.5.1. Acide isophtalique

Il s'agit d'un isomère de l'acide phtalique et de l'acide téréphtalique. Il ne se dissout pas dans de l'eau froide, mais se dissout dans des solvants oxygénés et de l'alcool.

Dans la fabrication du polyester, l'acide isophtalique est employé comme matière première à 35 % pour la fabrication de résines polyester insaturé, à 30 % pour la fabrication de revêtements alkydes et à 20 % pour d'autres polymères.

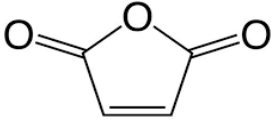
Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques d'acide isophtalique.

Acide isophtalique 1,3-Benzenedicarboxylic acide	
Masse molaire	166.13 g/mole
Etat physique	Poudre Solide
Couleur	Blanc
Odeur	Inodore
Température d'auto-inflammabilité	650 °C
Intervalle de point de fusion	341 - 343 °C
Hydrosolubilité	0.01g/100ml Pratiquement insoluble

I.5.2. Anhydride maléique

L'anhydride maléique ($C_4H_2O_3$) est un composé organique. Dans ces conditions aqueuses, l'anhydride maléique se transforme facilement en acide maléique, ce qui rend les expositions environnementales à l'anhydride maléique lui-même peu portables. Il est principalement fabriqué dans le domaine de revêtements et des polymères (environ 50% de sa production est utilisé dans la fabrication des résines polyester insaturé).

Tableau I.6 : Propriétés physiques et chimiques d'anhydride maléique.

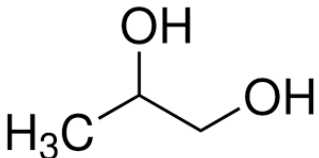
Anhydride maléique Furan-2,5-dione ; Anhydride cis- butènedioïque	
Masse molaire	98,1 g/mole
Etat physique	Solide
Couleur	Blanc
Odeur	Odeur âcre
Température d'auto-inflammabilité	477 °C
Point de fusion	53 °C

Point d'ébullition	200 - 202 °C
Densité	1,48 à 20 °C
Hydrosolubilité	400 g/L hydrolysent lentement au contact de l'eau

I.5.3. Propylène glycol

Le propylène glycol $C_3H_8O_2$, est un composé visqueux, peu volatil, soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone et l'oxyde de diéthyle. Il ne peut pas se dissoudre dans les hydrocarbures.

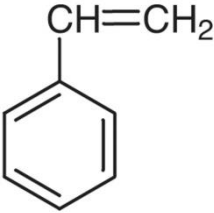
Tableau I.7 : Propriétés physiques et chimiques de propylène glycol.

Propylène glycol Propane-1,2-diol 1,2-Dihydroxypropane Monopropylèneglycol	
Masse molaire	76.1 g/mole
Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore
Température d'auto-inflammabilité	370 à 420 °C
Point de fusion	- 60 °C
Point d'ébullition	184 à 188 °C
Densité	1,04 à 20°C
Viscosité	56 mPa.s à 20 °C
Pression de vapeur	10,6 Pa à 20 °C 20 Pa à 25 °C

I.5.4. Styrène

C'est un hydrocarbure aromatique monocyclique de formule chimique C_8H_8 . Le styrène est un liquide huileux incolore à la température ambiante facilement évaporé avec une forte odeur. Il joue un rôle crucial en tant qu'agent de réticulation et un solvant organique dans la fabrication des résines.

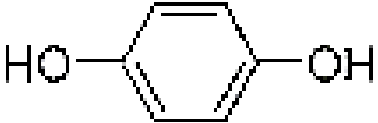
Tableau I.8 : Propriétés physiques et chimiques de styrène.

Styrène Vinylbenzène Phényléthylène Ethénylbenzène Styrolène	
Masse molaire	104.15 g/mole
Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore
Température d'auto-inflammabilité	490 °C
Point de fusion	-30,6 °C
Point d'ébullition	145 °C
Densité	0,906 à 20 °C

I.5.5. Hydroquinone

L'hydroquinone ($C_6H_6O_2$), qui se présente en poudre solide à des températures et des pressions habituelles. Cette substance est utilisée comme inhibiteur de polymérisation dans la production de la résine polyester.

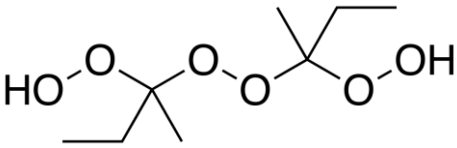
Tableau I.9 : Propriétés physiques et chimiques d'hydroquinone.

Hydroquinone Benzène-1,4-diol 1,4-Dihydroxybenzene Paradiphénol Benzoquinol	
Masse molaire	110.11 g/mole
Etat physique	Solide
Température d'auto-inflammabilité	499 à 515 °C
Point de fusion	170.5 °C
Point d'ébullition	286.2 °C
Densité	1.358 à 20 °C

I.5.6. Peroxyde de Méthyl Ethyl Cétone (PMEC)

Le PMEK de formule $C_8H_{18}O_6$ joue un rôle d'initiateur dans la production des résines polyester insaturées par la régulation de durée de gel et l'optimisation des performances mécaniques et thermiques.

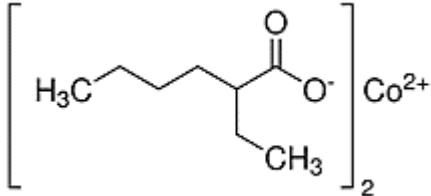
Tableau I.10 : Propriétés physiques et chimiques de PMEK.

PMEK 2-Butanone Peroxyde MEKP (methyl ethyl ketone peroxide)	
Masse molaire	210.2249 g/mole
Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore
Densité	1.06 à 20 °C
Viscosité	24 mPa.s à 20°C

I.5.7. Octoate de cobalt 6%

De formule $C_{16}H_{30}CoO_4$ Un composé organométallique de couleur violet, peu visqueux, agit comme un siccatif de surface très actif et comme un additifs dans les peintures et revêtements à base d'huile pour accélérer le séchage.

Tableau I.11 : Propriétés physiques et chimiques d'Octoate de cobalt 6%.

Octoate de cobalt 6% Bis (2-éthylhexanoate) de cobalt Sel de cobalt (II) de l'acide éthyl-2 hexanoïque	
Masse molaire	374,34 g/mole
Etat physique	Liquide
Couleur	Violet
Densité	0.870 g/mL ± 0.02 à 20 °C
Teneur en métal	6% ±0.2

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Le deuxième chapitre rassemble tous les instruments, réactifs et produits utilisés pour synthétiser et caractériser une résine polyester insaturé isophtalique destinée à la préparation de gelcoat. Il décrit également toutes les étapes de préparation de la résine et le gelcoat, et les méthodes expérimentales utilisées pour les caractériser.

II.1.Synthèse de résine polyester insaturé isophtalique

II.1.1. Protocol de synthèse

II.1.1.1. Description de montage de la synthèse (réacteur)

La figure II.1 illustre le montage de synthèse de résine polyester insaturé isophtalique (réacteur).

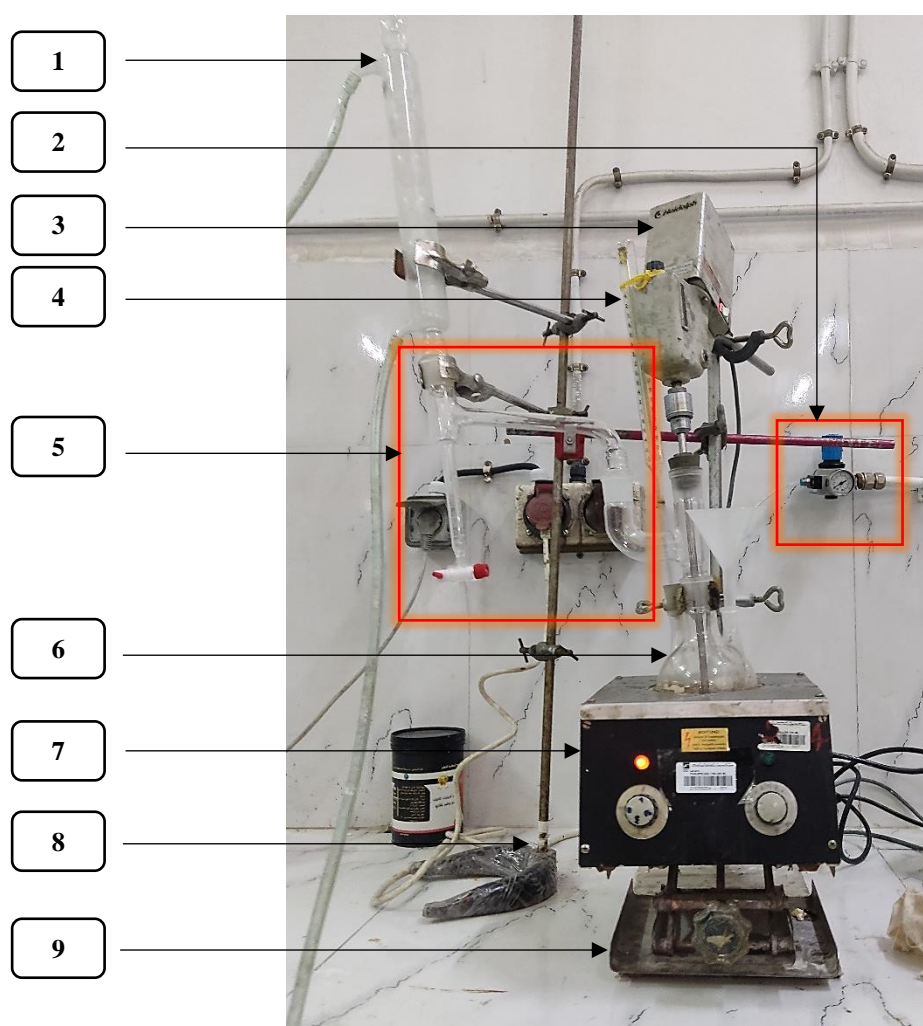


Figure II.1 : Montage utilisé dans la synthèse de résine polyester insaturé isophtalique.

Avec :

- 1) Condenseur réfrigérant.
- 2) Entrée de gaz inerte (l'azote).

- 3) Agitateur mécanique.
- 4) Thermomètre.
- 5) Système à reflux Dean-Stark.
- 6) Ballon cinq cols de 500 g.
- 7) Chauffe ballon et régulateur de température.
- 8) Support.
- 9) Support élévateur.

II.1.1.2. Etapes de préparation

- Préparer le dispositif de synthèse comme il est indiqué dans la figure II.1 précédente ;
- Peser les quantités : 113 g de Propylène Glycol (PG), 79.68 g d'acide isophtalique et 94.72 g d'anhydride maléique (après le broyage) ;

Les formes brutes d'anhydride maléique et l'acide isophtalique sont données dans les figures II.2 et II.3.

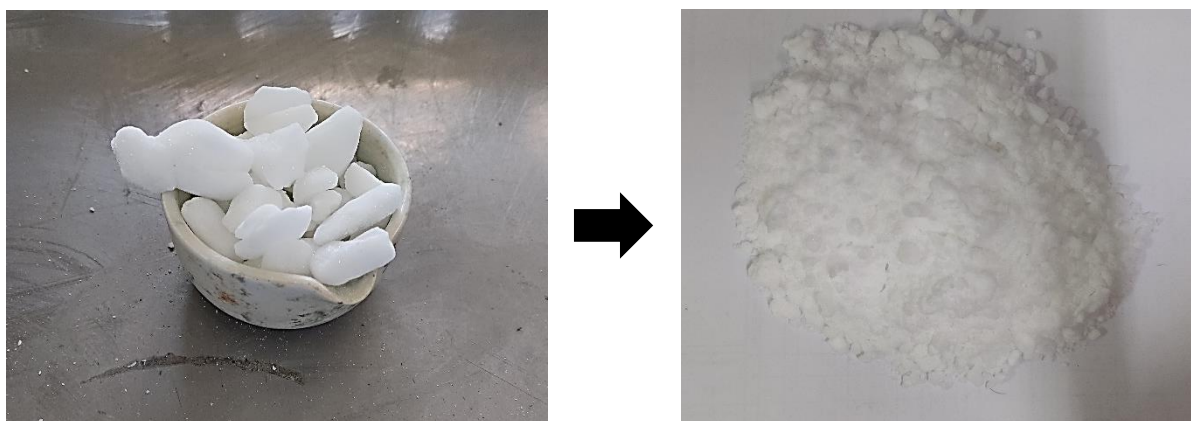


Figure II.2 : Anhydride maléique avant (à gauche) et après (à droite) le broyage.

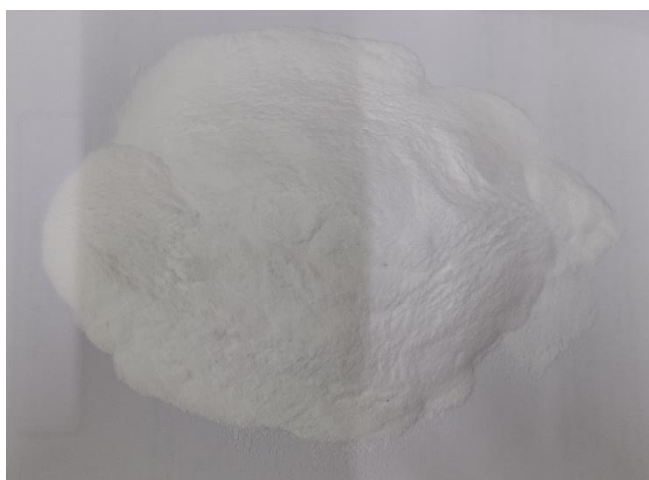


Figure II.3 : Acide isophtalique sous forme poudre.

- Purger le ballon avec de l'azote pour éviter l'oxydation et ajouter le PG avec agitation moyenne à température ambiante ;
- Ajouter l'anhydride maléique et l'acide isophtalique à l'aide d'un entonnoir et couvrir le ballon et le système Dean-Stark avec l'aluminium pour éviter la perte d'énergie (conservation de température) comme il est introduit dans la figure II.4 ;

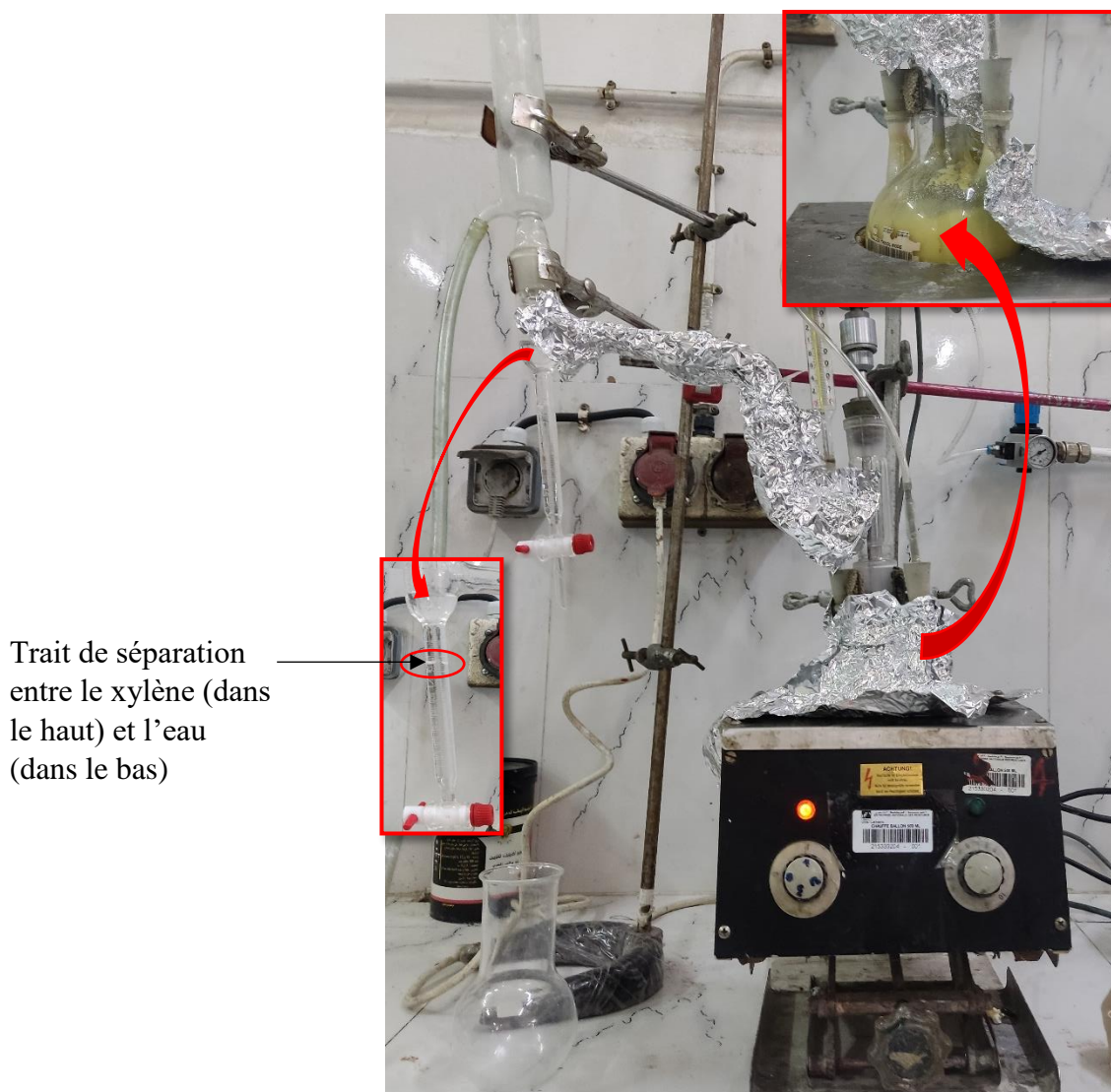


Figure II.4 : Réacteur au cours de la synthèse.

- Chauffer lentement le mélange à 160 °C et laisser la température constante pendant 40 minutes ;
- Augmenter la température avec la réalisation des paliers de température de 10 °C et maintenir chaque température pendant 40 minutes ;

- Après le changement d'aspect de mélange à température de 220 °C, diminuer la température à 160 °C pour ajouter les autres réactifs (12 g de xylène et 0.16 g d'hydroquinone) ;
- Maintenir la température et poursuivre l'agitation jusqu'à ce que le condenseur élimine complètement l'eau formée par la réaction de polycondensation et transportée par le xylène. Ce processus peut durer plusieurs heures ;
- Poursuivre l'avancement de la réaction en observant la quantité d'eau collecté par le système à reflux Dean-Stark et en mesurant l'indice d'acide jusqu'à l'obtention de la valeur $I_a = 37$;
- Une fois la réaction de polycondensation terminée, réduire la température à 80 °C et ajouter 40 % de styrène (par rapport à la somme de réactifs de base) pour diluer et ajuster la viscosité de la résine.
- Éliminer les impuretés et les particules non dissoutes en filtrant la résine.

La figure II.5 représente la résine préparée.



Figure II.5 : Résine polyester insaturé isophtalique préparée.

Dans le cas de certaines analyses, il est essentiel que la résine soit à l'état solide (durcie).

Et pour préparer 10 g de cette dernière, nous avons les proportions de P MEC (2%) comme un durcisseur (initiateur) et d'octoate de cobalt 6% (0.5%) comme un accélérateur.

Dans un pot en métal :

- Introduire les quantités exigées (10 g de la résine, 0.05 g d'octoate de cobalt 6% et 0.2 g de P MEC) ;
- Mélanger manuellement pendant 2 minutes et verser dans un couvercle en métal ;

- Laisser sécher à l'air libre pendant 2 heures puis placer les couvercles dans l'étuve à température 70 °C pendant 15 minutes pour assurer le durcissement complet ;
- Démouler la résine en soulevant délicatement le couvercle (figure II.6).



Figure II.6 : Résine durcie.

II.1.2. Caractérisation de la résine obtenue

II.1.2.1. Détermination de l'indice d'acide et pourcentage d'extrait sec

D'après la norme ISO 729 : 1988 (F), la mesure de l'indice d'acide du milieu réactionnel permet de suivre la réaction de polyésterification en mesurant la quantité de potasse exprimée en mg nécessaire pour neutraliser l'acidité libre présente dans un gramme de produit.

Après le durcissement de la résine, on détermine le pourcentage d'extrait sec (taux de matières solides) qui permet de mesurer la quantité de matière solide dans un échantillon après l'évaporation de la matière volatile.

1. Matériels et produits utilisés

Indice d'acide	Pourcentage d'ES
<ul style="list-style-type: none"> - Pipette graduée. - Erlenmeyer. - Balance électrique. - Plaque chauffante. - Burette graduée et support. - Echantillon. - Solution de 50% éthanol et 50% Xylène. - 3 gouttes de phénolphtaléine. - Solution KOH 0.5N. 	<ul style="list-style-type: none"> - Couvercle en métal. - Balance électrique. - Etuve. - Dessiccateur. - Chronomètre. - Echantillons.

2. Mode opératoire

▪ Pour l'indice d'acide :

- Prélever un échantillon avec une pipette graduée ;
- Verser l'échantillon dans un erlenmeyer puis peser avec une balance électrique et noter ($m_{éch}$) ;
- Ajouter une quantité de solution (50% éthanol + 50% xylène) sur l'échantillon et chauffer avec une agitation manuelle pour assurer la dissolution de la résine puis refroidir pour éviter la réaction entre fonction acide de résine et fonction alcool de KOH ;
- Verser la solution de KOH 0.5N dans la burette graduée ;
- Ajouter 3 gouttes de phénolphaléine dans la solution de résine ;
- Commencer le titrage jusqu'à l'observation de changement de couleur comme il est illustré dans la figure II.7.



Figure II.7 : Dispositif de titrage pour la détermination de l'indice d'acide.

- Noter le volume titrant (V_{KOH}) et déterminer l'indice d'acide à l'aide de l'équation suivante :

$$I_a = \frac{F_{KOH} \cdot V_{KOH}}{m_{éch}} \dots \dots \dots (II. 1)$$

$$\text{Avec : } F_{KOH} = N_{KOH} \times M_{KOH} \dots \dots \dots (II. 2)$$

Ou :

I_a : Représente l'indice d'acide.

F_{KOH} : Facteur de correction.

N_{KOH} : Concentration de KOH en mol/L.

M_{KOH} : Masse molaire en g/mol.

V_{KOH} : Volume titrant en mL.

$m_{éch}$: Masse d'échantillon en g.

▪ **Pour le pourcentage d'extrait sec**

- Prendre deux échantillons avec des masses différentes $m_{éch1} = 1.6761$ g et $m_{éch2} = 1.5966$ g dans des couvercles afin de garantir la fiabilité des résultats ;
- Mettre ces derniers dans une étuve heures à $T = 138.5$ °C selon la figure suivante :



Figure II.8 : Echantillons disposés dans l'étuve.

Le séchage se fait en deux temps (après 1 heure et après 2 heures), à chaque fois on met les échantillons dans un dessiccateur (figure II.9) pendant 30 min puis les peser (m_{sec1} et m_{sec2}) pour assurer l'évaporation complète du diluant (styrène).



Figure II.9: Echantillons disposés dans le dessiccateur.

Le taux de matières solides est calculé comme suit :

$$\%ES = \frac{m_{\text{sec}} - m_{\text{vide}}}{m_{\text{éch}} - m_{\text{vide}}} \times 100 \dots \dots \dots (II. 3)$$

Ou :

%ES : Pourcentage d'extrait sec.

m_{sec} : Masse finale de la résine en g.

m_{éch} : Masse initiale de la résine en g.

m_{vide} : Masse de couvercle vide en g.

II.1.2.2. Mesure de viscosité « Gardner »

La méthode de mesure de viscosité de Gardner-Holdt consiste à utiliser une série de tubes de viscosité calibrés (chaque tube possède une viscosité standard définie, allant de A (viscosité faible) à Z5 (viscosité élevée)) et une comparaison visuelle de l'échantillon à ces normes afin d'évaluer sa viscosité et garantir la consistance et la qualité du produit.

1. Matériel nécessaire

- Ensemble de tubes de viscosité de Gardner- Holdt.
- Ballon à fond plat rempli avec l'eau de robinet.
- Echantillon.
- Thermomètre.
- Porte tube à essai.

2. Manipulation

- Remplir le tube de viscosité avec la résine jusqu'à atteindre la marque indiquée.
- Sélectionner les tubes de viscosité Gardner correspondants à la viscosité de la résine (X, Y et Z) ;

- Mettre les tubes et le thermomètre dans le ballon pour avoir les mêmes conditions opératoires comme il est montré dans la figure II.10 ci-dessous ;



Figure II.10 : Mesure de viscosité Gardner.

- Après avoir la température ambiante, retirer les tubes puis les placer dans le porte-tube à essai ;
- Comparer l'écoulement de l'échantillon avec celui des standards visuellement.

La valeur de viscosité est déterminée par le tube standard dont l'écoulement est le plus proche de ce dernier.

II.1.2.3. Mesure de la densité « pycnomètre »

La densité est un paramètre physique définie comme une masse d'un matériau sur son unité de volume. La méthode de mesure par un pycnomètre consiste à un récipient de volume connu pour assurer la conformité de la résine.

Pour réaliser ce test, on passe par les étapes suivantes :

- Peser le pycnomètre de 50 cm³ à l'aide d'une balance électrique et tarer ;
- Remplir le pycnomètre avec la résine et repeser, noter la masse de la résine ($m = 54.5$ g) comme il est indiqué dans la figure II.11.



Figure II.11 : Mesure de masse d'échantillon.

- Calculer la valeur de la densité, en utilisant l'équation au-dessous :

$$d = \frac{m}{V} \dots \dots \dots (II. 4)$$

Avec :

m : Masse mesuré de la résine en g.

V : Volume de pycnomètre en cm³ ou L.

II.1.2.4. Test d'aspect « couleur Gardner »

Grâce à ce test, nous avons pu évaluer la teinte de notre échantillon en le comparant visuellement à des normes de couleur Gardner. La couleur Gardner est une mesure standardisée de la couleur et de l'intensité d'un liquide, souvent utilisée pour les huiles, les vernis et les résines. La couleur Gardner est exprimée par l'intervalle de [1 (jaune très clair) - 18 (brun très foncé)].

a. Matériel nécessaire

- Appareil Couleur Gardner.
- Tube en verre adapté pour le colorimètre.
- Echantillon de la résine.

b. Méthodologie

- Allumer l'appareil de couleur Gardner ;
- Remplir le tube avec la résine ;
- Placer le tube contenant l'échantillon dans l'appareil ;
- Comparer à l'œil nu la couleur de l'échantillon avec les standards de couleur Gardner.

L'illustration II.12 représente le test d'aspect par la mesure de couleur Gardner.



Figure II.12 : Appareillage de test couleur Gardner.

II.1.2.5. Mesure de la réactivité

D'après la norme ISO 548-1982 (F), le test de réactivité consiste à évaluer le comportement de la résine polyester insaturé sous l'influence d'un durcisseur pour déterminer le temps de gel (ou temps de prise) de cette dernière.

a. Matériels et produits utilisés

- Bain-marie.
- Thermocouple fer-constantan.
- Bécher.
- Tube à essai.
- Support.
- Thermomètre.
- Chronomètre.
- Balance électrique.
- Durcisseur PMEC.
- Echantillon (Résine).

b. Mode opératoire

- Allumer le thermocouple fer-constantan et attendre jusqu'à avoir la température de 80 °C et au même temps préparer le mélange ;
- Pour préparer le mélange, utiliser un bécher pour peser une quantité de 50 g de la résine et 1 g de PMEC ;
- Agiter soigneusement pendant 2 minutes pour obtenir une distribution homogène du durcisseur dans la résine ;
- Verser le mélange et ajouter le thermomètre dans le tube à essai puis le placer dans le support et l'immerger dans le bain d'eau ;
- Noter le temps à l'aide d'un chronomètre à chaque augmentation de temps par 60 secondes jusqu'à la température maximale atteinte pour le durcissement.

La figure II.13 montre le montage de mesure de la réactivité à 80 °C.

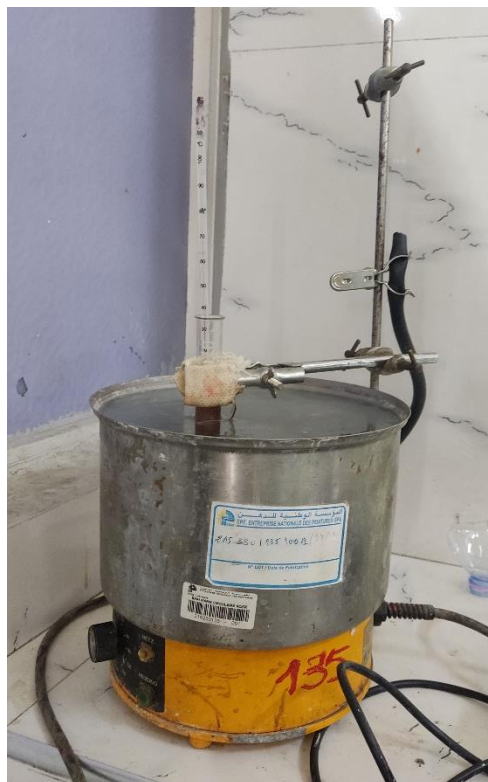


Figure II.13 : Montage de mesure de la réactivité à 80 °C.

II.1.2.6. Spectroscopie infrarouge « FTIR »

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier est une technique de mesure basé sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareil émet un rayonnement sur une plage de longueur d'onde (infrarouge). Le domaine infrarouge traité par l'instrument de mesure est en longueur d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} . Quand la longueur d'onde (énergie des photons) avoisine l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules présentent dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée.

a. Principe de fonctionnement de l'appareil

Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Le schéma théorique de fonctionnement d'IR est décrit dans la figure II.14.

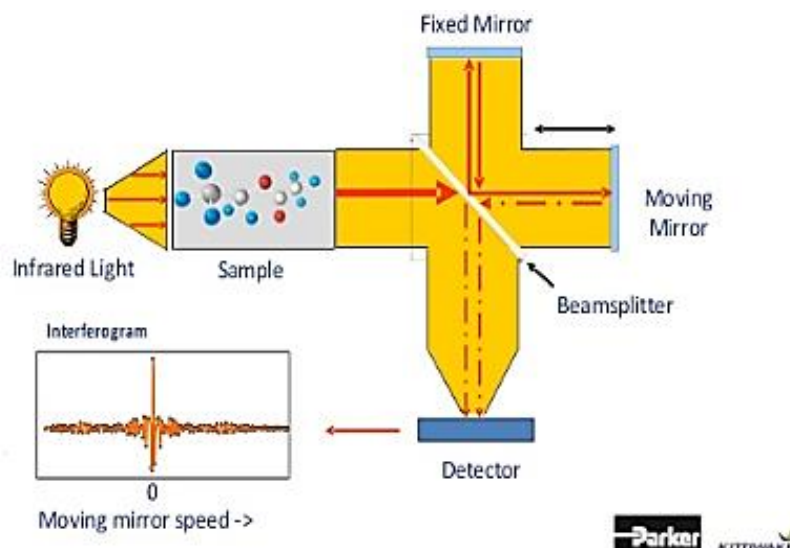


Figure II.14 : Principe de fonctionnement de l'appareil FTIR.

b. Méthodologie

⇒ Préparation d'un échantillon solide pour analyse IR :

- Mettez le KBr dans l'étuve à 105°C une heure, après laisser refroidir dans le dessiccateur ;
- Préparer une pastille en KBr et la faire passer à l'équipement pour avoir la ligne de base ;
- Sécher l'échantillon solide à l'étuve, broyez-le finement avec le KBr puis préparez la pastille (voir la figure II.15 et II.16) en utilisant une presse hydraulique ;



Figure II.15 : Presse hydraulique et accessoires (mortier, moule de pastille) pour préparer la pastille.



Figure II.16 : Etapes de préparation des pastilles.

- Dépôt de l'échantillon solide avec KBr pour la préparation de la pastille ;
- Appliquer une pression (de 2bars) à l'aide de la presse pour la formation d'une pastille homogène ;
- Vérifier que la pastille est bien homogène avec absence des fissures et fait passer la lumière ;
- Placer la pastille sur le support pour analyse comme il est introduit dans la figure suivante :

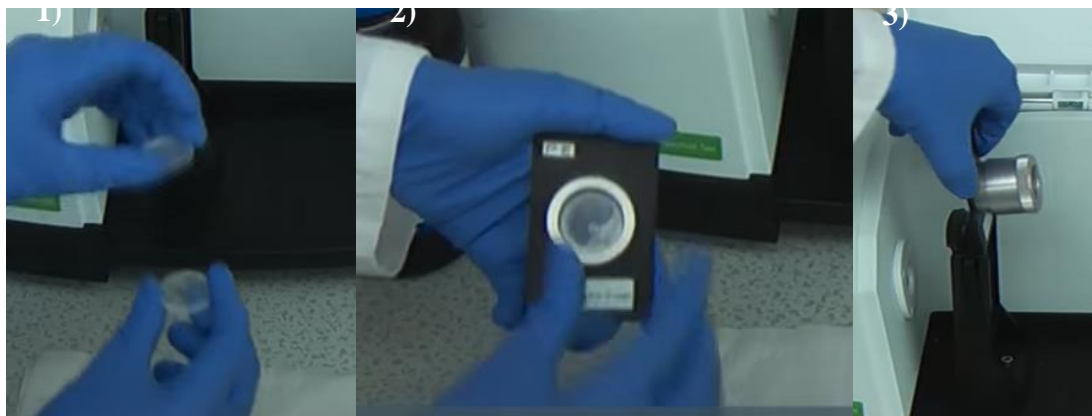


Figure II.17 : Placement de pastille sur le support pour l'analyse.

- Fermer le couvercle de l'équipement et analyser, on attend le temps d'analyse (100%).

II.1.2.7. Analyse par combinaison Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétrie (DTG)

La combinaison de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrie (DTG) permet d'évaluer les caractéristiques thermiques de décomposition de la résine par la détermination des températures de transition vitreuse (T_g), fusion (T_m) et de cristallisation (T_c), tandis que les pertes de masses sont mesurées par la DTG.

a. Matériel nécessaire

- Instrument d'analyse DSC/DTG.
- Résine durcie.
- Creusets en aluminium.
- Pincettes et outils pour manipuler les creusets.
- Balance analytique.
- Gaz inerte (azote) pour le balayage.
- Logiciel d'analyse des données thermiques.

b. Méthodologie

- Peser à l'aide de la balance analytique et noter précisément la masse de l'échantillon (12.6960 mg) ;
- Placer l'échantillon dans un creuset en aluminium et refermer le creuset avec un couvercle ;
- Allumer le calorimètre DSC et laisser le système se stabiliser ;
- Purger la chambre avec un gaz inerte (azote) à un débit de 50 mL/min pour éviter l'oxydation de l'échantillon ;
- Placer le creuset contenant l'échantillon dans le compartiment de mesure de l'appareil DSC ;
- Placer un creuset de référence vide dans le compartiment de référence ;
- Programmer le profil de température souhaité, montée en température de 25°C à 500°C à une vitesse de 15 °C/min pour détecter les transitions thermiques et les pertes de masse ;
- Démarrer l'analyse et enregistrer les données de transition thermique et les pertes de masse en fonction de la température.

II.1.2.8. Analyse par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour analyser la structure cristalline d'un matériau. Pour la résine polyester insaturé isophthalique, l'objectif est de déterminer le degré de cristallinité du polymère.

Les étapes de la manipulation de cette analyse sont comme suit :

- Utiliser du papier de verre ou une lame de scalpel pour obtenir une surface lisse et uniforme ;
- Placer le film préparé sur le support d'échantillon du diffractomètre. Assurer une répartition homogène de l'échantillon pour obtenir des données de haute qualité ;
- Allumer le diffractomètre à rayons X et laisser le système se stabiliser ;
- Ajuster les paramètres du diffractomètre en fonction des caractéristiques de l'échantillon (la tension, le courant, le balayage angulaire) ;
- Programmer le diffractomètre pour effectuer un balayage angulaire approprié, par exemple de 5° à 80° en 2 θ avec une vitesse de balayage de 1°/min. Les angles et la vitesse peuvent être ajustés en fonction des besoins spécifiques de l'analyse ;
- Lancer l'analyse DRX. Le diffractomètre va mesurer les intensités des rayons X diffractés par l'échantillon à différents angles et enregistrer les données de diffraction obtenues.

II.2.Synthèse de gelcoat

Le gelcoat est un revêtement en résine polyester insaturée utilisé pour l'application sur la surface des produits en matériaux composites, comme les coques de bateaux et les piscines. Il joue un rôle de protection et de décoration, offrant une surface lisse, brillante et résistante aux intempéries, aux rayons UV, aux produits chimiques et à l'abrasion. Avant l'infusion ou la stratification des fibres de renfort, il est appliqué dans le moule, assurant ainsi une adhésion optimale et une esthétique de haute qualité.

II.2.1. Formule de gelcoat

Les quantités des composants intervenants dans la formulation de produit fini sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Taux des composants intervenants dans la formulation de produit fini.

Composants	Quantité en g
Polyester insaturé (Résine)	200
Carbonate de calcium DM5	40
Additif N°01	7.2
Additif N°02	0.8
Additif N°03	80
Talc industrie	32
Agent mouillant	0.8
Additif N°04	4.8

II.2.2. Etapes de préparation

- Préparer les ingrédients par la peser de ces quantités introduites dans le tableau précédent ;
- Dans un pot de peinture en métal de 800 g, introduire la résine (UPI), carbonate de calcium, additif N°01 et additif N°02 ;
- A l'aide d'un agitateur mécanique, agiter le mélange pendant 5 min à forte agitation ;
- Après l'homogénéisation de mélange arrêter l'agitateur et ajouter les autres composants puis redémarrer le mélangeur ;
- Après 15 min (homogénéisation complète), retirer le pot (produit prêt pour la caractérisation dans la figure II.18).



Figure II.18 : Gelcoat préparé.

II.2.3. Caractérisation du produit

Avant de commencer les tests de caractérisation de gelcoat, il faut tout d'abord l'appliquer sur une plaque de métal propre (rincer la plaque avec l'acide phosphorique), à l'aide d'un pinceau (voir la figure II.19) pour faciliter la réalisation de ces analyses. La figure II.17 montre l'application du produit.



Figure II.19 : Application de gelcoat sur le substrat métallique.

II.2.1.1. Mesure d'épaisseur

En raison d'un substrat métallique, On utilise la méthode magnétique pour mesurer l'épaisseur par le positector. On le met perpendiculairement à la surface de gelcoat et veillez à

ce que l'appareil stabilise la lecture. La valeur de l'épaisseur sera affichée sur l'écran en microns (μm).

Effectuer la mesure à différents endroits de la plaque pour s'assurer la valeur précise d'épaisseur.

II.2.1.2. Test d'adhérence « quadrillage »

Ce test est connu sous le nom de coupure en croix qui consiste à l'utilisation d'un instrument spécifique appelé peigne d'adhérence ou couteau de quadrillage (figure II.20) et un ruban adhésif transparent. Pour objectif de mesurer la capacité de revêtement à rester adhérent à son substrat.



Figure II.20 : Peigne d'adhérence (couteau de quadrillage).

Pour effectuer cette mesure :

- On met l'outil sur le substrat et à force manuelle on le tire puis tourner le peigne 90° et refaire la même chose ;
- On applique une bande de ruban adhésif sur le quadrillage et appuyer ;
- Après quelques secondes, retirer le ruban par un mouvement rapide et examiner la grille coupée.

II.2.1.3. Résistance au choc

Il est fréquent que les revêtements extérieurs subissent des impacts de choc, ce qui déforme le matériau de base et limite leur adhérence et leur cohésion. On utilise l'appareil d'essai au choc 1kg (AM 17) afin de mesurer la résistance au choc, la déformabilité et l'extensibilité.

Le dispositif d'essai au choc se compose d'un bras de pendule qui oscille autour d'un axe fixe tenant un marteau de 1 kg à son extrémité, d'une échelle graduée pour mesurer la profondeur, et d'un porte-échantillon fixe où est placée plaque de gelcoat.

Pour la réalisation de ce test, placer la plaque sur le support d'échantillon, ajustez le bras du pendule à une hauteur de 30 cm puis libérer le bras du pendule (chute libre) pour qu'il frappe

le substrat avec une énergie spécifique. A l'aide d'une lampe réaliser une analyse visuelle afin de détecter la présence ou l'absence de fissures ou de perte d'adhésion. Répéter les mêmes étapes pour une profondeur de 50 cm et observer le résultat (figure II.21).



Figure II.21 : Principe de test résistance au choc.

II.2.1.4. Test de pénétration au milieu marin « brouillard salin »

En association de test de brouillard salin avec le test de pénétration, cela permet d'évaluer l'intégrité du revêtement gelcoat sur la plaque métallique. Voici les étapes de cette analyse.

- Peindre le reste de la plaque par le produit PRIMEPOX brun rouge à l'aide d'un pinceau pour éviter la corrosion de métal et laisser se sécher pendant 24 heures (voir la figure II.22) ;

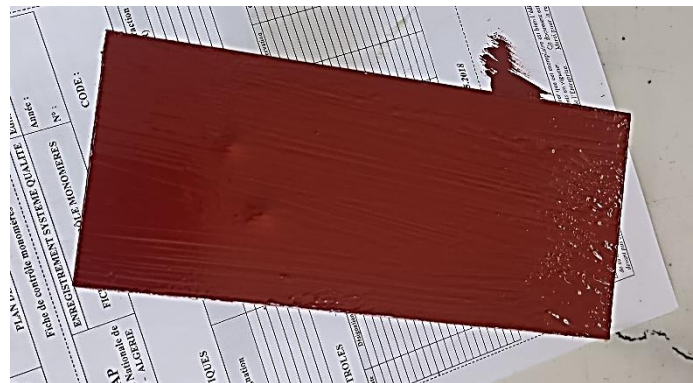


Figure II.22 : Application de PRIMEPOX brun rouge sur la plaque.

- Mesurer la masse de la plaque à l'aide d'une balance analytique et noter la masse initiale ;
- Installer la plaque dans la chambre de brouillard salin et laisser pendant une semaine (figures II.23) ;

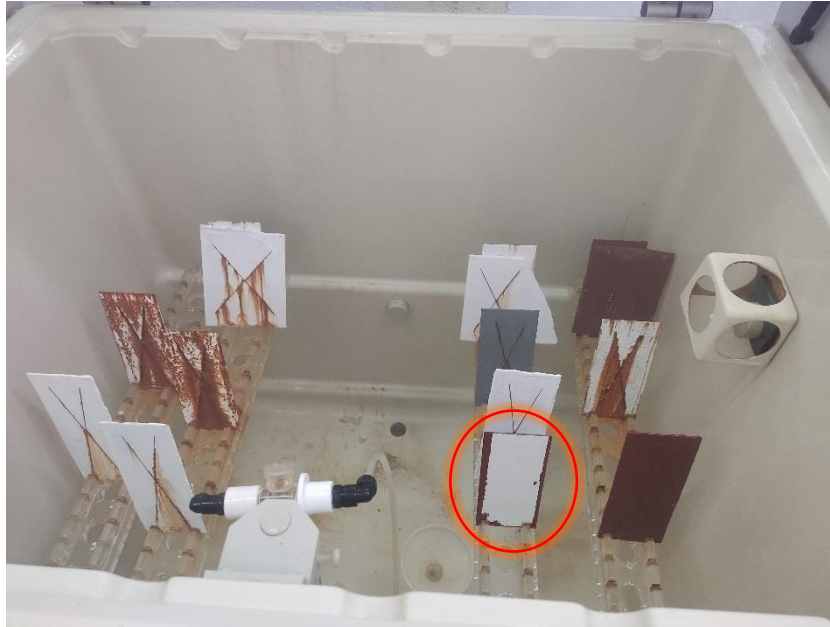


Figure II.23 : Installation de la plaque dans la chambre brouillard salin.

- Après avoir passé la période requise, il est nécessaire de lever la plaque de la chambre pour faire une observation visuelle puis reposer une autre fois et noter la masse finale.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats de caractérisation de la résine formulée. Les propriétés physico-chimiques obtenus seront présentées et discutées pour comprendre l'influence des différents réactifs et conditions opératoires sur la qualité de la résine synthétisée et le gelcoat.

III.1. Caractérisation de la résine obtenue

III.1.1. Indice d'acide et pourcentage de l'extrait sec

A l'aide des équations (II.1) et (II.2) mentionnées dans le chapitre précédent on aura les résultats suivants pour chaque prélèvement. Les résultats calculés sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Valeurs d'indice d'acide au cours de la polymérisation.

Prélèvement	V _{KOH} (mL)	I _a (mg KOH/g)
Après une heure	1.14	54.21
Après 2 heures	0.97	46.19
Après 3 heures	0.85	30.06
Après 4 heures	0.8	37.71
Après l'ajout de styrène	0.49	23.09

Lorsque I_a= 37.24 mg KOH / g la réaction est complète.

Pour calculer l'indice d'acide de la résine pure, il est nécessaire de diviser l'indice d'acide de la résine préparée sur la moyenne de pourcentage d'extrait sec (après une heure et après 2 heures de séchage), selon l'équation (II.3) de pourcentage d'extrait sec présentée dans le deuxième chapitre, nous obtiendrons les résultats dans le tableau suivant (III.2) :

Tableau III.2 : Valeurs d'indice d'acide et pourcentage d'extrait sec après séchage.

	%ES		Moyenne	I _a
Après 1 heure	62.80	61.95	62.37	37.02
Après 2 heures	61.76	61.64	61.7	37.42

III.1.2. Détermination de la viscosité « Gardner »

Une fois que l'échantillon a été comparé visuellement, nous constatons que la viscosité de la résine est similaire à celle du liquide de référence indiqué "Y=17.4" qui représente la viscosité cinématique ν (cm²/s).

III.1.3. Détermination de la densité

On fait une application numérique dans l'équation (II.4) citée dans le chapitre précédent, on trouve que la densité de la résine est égale 1.09.

III.1.4. Test d'aspect « couleur Gardner »

Après avoir comparé la couleur de l'échantillon à l'œil nu avec les normes de couleur Gardner, nous remarquons que la couleur de l'échantillon se situe entre 15 et 16 des normes de couleur Gardner. Comme indiqué dans la figure III.1.

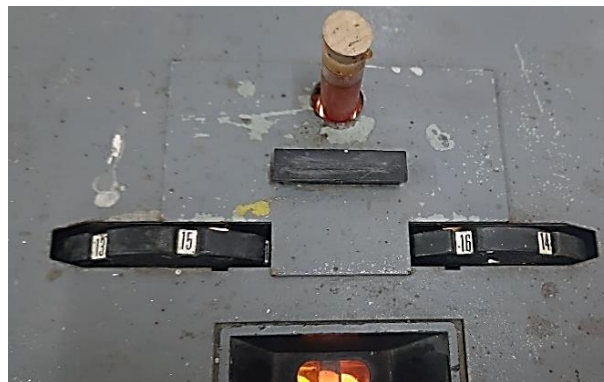


Figure III.1 : Résultat de test « couleur Gardner ».

III.1.5. Mesure de la réactivité

Le tableau (III.3) ci-dessous montre les températures enregistrées pour chaque augmentation de temps par 10 s. Qui nous a permis de tracer une courbe de $T = f(t)$ donnée dans la figure III.2.

Tableau III.3 : Données de réactivité : Températures mesurées aux intervalles de temps pendant le durcissement.

Temps (s)	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
Températures (°C)	50	56.5	61	69.5	73	77.9	82	82	82	82.5
Temps (s)	660	720	780	800	860	920	980	1040	1100	1160
Températures (°C)	83	85	92	100	110	110	107	100	96.5	91

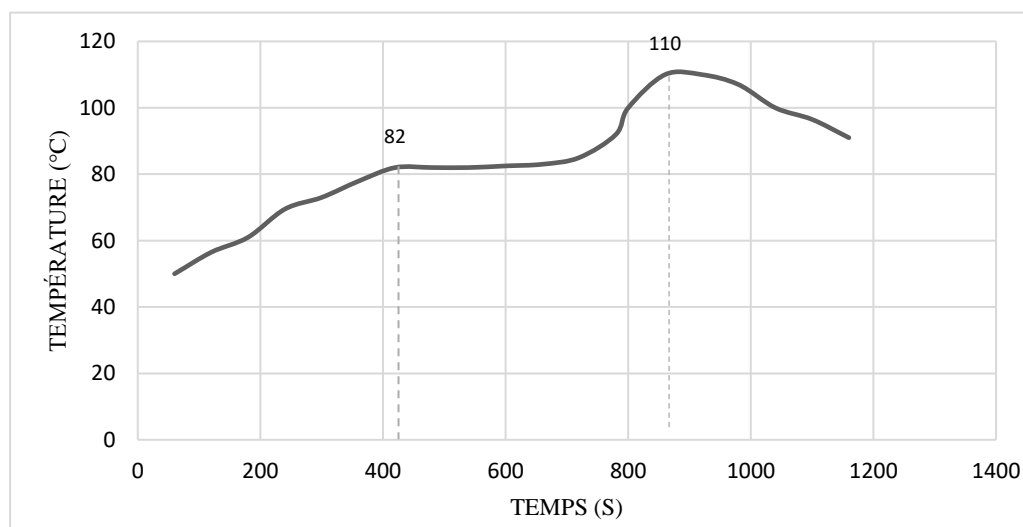


Figure III.2 : Variation de la température en fonction du temps dans le test de la réactivité de la résine.

Une augmentation rapide de la température de 50°C jusqu'à 82 °C indique une réactivité élevée de la résine, ce qui peut être bénéfique pour des applications nécessitant un durcissement rapide.

Le fait que la température se stabilise autour de 82°C indique que la résine est stable jusqu'à cette température et indique le début de la formation de gel.

Après 15 minutes la température atteint un maximum de 110 °C puis diminue. Ce point est donc appelé le point de durcissement de la résine et à ce pic, on désigne le temps de gel. La figure III.3 représente la résine après le durcissement.



Figure III.3 : Résine dure se forme après une durée de 15 minutes.

Le tableau III.4 présente tous les résultats de la caractérisation physico-chimique de la résine polyester insaturés isophtalique par rapport à résine de référence.

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimique de la résine synthétisée par rapport à la résine de référence.

Caractéristiques	Normes ISO	Résine synthétisé	Résine de référence	Caractéristiques selon la fiche technique	Observations
Aspect	--	Liquide huileux ambré	Liquide huileux à légèrement ambré	Liquide huileux transparent à légèrement ambré	Acceptable
Coloration Gardner	--	15-16	15	--	Conforme
Densité	ISO 2811	1.09	--	1.1	Conforme
Viscosité (Pa.s)	ISO 3219	1.9	3	0.5	Hors norme
% Extrait sec	ISO 3251	62	65.30	62-65	Conforme
Indice d'acide (mg KOH / g)	ISO 2114	37.22	31.33	25	Acceptable
Temps de gel (min)	ISO 2535	15	--	10-20	Conforme

Une fois que nous avons synthétisé notre résine polyester insaturé (UPR), nous avons constaté qu'elle présentait un aspect liquide huileux homogène, d'un jaunâtre léger, comparé à la résine de référence et par rapport à la fiche technique qui présente un aspect huileux transparent à légèrement ambré. Ce qui peut être attribué à la présence d'impuretés dans l'anhydride maléique (AM) utilisé, à l'absence d'antioxydant et à un temps de cuisson élevé par rapport à celui de la résine de référence.

De plus, il convient de noter que les deux résines présentent une viscosité supérieure à celle de la résine commerciale, comme indiqué dans la fiche technique - version « YACHTCARE HZ ». Cela est dû aux variations de composition chimique, telles que le rapport des réactifs (propylène glycol, anhydride maléique, acide isophtalique), qui peuvent influencer la viscosité. De plus, un excès de certains composants peut entraîner une

augmentation de la viscosité. Pour une polymérisation plus complète, des temps de réaction plus longs sont nécessaires, ainsi qu'une viscosité accrue.

En ce qui concerne l'indice d'acide, la réaction a été interrompue à $I_a=37,9$ en raison des conditions opératoires requises en laboratoire de l'entreprise.

III.1.6. Résultats de la spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR de la résine durcie obtenue est illustré par la figure III.4.

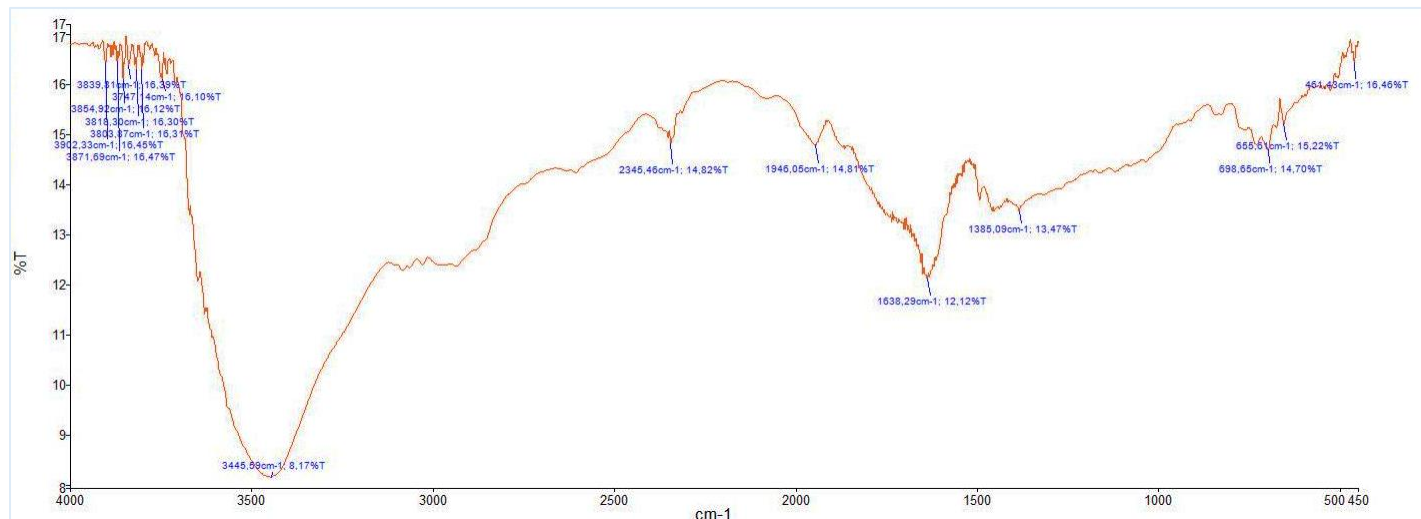


Figure III.4 : Spectre d'infrarouge de la résine durcie.

Les bandes de vibration caractéristiques à la liaison O-H de la fonction alcool et acide des extrémités des chaînes macromoléculaires sont détectées aux environs de 3445 cm^{-1} avec une bande large et intense.

Nous observons des bandes entre 3080 cm^{-1} et 3030 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des C-H aromatiques, et des bandes d'absorption entre 1650 cm^{-1} à 1450 cm^{-1} indiquant la présence du cycle aromatique. La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée aux environs des 1638 cm^{-1} et la liaison C-O correspondante est détectée aux environs de 1300 cm^{-1} . Quant à la série des bandes entre 1000 cm^{-1} et 1076 cm^{-1} , elle correspond aux déformations symétriques de C-O-C.

En principe des bandes d'absorption situées dans la zone des petites longueurs d'onde inférieur à 1000 cm^{-1} peuvent correspondre à l'élongation C=C du polyester et du styrène à travers des bandes multiples et faibles.

Sur cette base, on peut dire que le spectre infrarouge a confirmé la structure chimique de notre résine qui correspond à un polyester insaturé isophtalique.

III.1.7. Résultats de l'analyse DSC/DTG

Les courbes de l'analyse sont affichées selon la figure III.5.

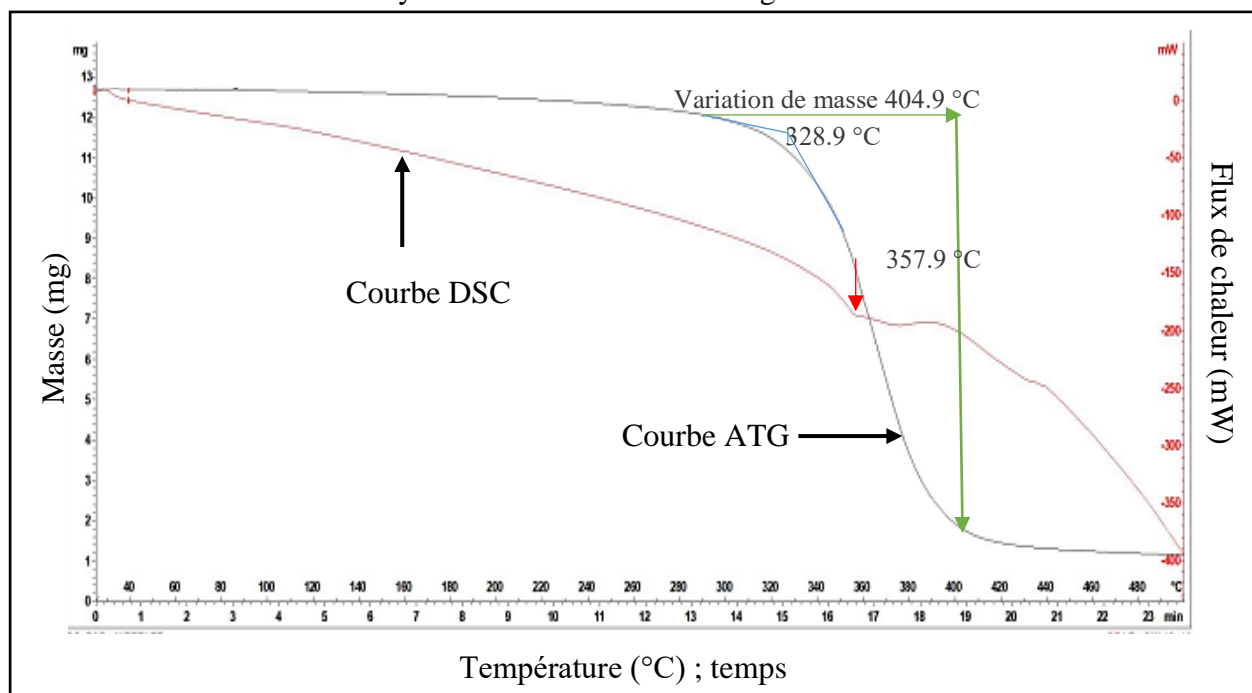


Figure III.5 : Courbes d'analyse couplage DSC/DTG.

D'après les courbes de DSC/DTG, on observe une perte de masse (variation d'environ 10 mg) à une température de 300 °C jusqu'à 404,9 °C notre résine se stabilise. Egalement dans cet intervalle de température, nous avons un pic endothermique légèrement prononcé correspond à la transition vitreuse ($T_g = 357,9$ °C) ou le matériau se transforme de l'état vitreux vers l'état caoutchouteux et continuer de se décomposer.

III.1.8. Résultats d'analyse DRX

Le spectre de la diffraction par les rayons X est illustré dans la figure III.6.

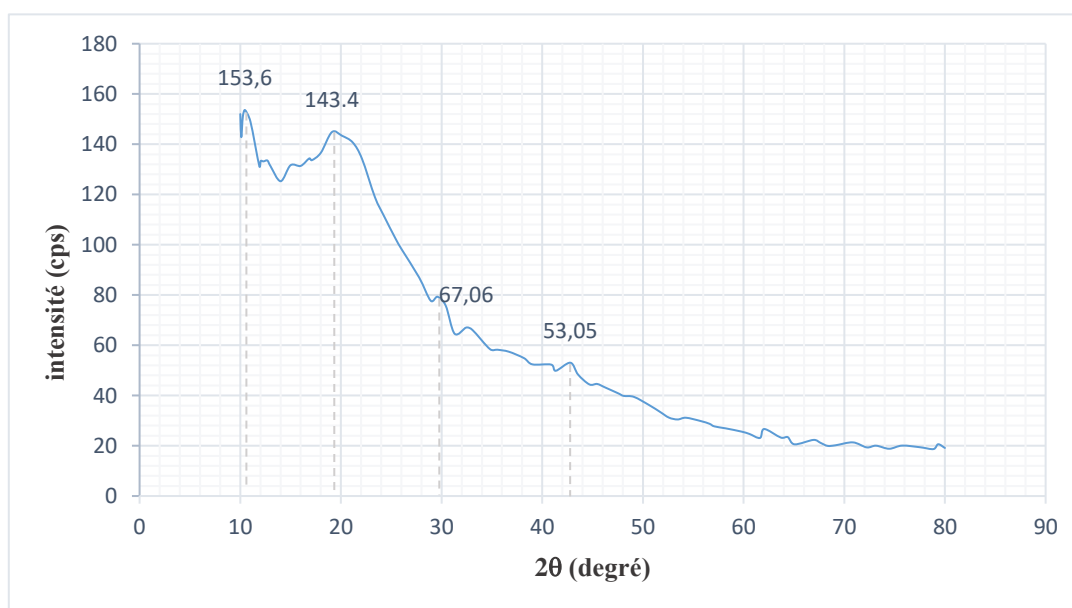


Figure III.6 : Diffractogramme de la résine polyester insaturé isophtalique.

En suivant la courbe au-dessus. Quatre pics peuvent être observés, correspondant aux structures cristallines particulières de la résine qui sont : pic 01 (10.4711, 153.6), pic 02 (19.9661, 143.4), pic 03 (33.0736, 67.06) et pic 04 (42.7944, 53.05).

En général, la résine polyester insaturée isophtalique est amorphe, mais la présence d'additifs, de charges et de résidus de synthèse peut entraîner l'apparition de phases cristallines avec une faible intensité ce qui confirme que notre produit représente un polymère.

III.2. Caractérisation du produit fini (gelcoat)

III.2.1. Mesure d'épaisseur

Les valeurs d'épaisseur sont affichées à différents endroits sur le positector en micromètre selon la figure suivante :



Figure III.7 : Épaisseurs obtenus par le positector à différents endroits.

D'après les résultats obtenus, on peut déterminer l'épaisseur par le calcul de la moyenne de ces derniers et on obtient : $e = 427.5 \mu m$.

Nous avons l'épaisseur exigé par l'entreprise est égale à $420 \mu m$, donc la valeur de notre épaisseur est proche de la valeur de l'entreprise. Ce qui signifie que notre produit répond la norme et exigence de l'entreprise.

III.2.2. Test d'adhérence par quadrillage

Après le retrait de ruban adhésif à la surface de la plaque, nous avons observé que les bords des coupes sont complètement lisses et il n'y a aucun carré détaché (figure III.8).

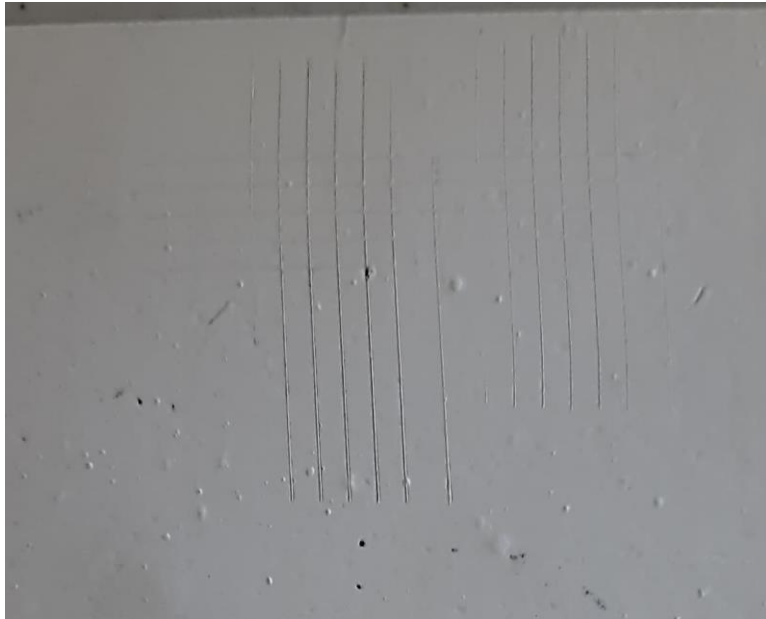


Figure III.8 : Test de quadrillage sur le substrat.

Alors d'après la norme de classification 5B (ASTM) / 0 ISO, nous avons une adhérence excellente (le revêtement est adhérent fortement au substrat).

III.2.3. Résistance au choc

Les plaques sont représentées dans la figure III.9 donnant l'impact du choc sur différentes hauteurs (à $h = 30$ cm et à $h = 50$ cm).

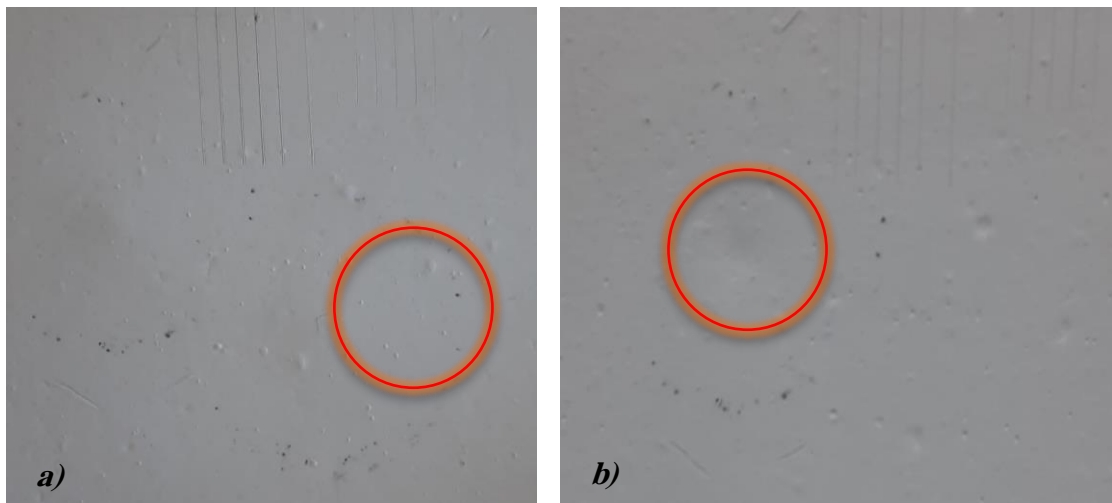


Figure III.9 : a) Impact du choc sur hauteur de 30 cm ; b) Impact sur hauteur de 50 cm.

Après l'impact et l'inspection visuelle de la plaque de gelcoat, on observe que la surface ne présente aucun dommage visible. Ce qui exprime que le gelcoat peut absorber l'énergie de l'impact sans subir de dégradations.

III.2.4. Test de pénétration

L'illustration III.10 montre la mesure de la plaque avant et après son installation dans la chambre de brouillard salin.

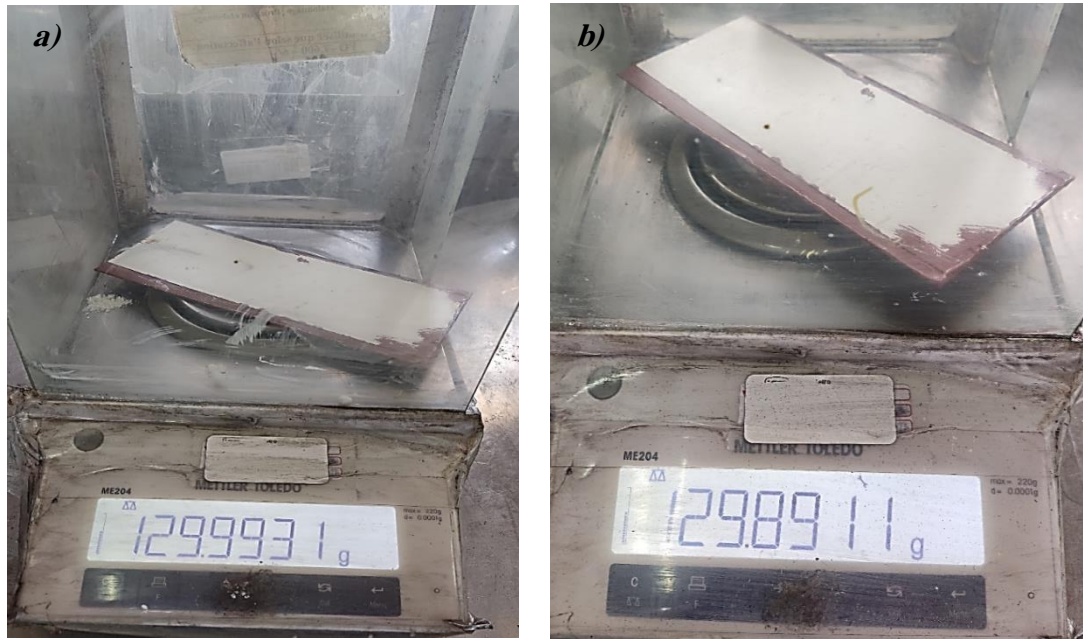


Figure III.10 : a) mesure de masse de la plaque avant l'installation ; b) mesure de masse de plaque après l'installation.

La différence entre la masse initiale (avant) et la masse finale (après) est égale à 102 mg.

Dans la fiche technique de « YACHTCARE HZ » pour résine polyester insaturé isophthalique 5 kg, on a l'absorption d'eau au bout de 7 jours est $< 60\text{mg}$. Qui veut dire que la différence entre les deux masses doit être inférieure de 60 mg. Contrairement à notre résine $102\text{ mg} > 60\text{ mg}$.

Cela signifie que notre résine est hors norme à cause de la dégradation de gelcoat dans le milieu marin. Donc il n'a pas de bonne propriété corrosive.

Conclusion

Conclusion

Au terme de ce mémoire qui s'inscrit dans un axe de recherche technique, celui de formulation d'une résine polyester insaturé isophtalique, nous exposons les principales conclusions auxquelles notre étude a aboutie.

L'intégration des concepts tels que la synthèse, le polyester insaturé, résine et isophtalique, qui a pour but leur connaissance, compréhension et maîtrise. Notre travail vise à synthétiser une résine polyester insaturé isophtalique destinée à la préparation d'un gelcoat.

Ce travail contribue à une préparation d'une formule à partir de l'étude de la synthèse chimique et le mécanisme réactionnel pour produire cette résine, en d'autre terme il cible à certains paramètres de formulation et de traitement sur les propriétés finales de la résine.

À travers une série d'expériences, nous avons établi une formulation optimisée de la résine, en tenant compte des propriétés essentielles telles que la viscosité, la densité, l'aspect et la réactivité. Les résultats obtenus ont démontré que la résine formulée possède des bonnes propriétés physicochimiques répondant ainsi aux exigences techniques de gelcoat de haute performance. En outre, des analyses thermiques sont réalisées pour caractériser la structure chimique, les transitions thermiques de polyester formé.

- La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier a confirmé la structure chimique de la résine qui correspond à un polyester insaturé isophtalique.
- L'analyse par couplage DSC/DTG indique que la résine montre une bonne stabilité jusqu'à la température de 300 °C ce qui signifie que la résine a une excellente résistance thermique.
- La diffraction par des rayons X permet de définir la forme de la résine qui est amorphe ce qui confirme que notre produit représente un produit de type polymère.

Pour la caractérisation de gelcoat, des tests mécaniques sont réalisés afin d'explorer l'adhérence de gelcoat. Les résultats obtenus montrent que notre produit a une excellente adhérence et résistance aux chocs ce qui est très essentielle pour garantir la fiabilité de gelcoat dans des conditions d'utilisation exigeantes.

En conclusion, la formulation d'une résine polyester insaturé isophtalique constitue une avancée significative dans le domaine des revêtements. Les résultats de cette recherche offrent une fondation pour des développements futurs et des applications industrielles, ouvrant la voie

à des produits plus durables, efficaces et adaptés aux besoins spécifiques des utilisateurs. Les perspectives de recherches futures incluent l'optimisation des conditions de synthèse et l'exploration de nouveaux additifs pour améliorer encore les propriétés du gelcoat.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Bradai, C., Bouraoui, T., Hammed, N., & El Halouani, F. (2008). Réticulation et comportement mécanique d'une résine polyester insaturée pour différents taux de catalyseur. *Ann. Chim. Sci. Mat*, 33(4), 293-302. Page 293-294.
- [2] Ikram, D. S. Étude des propriétés mécaniques et mécanique dynamique d'un matériau composite à base de polymère thermodurcissable. Page 01.
- [3] Perrot, Y. (2006). Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance-Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud). Page 37.
- [4] Leprince, J., Leloup, G., Vreven, J., Weiss, P., & Raskin, A. (2010). Polymères et résines composites. *Encyclopédie Médico-Chirurgicale*. Page 03.
- [5] Akana Rogeline Emmanuel (2020-2021). Elaboration Et Caractérisaion Mécanique D'un Matériau Composite A Base De L'endocarpe De Coula Edulis (Coques De Noisettes). Page 10.
- [6] Leprince, J., Leloup, G., Vreven, J., Weiss, P., & Raskin, A. (2010). Polymères et résines composites. *Encyclopédie Médico-Chirurgicale*. Page 06.
- [7] Malinine, T. (1980). Classification des colles. *Matériaux & Techniques*, 68(6-7), 195-197. Page 195.
- [8] Saioudi, F. (2012). Formulation des émulsions de peinture. Page 31.
- [9] Buchser, M. (2014). Revêtements de sol. Bureau de Prévention des Accidents. Berne. Page 30.
- [10] Flick, E. W. (2012). Epoxy resins, curing agents, compounds, and modifiers: an industrial guide. William Andrew. Page 70.
- [11] Bigot, A. (2017). Résines employées dans la fabrication des bases prothétiques amovibles complètes : données actuelles et perspectives (Doctoral dissertation). Page 03.
- [12] Akana Rogeline Emmanuel (2020-2021). Elaboration et caractérisaion Mécanique D'un Matériau Composite A Base De L'endocarpe De Coula Edulis (Coques De Noisettes). Page 10.

- [13] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Fabrication du polymères(2007).https://aida.ineris.fr/sites/aida/files/documents-bref/pol_bref_1006_VF_0.pdf. Page 114.
- [14] Akana Rogeline Emmanuel (2020-2021). Elaboration et Caractérisaion Mécanique D'un Matériau Composite A Base De L'endocarpe De Coula Edulis (Coques De Noisettes). Page 10.
- [15] Heib, B. (2011). Développement de vernis d'isolation électrique présentant des propriétés thermomécaniques améliorées à 180° C (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).Page 17.
- [16] Dholakiya, B. (2012). Unsaturated polyester resin for specialty applications. Polyester, 7(Sep), 167-202. Page 183.
- [17] Floch, L. (2021). Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme (Doctoral dissertation, IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom). Page 15.
- [18] CHERFEDDINE Safa, B. Y. Étude et caractérisation des composites polyester-fibre naturelle, Cas DPLF. Page 14.
- [19] Korichi, A. (2019). Amélioration Et Élaboration D'un Matériau Composite À Base D'une Matrice Thermodurcissable (iso Et Ortho Polyester Insaturé) Renforcé Par Les Déchets De Maghreb Pipe M'sila [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila]. Page 31.
- [20] Ouided, D. E. H. A. S., Laidi, B. A. B. O. U. R. I., & Yasmina, B. I. S. K. R. I. (2023). Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de résine polyester insaturée (UPR) renforcé avec la perlite. Revue Nature et Technologie, 15(2), 01-16. Page 03.
- [21] Aouat, H. Elaboration et caractérisation des matériaux composites à base d'une matrice thermoplastique chargée de la farine de grignon d'olive (Doctoral dissertation, Université de Béjaia-Abderrahmane Mira). Page 18.
- [22] Floch, L. (2021). Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme (Doctoral dissertation, IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom). page 20.

ملخص

يتناول هذا العمل تصنيع وتوصيف راتينج البوليستر غير المشبع الإيزوفثاليك، المصمم خصيصًا لتحضير الجلكوت.

يقدم الجزء الأول من الأطروحة مراجعة نظرية لراتنجات البوليستر غير المشبعة ويتم التركيز على نوع راتنجات الإيزوفثاليك. ثم، يتم وصف المنهجية المعتمدة لتركيبة الراتنج بالتفصيل. بعد ذلك، يتم إجراء توصيف لتقييم خصائص الأخير باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة. وأخيرًا، أنهينا هذا العمل بتفسيرات أدت إلى معرفة فعالية وأداء الراتنج في تركيبة الجلكوت.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et de la caractérisation d'une résine polyester insaturé isophthalique, spécifiquement conçue pour la préparation de gelcoat.

La première partie de ce mémoire présente une revue théorique sur les résines polyester insaturées, L'accent est mis sur le type des résines isophthaliques. Ensuite, la méthodologie adoptée pour la synthèse de la résine est décrite en détail. Puis, une caractérisation est faite pour évaluer ces propriétés à l'aide de diverses techniques analytiques. Et enfin, nous avons conclu ce travail par des interprétations qui ont conduit à connaître l'efficacité et la performance de la résine dans la formulation de gelcoat.

Abstract

This work deals with the synthesis and characterization of an isophthalic unsaturated polyester resin, specially formulated for gelcoat.

The first part of this work presents a theoretical review on unsaturated polyester resins. The emphasis is placed on the type of isophthalic resins. Then, the methodology adopted for the resin synthesis is described in detail. Then, a characterization is made to evaluate the properties of the latter using various analytical techniques. Finally, we finished this work with interpretations leading to knowledge of the effectiveness and performance of the resin in the gelcoat formulation.

ISO 729 : 1988 (F)

5.2 Hydroxyde de potassium, solution titrée dans l'éthanol à 95 % (V/V), $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$, ou, si nécessaire, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$ (voir note 2 en 8.3).

La concentration exacte doit être connue et vérifiée immédiatement avant emploi. Utiliser une solution préparée au moins 5 jours avant emploi et décantée dans un flacon en verre bien fermé avec un bouchon de caoutchouc. La solution doit être incolore ou jaune paille.

NOTE — Une solution incolore stable d'hydroxyde de potassium peut être préparée de la façon suivante. Porter et maintenir durant 1 h à l'ébullition à reflux 1 000 ml d'éthanol avec 8 g d'hydroxyde de potassium et 0,5 g de rognures d'aluminium. Distiller immédiatement. Dissoudre dans le distillat la quantité requise d'hydroxyde de potassium. Laisser reposer durant plusieurs jours et décantier le liquide clair surnageant du précipité de carbonate de potassium.

La solution peut aussi être préparée sans distillation de la façon suivante. A 1 000 ml d'éthanol, ajouter 4 ml de butylate d'aluminium et laisser reposer le mélange durant quelques jours. Décantier le liquide surnageant et y dissoudre la quantité requise d'hydroxyde de potassium. Cette solution est prête pour l'emploi.

5.3 Phénolphthaléine, solution à 10 g/l dans l'éthanol à 95 % (V/V) ou bleu alcalin 6B (dans le cas d'huiles fortement colorées), solution à 20 g/l dans l'éthanol à 95 % (V/V).

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment (standards.itec.n561)

6.1 Appareillage nécessité par la méthode d'extraction de l'huile (ISO 659).

6.2 Burette, de 10 ml de capacité, graduée en 0,05 ml.

6.3 Balance analytique.

7 Échantillonnage

L'échantillonnage doit être effectué conformément à l'ISO 542.

8 Mode opératoire

8.1 Extraction

Effectuer l'extraction immédiatement après la préparation de l'échantillon selon la méthode prescrite dans l'ISO 659.

8.2 Prise d'essai

Prendre comme prise d'essai la totalité de l'extrait obtenu, pesé au milligramme près. Procéder à la détermination (8.3) immédiatement après la pesée.

8.3 Détermination

Dissoudre la prise d'essai (8.2) dans 50 ml à 150 ml du mélange oxyde diéthylique/éthanol (5.1) préalablement neutralisé.

Titrer, en agitant, avec la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l (5.2) jusqu'à virage de l'indicateur (coloration rose de la phénolphthaléine ou rouge du bleu alcalin 6B, persistant durant au moins 10 s).

NOTES

1 La solution éthanolique titrée d'hydroxyde de potassium (5.2) peut être remplacée par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou de sodium lorsque le volume d'eau introduit n'entraîne pas une séparation de phases.

2 Si la quantité nécessaire de solution d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l dépasse 10 ml, utiliser une solution à 0,5 mol/l.

3 Si la solution devient trouble pendant le titrage, ajouter un volume suffisant du mélange oxyde diéthylique/éthanol (5.1) pour donner une solution claire.

4 Dans le cas d'huiles fortement colorées, il peut être préférable d'utiliser la méthode potentiométrique de l'ISO 660.

8.4 Nombre de déterminations

Effectuer deux déterminations sur le même échantillon pour essai.

9 Expression des résultats

9.1 Méthode de calcul

9.1.1 Expression en indice d'acide

Il est recommandé d'exprimer le résultat de l'analyse en indice d'acide (voir 3.1).

L'indice d'acide est égal à

V est le volume, en millilitres, de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée (8.3);

c est la concentration réelle, exprimée en moles par litre, de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (8.2);

56,1 est la masse molaire, exprimée en grammes par mole, de l'hydroxyde de potassium.

Prendre comme résultat la moyenne arithmétique des deux déterminations (voir 8.4).

Exprimer les résultats à 0,01 unité près.

9.1.2 Expression en acidité conventionnelle

L'acidité peut être calculée à partir des résultats obtenus pour la détermination de l'indice d'acide.

L'acidité, exprimée en pourcentage en masse, est égale à

$$V \times c \times \frac{M}{1\,000} \times \frac{100}{m} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

où

M est la masse molaire, exprimée en grammes par mole, de l'acide adopté pour l'expression du résultat (voir tableau 1);

V , c et m ont les mêmes significations qu'en 9.1.1.

Prendre comme résultat la moyenne arithmétique des deux déterminations (voir 8.4).

Exprimer les résultats à 0,01 unité près.

NORME INTERNATIONALE

ISO 584-1982 (F)

Plastiques — Résines de polyesters non saturés — Détermination conventionnelle de la réactivité à 80 °C

0 Introduction

La mise en œuvre des résines de polyesters dépend de leur réactivité, c'est-à-dire de l'aptitude qu'elles ont à se polymériser sous l'action d'un catalyseur. L'appréciation de la réactivité des résines peut se faire par différentes méthodes, mais la présente Norme internationale a été limitée à la détermination de certaines caractéristiques de variation de la température en fonction du temps.

Dans ces conditions d'essai conventionnelles, ces caractéristiques permettent de comparer entre elles des résines de polyesters non saturés, de types similaires.

Les résultats de l'essai sont liés étroitement aux conditions suivantes :

- a) quantité et forme de l'échantillon de résine examiné (diamètre du tube à essais, hauteur de résine dans le tube);
- b) vitesse de chauffe de l'échantillon placé dans le bain thermorégularisé; par exemple : le remplacement de l'eau du bain par un autre fluide de capacité thermique massique inférieure (glycol, huile, etc.) conduit à des échauffements plus lents;
- c) nature de l'élément thermosensible plongé dans la résine et qui en mesure à tout instant la température; par exemple : les thermomètres dont la réponse est moins rapide que celle d'un thermocouple et les sondes à résistance dont la zone sensible est d'une trop grande dimension ne doivent pas être utilisés;
- d) centrage aussi parfait que possible de l'élément thermosensible dans la résine, en hauteur et selon l'axe.

Ces conditions sont fixées impérativement dans le texte de la présente Norme internationale.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de la réactivité des résines de polyesters non saturés, caractérisée par la température maximale atteinte par une solution de résine de polyester non saturé et de catalyseur chauffée dans un bain d'eau à 80 °C, par le temps nécessaire pour que la température de ce mélange s'élève de 65 °C jusqu'à

cette température maximale, et aussi, si la température maximale est supérieure à 90 °C, par la durée nécessaire pour que la température s'élève de 65 jusqu'à 90 °C.

Ces caractéristiques ont pour objet de donner une indication sur le comportement à l'emploi des résines de polyesters non saturés et peuvent être utilisées pour comparer des résines de types similaires. Étant donné que les résultats de l'essai dépendent beaucoup des conditions dans lesquelles cet essai est réalisé, ces conditions sont décrites en détail.

NOTES

- 1 Si la méthode est employée pour l'essai d'un peroxyde de benzoyle du commerce utilisé comme catalyseur, les résultats doivent être comparés à ceux qui sont obtenus avec la même résine en utilisant du peroxyde de benzoyle purifié.
- 2 Après accord entre les parties intéressées, certaines conditions d'essai peuvent être modifiées; à savoir : la température d'essai (température du bain thermorégularisé) et la quantité et la nature du catalyseur (mélange de plusieurs catalyseurs, couples catalyseurs-accélerateurs).

2 Principe

Introduction d'un mélange formé de 100 parties en masse de résine et de 1 partie de catalyseur dans un tube à essais défini. Chauffage du tube et de son contenu dans un bain d'eau à 80 °C pendant toute la durée de la réaction, et notation (ou enregistrement) de l'élévation de température du mélange en fonction du temps.

3 Réactif

Au cours de l'essai, utiliser uniquement un réactif de qualité analytique reconnue.

Peroxyde de benzoyle, catalyseur.

AVERTISSEMENT — L'attention est attirée sur les dangers que présente la manipulation du peroxyde de benzoyle pur.

Mélange à 50 % (m/m) de peroxyde de benzoyle et de dibutylphtalate ayant une teneur en oxygène actif comprise entre 3,25 et 3,33 % (m/m), déterminée selon les méthodes analytiques conventionnelles existantes.

ISO 584-1982 (F)

4 Appareillage

4.1 Bain d'eau,¹⁾ maintenu à $80 \pm 0,5$ °C et muni d'un thermostat et d'une pompe à circulation ou d'un agitateur.

4.2 Tube à essais, en verre borosilicaté ou d'autres verres donnant les mêmes résultats de 18 ± 1 mm de diamètre intérieur, de 210 ± 5 mm de longueur et de $1 \pm 0,2$ mm d'épaisseur de paroi.

4.3 Thermocouple fer-constantan, constitué par des fils de $1 \pm 0,05$ mm d'épaisseur, leur soudure ayant un diamètre maximal de 2 mm, et un appareil pour mesurer la température jusqu'à 250 °C, gradué en divisions de 2 °C.

NOTE — Il est souhaitable d'utiliser les thermocouples blindés qui permettent d'obtenir un bon centrage.

4.4 Éventuellement, enregistreur, permettant la lecture de la température sur le graphique à 1 °C près et du temps à 15 s près.

4.5 Dispositif, pour placer le thermocouple au milieu du mélange dans le tube à essais (voir la figure).

4.6 Balance, précise à 0,01 g.

4.7 Chronomètre.

5 Mode opératoire

5.1 Peser $2 \pm 0,01$ g du mélange peroxyde de benzoylchétalate de dibutyle (chapitre 3) dans un béccher en verre de 250 ml de capacité, préalablement pesé, et ajouter, en agitant, $1,00 \pm 1$ g de résine à une température comprise entre 15 et 30 °C. Poursuivre l'agitation durant 2 à 3 min.

5.2 Immédiatement après, verser une partie du mélange dans le tube à essais (4.2) jusqu'à une hauteur de 7 à 8 cm. Introduire le thermocouple (4.3) dans le mélange de façon qu'il soit situé dans l'axe du tube et environ à égale distance du fond et de la surface du mélange (voir la figure). Placer ensuite le tube dans le bain d'eau (4.1) maintenu à $80 \pm 0,5$ °C, de manière que la surface de la résine soit nettement au-dessous du niveau de l'eau.

5.3 Si l'on dispose de l'enregistreur (4.4), le mettre en marche et laisser l'enregistrement se faire pendant toute la durée de la réaction. Dans le cas contraire, noter la température maximale atteinte, ainsi que la durée nécessaire pour que la température du mélange, déterminée par le thermocouple, s'élève de 65 °C jusqu'à la température maximale et, dans le cas où cette température est supérieure à 90 °C, la durée nécessaire pour passer de 65 à 90 °C.

5.4 Répéter l'essai en reprenant le mode opératoire à son début (5.1), jusqu'à ce que deux déterminations consécutives ne diffèrent pas entre elles de plus de 5 °C pour la température et de plus de 10 % pour le temps.

6 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) la référence de la présente Norme internationale;
- b) l'identification complète de la résine soumise à l'essai;
- c) si le thermocouple était blindé ou non blindé;
- d) les valeurs individuelles de la température maximale atteinte au cours des deux essais, et leur moyenne;
- e) les valeurs individuelles du temps au bout duquel la température s'est élevée de 65 °C jusqu'à la température maximale au cours des deux essais, et leur moyenne;
- f) si la température maximale est supérieure à 90 °C, les valeurs individuelles du temps au bout duquel la température s'est élevée de 65 jusqu'à 90 °C au cours des deux essais, et leur moyenne;
- g) éventuellement, les courbes représentant les variations de la température en fonction du temps;
- h) toute variation des conditions d'essai spécifiées dans la présente Norme internationale, par exemple la nature et la température du fluide de chauffage, le type de catalyseur, le type de thermocouple utilisé, etc. (voir chapitre 1, note 2).

¹⁾ L'eau du bain peut être remplacée par un autre fluide après accord entre les parties intéressées.

DIRECTION USING THE
GARDNER BUBBLE METER "U" to "Z-6"
CAT. 40

This instrument is based on the principle that the viscosity is directly proportional to the bubble speed. The viscosity of a sample of varnish or other transparent liquid is therefore determined by reference to the standard tubes in which an air bubble rises with the same speed as it does in a tube of the sample being tested. For this purpose two carefully calibrated empty tubes are furnished with each set.

The bubble size of the sample is first adjusted as nearly as possible to that in the standard tubes. The tubes are then brought to a temperature of 25°C (77°F). This is essential due to the difference in the temperature coefficient of viscosity of mineral oils and varnishes. It is suggested that a water bath be used, which quickly brings the tubes to the proper temperature and insures greater accuracy.

The bubble should be started from the flat end of the tube held in a true vertical position. The bottom meniscus of the bubble should be used for comparing the samples. It is

Approximate Viscosities	
U.....	6.66
V.....	8.89
W.....	10.7
X.....	12.0

only necessary that they start together. Owing to unavoidable differences in bubble sizes and in the shapes of the ends of the tubes, it may be necessary to raise one of the tubes so that the points of comparison will be on the same level. The observation is made after the bubbles are completely formed and moving upwards along a true vertical line. This takes place about 1½ to 2 cm from the bottom of the tube.

The standard empty grade "A" tubes have been carefully selected to an I.D. of 10.65 ± 0.0025 mm. and should be used for exact determinations. However, this close tolerance is relatively expensive, and for the sake of economy, tubes having the same approximate diameter with a tolerance of ± 0.150 mm. Grade "B" are used by many manufacturer for general factory control tests.

This viscometer meets the requirements of ASTM D 154, D 555, D 1131, D 1545, D 1725, FTMS 141a-Method 4271, and AOCs Method Ka6.

Approximate Viscosities	
Y.....	17.4
Z.....	22.9
Z-.....	29.1
Z-.....	40.6
Z-3.....	48.4
Z-4.....	72.4
Z-5.....	99.2
Z-6.....	150.8

 **BYK**
Additives & Instruments

BYK-G
9104 G
Columb
USA
Phone
Fax

USA
Road
1046
-7721
-6500
-8215
-6555

BYK-Gardner GmbH
Lausitzer Straße 8
82538 Geretsried
Germany
Tel. 0-800-gardner
(0-800-4273637)
+49-8171-3493-0
Fax +49-8171-3493-140

100860203

L'Entreprise Nationale des Peintures (ENAP), est une entreprise publique économique qui a pour métier de base la production des revêtements organiques (peintures, vernis, résines, émulsions Siccatisifs et colles). L'ENAP est composée de six (06) unités de production et deux (02) unités commerciales implantées sur le territoire national :

- Deux (02) unités de production à la wilaya d'Alger (Oued-Smar et Cheraga).
- Une (01) unité de production à la wilaya de Bouira (Lakhdaria).
- Une (01) unité de production à la wilaya d'Oran (Oran).
- Une (01) unité de production à la wilaya de Mascara (Sig).
- Une (01) unité de production à la wilaya de Souk -Ahras (Souk-Ahras).
- Une (01) unité commerciale à la wilaya de Setif (Sétif).



Afin de développer et de consolider ses activités dans les produits de peinture, L'ENAP a un capital expérience de plus de 30 années ainsi qu'une capacité de production annuelle de 150000 tonnes en produits peintures et vernis et 50000 tonnes de semi-finis (résines, émulsions et siccatisifs). L'ENAP dispose des gammes complètes adaptées à tous les supports et répondant à toute exigence.

Gammes de produits	Exemples
Bâtiments	SNILAC BLANC Laque pour divers travaux d'entretien et décoration.
Industrie	GLYFOUR HT BLANC ELECTROSTATIQUE Finition brillante pour rayonnages métalliques.
Carrosserie	APPRET BRUN ROUGE 41 BN2 Primaire anticorrosion pour châssis et blocs moteurs automobiles.
Vernis	VERNIS BOBINAGE FOUR Vernis d'imprégnation séchage four pour les bobinages moteurs.

Il y a d'autres gammes rarement produises comme : les diluants, les colles et les encres.