

INFLUENCE DES RESINES POLYESTER FORMULEES POUR LIMITER LES EMISSIONS DE STYRENE SUR LA TENUE AU VIEILLISSEMENT DE MATERIAUX COMPOSITES UTILISES EN MILIEU MARIN.

INFLUENCE OF LOW STYRENE EMISSION POLYESTER RESINS ON THE AGING BEHAVIOUR OF COMPOSITES IN A MARINE ENVIRONMENT

Yves Perrot*, Christophe Baley** et Peter Davies***

*Société Nautique Conseil Développement – Technopole Brest Iroise – 29200 BREST

e-mail : yves.perrot@yahoo.fr

**Laboratoire L2PIC – Université de Bretagne Sud – 56321 LORIENT Cedex

e-mail : christophe.baley@univ-ubs.fr

*** Département ERT/MS – IFREMER – 29280 PLOUZANE

e-mail : peter.davies@ifremer.fr

RESUME

Les résines polyester sont utilisées pour la réalisation de bateaux de plaisance. Afin de respecter de nouvelles contraintes environnementales sur la limitation des émissions de styrène, les fournisseurs de résines proposent de nouvelles formulations. Ces dernières présentent notamment de faibles allongements à rupture en traction. Les comportements au vieillissement accéléré en eau de mer de résines non renforcées et de stratifiés ont été évalués pendant une durée de 9 mois à des températures de 20, 40 et 60 °C. Pour être représentatifs des fabrications industrielles, la matrice est partiellement réticulée. L'énergie thermique apportée par l'eau de mer chauffée favorise la poursuite de la réaction de polymérisation ce qui complique l'interprétation des résultats (complément de réticulation et dégradation). Les résines polyester limitant les émissions de styrène et les composites associés présentent des cinétiques de diffusion en eau de mer comparables à celles des polyesters standards, par ailleurs fragiles au départ ces résines le restent après vieillissement.

ABSTRACT

Polyester resins are widely employed for pleasure boat construction. In order to satisfy new environmental legislation on styrene emissions resin suppliers have proposed new formulations. These show lower failure strains under tensile loading. Accelerated aging of resins and their glass reinforced composites has been performed in sea water for 9 months at temperatures of 20, 40 and 60°C. In order to simulate the industrial conditions resins were not completely cured. The heating during aging results in further cure, which complicates the interpretation of results (simultaneous cross-linking and degradation). The low styrene emission resins and their composites show similar diffusion kinetics to standard resins. More brittle initially they remain more brittle after aging.

MOTS CLES : construction navale de plaisance, composite verre/polyester, limitation des émissions de styrène, vieillissement accéléré.

KEYWORDS : nautical construction, boatbuilding, glass/polyester composite, styrene emission, accelerated aging

INTRODUCTION

Les résines polyester sont largement utilisées en construction navale de plaisance pour réaliser des ponts et des coques par moulage au contact. Afin de respecter de nouvelles contraintes environnementales sur la limitation des émissions de COV (Composés Organiques Volatils), les fournisseurs de résines proposent depuis environ dix ans des formulations spécifiques de résines polyester. Ces dernières sont de trois sortes :

- Des résines à faible teneur en styrène. Pour conserver une faible viscosité, la masse moléculaire du pré-polymer polyester est réduite.
- Des résines à faibles émissions de styrène. Des additifs sont introduits ; lors de la transformation, ils vont bloquer les émissions en créant un film en surface.
- Des résines mixtes à la fois faible teneur et faible émissions de styrène.

Les propriétés mécaniques des composites stratifiés verre/polyester dépendent de nombreux facteurs. Si l'orientation des renforts et la teneur en fibres conditionnent le comportement mécanique, la matrice garantit la géométrie du matériau et protège les fibres de renfort de l'environnement marin. L'interface fibre/matrice, paramètre important, assure le transfert de charges entre les fibres. Lors d'une précédente étude, Baley et al (Baley et al, 06) ont montré l'influence des conditions de cuisson (temps, température) sur les propriétés mécaniques de résines polyester non renforcées. Lors de cette étude faisant intervenir des résines commerciales, des différences de propriétés mécaniques significatives ont été relevées entre polyester standard et polyester limitant les émissions de styrène. Ces dernières présentent notamment de faibles allongements à rupture en traction entraînant un endommagement précoce de composites renforcés de mat de verre. Pour des formulations de résines similaires, Perrot et al (Perrot et al, 07) ont par ailleurs étudié les propriétés de stratifiés en délaminage et au choc. En comparaison avec des polyesters standards, il en ressort que les polyesters limitant les émissions de styrène conduisent à :

- une moins bonne résistance à la propagation du délaminage en mode I (stratifiés renforcés de fibres unidirectionnelles),
- des surfaces délaminées plus importantes suite à un choc (stratifiés renforcés par des rovimats).

Ces résultats montrent l'importance du rôle joué par la matrice dans le processus de rupture des stratifiés verre/polyester. La capacité de déformation de la matrice au travers son allongement à rupture est un paramètre capital qui influence l'apparition puis la progression des dommages (endommagements, délaminages) de ce type de matériau. Dans ce texte, nous proposons de compléter l'étude des résines limitant les émissions de styrène en traitant la question de leur durabilité. Les comportements au vieillissement accéléré en eau de mer de résines non renforcées et de stratifiés sont évalués pendant une durée de 9 mois (étude de la cinétique de diffusion et de l'évolution des propriétés mécaniques). Les travaux sont réalisés sur des matériaux composites représentatifs des fabrications industrielles, la matrice est donc partiellement réticulée.

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Matériaux étudiés

Quatre résines commerciales ont été sélectionnées auprès des trois principaux fournisseurs de résines polyester en France : une polyester orthophtalique standard (SO), une polyester orthophtalique DCPD (dicyclopentadiène) à faible teneur en styrène (LS), une polyester orthophtalique à faible teneur et faible émissions de styrène (LES) et une vinylester

(SV). Les résines polyester limitant les émissions de styrène (LS, et LES) sont aujourd'hui couramment utilisées pour la fabrication des bateaux de plaisance. Le tableau 1 regroupe leurs teneurs en styrène données par les fournisseurs et leurs propriétés de traction mesurées lors d'une précédente étude (Baley et al, 06). On remarque le faible allongement à rupture des matrices permettant de limiter les émissions de styrène dans les ateliers. Pour mémoire, l'allongement à rupture des fibres de verre E est de 2,8% en moyenne.

Résine	Teneur en styrène (% massique)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
SO	42	3077 ± 192	49 ± 7	2,1 ± 0,5
LS	35 – 38	3120 ± 188	30 ± 7	1,2 ± 0,4
LES	37 – 39	3295 ± 54	25 ± 3	0,9 ± 0,1
SV	48 – 51	2901 ± 125	60 ± 2	3,2 ± 0,2

Tableau 1 : Propriétés initiales des résines étudiées (Baley et al, 06)

Initial resin properties

Tous les matériaux sont transformés en laboratoire à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) avec 1,5 % en masse de PMEC. Le cycle de cuisson adopté est de 24 heures à température ambiante suivi de 16 heures à 40°C et permet d'obtenir un état de réticulation proche de celui rencontré sur des pièces industrielles (Baley et al, 06). Des plaques de résines pures de 4 mm d'épaisseur sont obtenues par coulée et permettent, une fois réticulées, d'usiner des éprouvettes de traction en forme d'haltère. Les composites sont mis en œuvre par moulage au contact et compactage manuel (rouleau ébulleur). Ils font intervenir deux types de renforts de verre qui présentent un ensimage compatible avec les résines étudiées : des mats de 300 g/m^2 et des taffetas équilibrés de 500 g/m^2 . L'empilement retenu est composé de 7 plis en alternant 4 plis de mat et trois plis de taffetas. Pour les composites, le taux de fibres est déterminé par pyrolyse (1 heures à 650°C) en suivant les recommandations de la norme NF T 57 102. Il est compris entre 20 et 22% en volume.

Conditions de vieillissement

Les résines et composites étudiés sont placés directement après post-cuisson dans des bacs d'eau de mer naturelle qui sont chauffés pour accélérer le phénomène de vieillissement. Afin d'éviter toute contamination avec les produits de la dégradation des éprouvettes, l'eau des bacs est renouvelée en permanence. La durée du vieillissement est de 9 mois. L'évolution des propriétés des résines seules est étudiée pour une température de vieillissement de 40°C , celle des composites à 20, 40 et 60°C . La cinétique d'absorption d'eau des matériaux est déterminée expérimentalement en mesurant leur prise de masse en fonction du temps d'immersion à 40°C . Une balance Sartorius LA 310 S (précision 0,1 mg) est utilisée pour effectuer les pesées. Avant la mesure, les échantillons sont enlevés des bacs et essuyés avec du papier absorbant pour les sécher superficiellement. Au cours du vieillissement, la prise de masse M d'un échantillon à l'instant t , exprimée en pourcent, s'écrit :

$$M = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (1)$$

Essais mécaniques

Le suivi des propriétés mécaniques des résines et des stratifiés est assuré sur une machine de traction *Instron 4302* avec une vitesse de 2 mm/min. Les résines non renforcées sont testées en traction suivant les spécifications de la norme ISO 5276. Pour mesurer les déplacements, un extensomètre *Instron 2620-602* de longueur entre couteaux de 25 mm est utilisé. Les propriétés mécaniques des composites sont mesurées à l'aide d'essais de flexion trois points sur des éprouvettes parallélépipédiques en utilisant les recommandations de la norme NF T 57 105. Notons que les éprouvettes sont testées humides directement après leur retrait des bacs de vieillissement. Un délai de 30 minutes est toutefois observé pour que la température des matériaux descende jusqu'à l'ambiante ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$). En complément, une analyse mécanique dynamique est effectuée sur les résines seules avant et après 9 mois de vieillissement. Ces essais sont réalisés en flexion trois points avec un DMA 2980 de chez *TA Instruments* conformément à la procédure de la norme ISO 6721 (1 Hz, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Une température de transition vitreuse T_g est mesurée, correspondant au changement de pente observé sur les courbes module de conservation (E') en fonction de la température.

RESULTATS ET DISCUSSION

Prise de masse des résines et composites

La figure 1 présente la variation de masse des résines et des stratifiés en fonction du temps d'immersion. Les courbes de diffusion des résines montrent que les trois polyesters ont un comportement similaire et proche d'un comportement Fickien même s'il n'existe pas de véritable plateau de saturation.

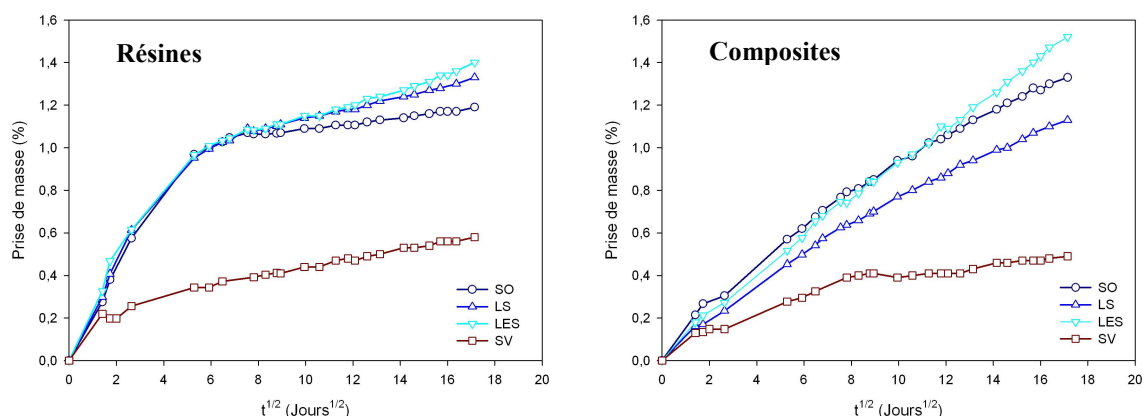


Figure 1 : Courbes de diffusion des résines et des composites à 40°C .
Resins and composites water uptake at 40°C .

La vinylester SV présente en revanche un comportement différent avec une cinétique de diffusion d'eau beaucoup plus lente. Les résines polyester renforcées présentent elles aussi un comportement de diffusion très proche. Renforcée, la résine vinylester s'illustre par une faible proportion d'eau absorbée et une cinétique de diffusion plus lente que les stratifiés polyester. Pour les composites, la prise de masse n'atteint pas de plateau mais continue à croître au cours du vieillissement. Toutefois, les cinétiques de diffusion relevées sont classiques pour ce type de matériau et ont déjà été observées par plusieurs auteurs (Geller et al, 99)(Davies et al, 01). Bien

que de compositions chimiques différentes, les résines polyester limitant les émissions de styrène et les composites associés présentent des cinétiques de diffusion en eau de mer comparables à celles des polyesters standards. Rappelons que les paramètres influençant le vieillissement sont nombreux : état de réticulation de la matrice, les fibres, les interfaces, les défauts et les porosités.

Evolution des propriétés de traction des résines

La figure 2 présente les caractéristiques de traction des résines avant et après 9 mois de vieillissement. Les tendances observées sont proches pour toutes les références : augmentation du module d'élasticité (<16% pour les polyesters et proche de 30% pour la vinylester) et une forte perte d'allongement à rupture (35% pour la référence LES, qui est la plus fragile au départ, et entre 50 et 60% pour les trois autres).

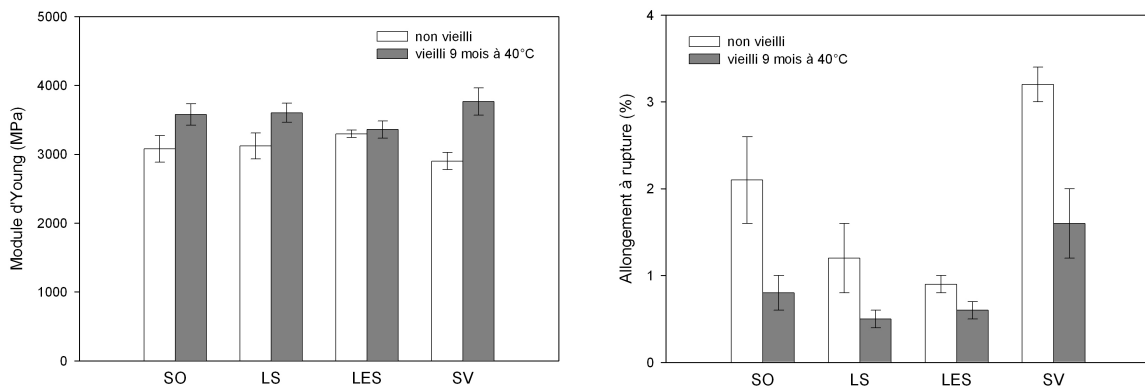


Figure 2 : Evolution du module d'élasticité et de l'allongement à rupture des résines après 9 mois de vieillissement à 40°C.

Influence of 9 months' sea water ageing at 40°C on resin properties: Young's Modulus and ultimate elongation.

La post-cuisson (16h à 40°C) employée lors de la transformation des matériaux ne permet pas d'obtenir une réticulation complète, mais permet d'obtenir des composites équivalents aux pièces industrielles maintenues 3 mois à 20°C (Baley et al. 06). L'énergie thermique apportée par l'eau de mer chauffée à 40°C favorise la poursuite de la réaction de polymérisation tel que le présente les essais réalisés par DMA sur les trois références de résines polyester (Tab. 2).

Référence	E' à 30°C (GPa)	Tg (°C)
SO	3,5	58
LS	3,9	58
LES	3,5	58
S0 vieillie	3,8	73
LS vieillie	4,1	78
LES vieillie	3,6	78

Tableau 2 : Résultats des essais de DMA.

DMA results.

Après 9 mois de vieillissement, des augmentations similaires de la température de transition vitreuse (environ +20°C) et du module de conservation sont observées. La reprise de réticulation des résines dans les bacs de vieillissement participe donc aussi à l'évolution de leurs propriétés mécaniques ce qui complique l'interprétation des résultats. Cependant, la perte d'allongement à rupture observée après vieillissement est très importante et illustre les effets de la dégradation des échantillons. Proportionnellement, les polyesters limitant les émissions de styrène LS et LES ont des pertes d'allongement à rupture un peu plus faibles que la polyester standard SO et la vinylester SV. Mais, fragiles au départ elles le restent après vieillissement.

Evolution des propriétés de flexion des stratifiés

La figure 3 présente l'évolution du module et de la contrainte à rupture apparents de flexion des composites après 9 mois de vieillissement à 20, 40 et 60°C. Le module de flexion évolue peu suite au vieillissement quelque soit la température et la nature de la résine utilisée.

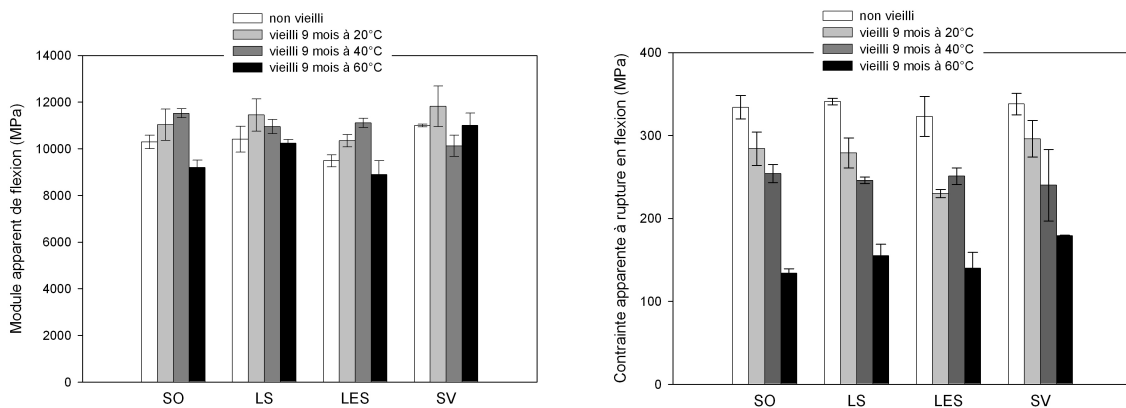


Figure 3 : Influence de 9 mois de vieillissement à 20, 40 et 60°C sur les propriétés de flexion des composites : modules et contraintes à rupture apparents.

Influence of 9 months' sea water ageing at 20, 40 and 60°C on flexural composites properties: Apparent modulus and stress at failure.

Les variations observées, comprises entre -11% et +17%, correspondent aux dispersions relevées habituellement sur ce type de stratifiés (Geller et al, 99). Une légère baisse est toutefois visible pour le vieillissement à 60°C. A l'inverse, des différences notables sont observées pour les contraintes à rupture en fonction de la température de vieillissement. A 20°C, température proche de celle de l'eau de mer en zones tempérées, la contrainte à rupture perd entre 12% et 22% par rapport à sa valeur initiale. A 40°C, la baisse est plus sensible et est comprise entre 25% et 30%. Enfin, le vieillissement à 60°C conduit à une chute de la contrainte à rupture de 47% à 60%. Notons que l'essai de flexion trois points utilisé est très sévère car les faces externes des éprouvettes qui sont les plus dégradées sont celles qui sont le plus sollicitées (déformations maximales à l'extérieur). Finalement, au regard des résultats obtenus, la nature des résines utilisées pour ces essais a peu d'influence sur les propriétés en flexion de stratifiés vieilliss en milieu marin. Les propriétés de flexion sont essentiellement dominées par la proportion de renfort des résines.

Discussion sur les facteurs d'accélération du vieillissement

Avant tout, rappelons que les conditions expérimentales retenues pour étudier le vieillissement en eau de mer des résines renforcées sont très sévères : éprouvettes dépourvues de protection

(gel Coat), champs des éprouvettes au contact de l'eau, température de l'eau. Afin de discuter des conditions de vieillissement accéléré en laboratoire, la figure 4 présente l'évolution de la contrainte à rupture en flexion normalisée (rapport entre la contrainte à rupture à l'instant t et la contrainte à rupture à l'instant $t=0$) du composite SO en fonction du temps et de la température de vieillissement. Des photographies des faces des éprouvettes sont introduites pour visualiser la dégradation au cours du vieillissement.

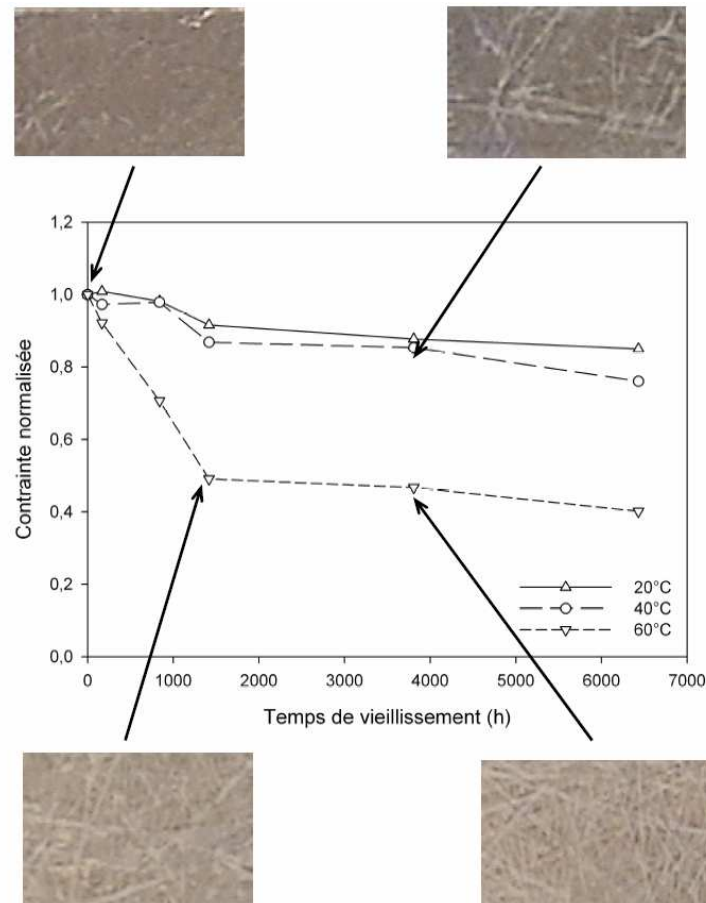


Figure 4 : Composite SO – Evolution de la contrainte à rupture en flexion au cours du vieillissement.

Composite SO – Ultimate flexural stress as a function of ageing time.

Le comportement à 60°C est différent de ceux observés à 20 et 40°C, il ne présente pas d'incubation entre 0 et 1000 heures et la chute de la contrainte de flexion commence dès le début du vieillissement. Pour une immersion à 60°C, la dégradation intervient très rapidement et les observations des faces des éprouvettes montrent une décohésion des plis de mats externes dès 2 mois de vieillissement (1500h). Par ailleurs, 500 heures d'immersion à 60°C conduisent à une perte de contrainte équivalente à celle relevée au terme d'un vieillissement de 9 mois à 20°C. En première approximation, une température de 60°C permet donc d'accélérer la dégradation du stratifié d'un facteur d'environ 15 par rapport à 20°C.

CONCLUSION

En construction navale de plaisance, les résines polyester renforcées de fibres de verre sont les composites les plus utilisés. Pour répondre aux contraintes environnementales sur la limitation des émissions de styrène dans les ateliers de fabrication, des formulations spécifiques de résines polyester existent. Leur durabilité a été étudiée en effectuant des essais de vieillissement accéléré pendant 9 mois en eau de mer naturelle. Le suivi des propriétés des matériaux testés font intervenir : la prise de masse de résines seules et renforcées, l'évolution des propriétés de traction de résines non renforcées et l'évolution des propriétés en flexion trois points de stratifiés. Bien que de compositions chimiques différentes, les résines polyester limitant les émissions de styrène présentent un comportement très proche de celui des polyesters orthophtaliques standards vis-à-vis du vieillissement (prise de masse similaire, évolution de propriétés mécaniques). Toutefois, fragiles au départ ces résines le restent après vieillissement. Par ailleurs, les matériaux testés étant dans un état de sous-réticulation proche de celui observé sur des pièces industrielles, les conditions de vieillissement accéléré (température) contribuent à une reprise de réticulation. L'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques de ce type de matériaux non stabilisés est donc complexe (reprise de réticulation et dégradation). Notons enfin que les mécanismes de dégradation des composites verre/polyester font intervenir de nombreux paramètres : nature et état de réticulation de la matrice, propriétés des interfaces, taux de renfort, présence de défauts et de porosités. Les conditions de vieillissement accéléré étant particulièrement sévères en laboratoire, il est difficile d'établir à partir des résultats obtenus des relations d'équivalence temps/température pour prédire le vieillissement de structures réelles.

BIBLIOGRAPHIE

- Baley C., Perrot Y., Davies P., Bormaud A. et Grohens Y., 2006. "Mechanical properties of composites based on low styrene emission polyester resins for marine application", *Applied Composite Materials*, v. 13, pp 1-22.
- Perrot Y., Baley C., Grohens Y. et Davies P., 2007. "Damage resistance of composites based on glass fibre reinforced low styrene emissions resins for marine applications", *Applied Composite Materials*, v. 14, pp 67-87.
- Geller E.P. et Turley D.M., 1999. "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications", *Composites Part A*, v. 30, pp 1259-1265.
- Davies P., Mazéas F. et Casari P., 2001. "Sea water ageing of glass reinforced composites : shear behaviour and damage modelling", *Journal of Composite Materials*, v. 35, pp 1343-1372.