

Thèse en cotutelle entre

UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE
Ecole doctorale Sciences et Ingénierie

&

UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR
Faculté des Sciences de Tunis
Ecole Doctorale Mathématiques, Informatique
Sciences et Technologies de la Matière

Présentée en vue de l'obtention du titre de:

Docteur de l'Université de Cergy-Pontoise : Spécialité Génie Civil
Docteur de l'Université de Tunis El Manar : Spécialité Chimie

Comportement Rhéologique, Ouvrabilité et Durabilité des Mortiers à Base de Résine Epoxyde

par

Amal Bourguiba

Soutenue le 05 Novembre 2016, devant le jury composé de :

Mme. Françoise Feugeas	Professeur des Universités, INSA Strasbourg	Rapporteur
Mr. Ridha Ben Cheikh	Professeur, ENIT	Rapporteur
Mr. Abdelhafid KHELIDJ	Professeur des Universités, Univ Nantes	Examineur
Mr. Ismail Khattech	Professeur, FST	Examineur
Mme. Elhem Ghorbel	Professeur des Universités, UCP	Directrice de thèse
Mme. Wadia Dhaoui	Maître de conférences, FST	Directrice de thèse

Résumé

Cette étude concerne le comportement de mortiers constitués par une matrice résineuse à base d'époxyde désignés dans ce qui suit par *mortier de résine*, *MR*.

Des études antérieures ont montré que l'ouvrabilité des *MR* élaborés avec un taux de polymère en masse $m_p \leq 12\%$, afin de baisser leur coût considéré élevé par comparaison à celui des mortiers hydrauliques *MH*, est médiocre et constitue un frein majeur au développement de ces matériaux dans le domaine de la préfabrication et de la réparation.

Un moyen de favoriser le développement des *MR* consiste, donc, à faciliter leur mise en œuvre. Or le fait de diminuer le taux de polymère afin de diminuer le coût rend la mise en œuvre du mortier encore plus difficile. Par ailleurs l'utilisation de sable recyclé « *SR* » en substitution au sable naturel « *SN* » pour répondre à des exigences environnementales en matière d'épuisement de ressources naturelles exacerbe cette difficulté.

L'objectif de cette thèse est, donc, de trouver un diluant à incorporer dans les formulations des *MR*, destinées soit à la préfabrication (2 formulations avec des taux massique de liant à base d'époxyde $m_p = 9\%$ et 12%) ou à la réparation ($m_p = 20\%$). Le but ultime consiste à améliorer leur ouvrabilité tout en assurant leurs propriétés mécaniques et leur durabilité vis-à-vis de la diffusion des ions chlorures. Une comparaison systématique avec des mortiers hydrauliques, *MH*, est réalisée.

Différents diluants ont été sélectionnés. Leur influence sur le point de gel, sur le temps de réticulation et sur les propriétés mécaniques et physiques des époxydes a fait l'objet d'une étude détaillée. Il en ressort que l'octanoate de méthyle permet de diminuer la viscosité de la résine époxyde sans affecter le point de gel et les cinétiques de durcissement de façon significative. Cependant, il joue un rôle de plastifiant à l'origine de l'augmentation de la ductilité et de la diminution des résistances et des rigidités des époxydes à l'état réticulé. Le taux optimal de diluant (d) à incorporer dans la formulation des mortiers de résine a été estimé à 5% .

L'incorporation du diluant, avec $d = 5\%$, dans les *MR* a amélioré leur ouvrabilité, modifié leur microstructure et leurs propriétés de transfert mais a généré une baisse des résistances mécaniques. En effet une baisse de 31% est observée pour *MR-SN* formulé avec $m_p = 20\%$. La substitution du *SN* par le *SR* dans les mortiers de réparation (*MR* avec $m_p = 20\%$) engendre, également, une diminution des propriétés mécaniques et une modification des propriétés rhéologiques. Toutefois, ces résistances mécaniques demeurent nettement plus élevées que celles des mortiers hydrauliques à sable naturel (*MH-SN*) et recyclé (*MH-SR*). En compression, le mortier *MR-SR* fabriqué avec $m_p = 20\%$ présente une résistance supérieure de 44% par rapport à celle du *MH-SN* et de 53% par rapport à celle du *MH-SR*.

La résistance des mortiers à la diffusion des ions chlorures a été appréhendée par un essai de migration en régime transitoire (Non Steady State Migration) et le coefficient de diffusion apparent D_{nssm} a été calculé pour 10 formulations de mortiers : 1 *MH-SR*, 1 *MH-SN*, 2 *MR-SR* et 6 *MR-SN*. Il en ressort que les bétons de résine ont une résistance à la diffusion des ions chlorures nettement plus élevée que celle des mortiers hydrauliques. Les coefficients D_{nssm} des mortiers *MH-SN* et *MH-SR* sont respectivement 100 et 200 fois plus élevés que celui du *MR-SN* ($m_p = 20\%$).

Le mortier *MR-SN* destiné à la réparation (avec $m_p = 20\%$ et $d = 5\%$) est caractérisé par une très bonne ouvrabilité et des résistances mécaniques et à la diffusion des ions chlorures les plus élevées. On montre que son adhérence à un support constitué d'un *MH-SN* dépend de l'état de surface du support (lisse sec, lisse saturé, rugueux sec et rugueux saturé). Le mortier de réparation n'adhère pas aux supports à surface saturée en eau alors qu'une bonne adhérence est observée pour les surfaces sèches. Cette adhérence est meilleure lorsque la surface est lisse.

Abstract

This study concerns the behavior of mortars constituted by epoxy-based resinous matrix and sand designated in what follows by resin mortar, *RM*.

Previous studies have shown that the workability of *RM* made with a polymer rate by weight $m_p \leq 12\%$ in order to reduce their cost which is considered high compared to that of hydraulic mortars *HM*, is poor and is a major obstacle to the development of these materials in the area of prefabrication and repair. However decreasing the polymer content to reduce the cost makes the mortar implementation even more difficult. Furthermore the use of recycled sand «*RS*» to substitute natural sand «*NS*» to answer environmental requirements regarding natural resource depletion exacerbates this difficulty.

The objective of this work is, therefore, to find a thinner to incorporate into *RM* formulations, intended either to prefabrication (2 formulations with mass rate of epoxy based binder $m_p = 9\%$ and 12%) or repair ($m_p = 20\%$). The ultimate goal is to improve their workability while maintaining their mechanical properties and their sustainability to chloride ion diffusion. A systematic comparison with hydraulic mortars, *HM*, is performed.

Various thinners were selected. Their influence on the gel point, on the time of crosslinking and mechanical and physical properties of the epoxy resin has been the subject of detailed study. It shows that methyl octanoate reduces the viscosity of the epoxy resin without affecting significantly the gel point and curing kinetics. However, it acts as a plasticizer which represents the origin of the increased ductility and reduced resistance and rigidity of the epoxy resin in the cured state. The optimal rate of the thinner (d) to be incorporated in the formulation of resin mortar was estimated at 5% .

The incorporation of thinner, with $d = 5\%$ in the *RM* improved their workability, changed their microstructure and their transfer properties but generated lower mechanical strength. Indeed a decrease of 31% was observed for *RM-NS* formulated with $m_p = 20\%$. The substitution of *NS* by the *RS* in repair mortars (*RM* with $m_p = 20\%$), leads also, to the decrease of mechanical properties and the modification of rheological ones. However, these strengths remain significantly higher than those of hydraulic natural sand (*HM-NS*) and recycled (*HM-RS*) mortars. In compression, the *RM-RS* mortar manufactured with $m_p = 20\%$ has a higher resistance by 44% compared to the *HM-NS* and 53% compared to that of *HM-RS*.

The resistance of mortars to chloride ions diffusion was apprehended by non Steady state migration test and apparent diffusion coefficient D_{nssm} was calculated for 10 mortar formulations: 1 *HM-RS*, 1 *HM-NS*, 2 *RM-RS* and 6 *RM-NS*. It follows that the resin concrete has a resistance to chloride ions diffusion considerably higher than that of hydraulic mortars. The D_{nssm} coefficients of *HM-NS* and *HM-RS* mortars are respectively 100 and 200 times higher than that of *RM-NS* ($m_p = 20\%$).

The *RM-NS* mortar intended for repair (with $m_p = 20\%$ and $d = 5\%$) is characterized by very good workability and the highest mechanical strength and resistance to chloride ions diffusion. We show that adhesion to a support consisting of a *HM-NS* depends on the surface condition of the support (smooth dry, smooth saturated, rough dry and rough saturated). The repair mortar does not adhere to the surface saturated on water while a good adhesion was observed for dry surfaces. This adhesion is better when the surface is smooth.

A ma chère mère Noura,

Pour son dévouement et pour tous les sacrifices et les efforts qu'elle n'a jamais cessé de m'apporter

A mon père Néji,

En signe de reconnaissance et de respect, pour son soutien et sa bien vaillance

A mon frère Amine et ma sœur Inès

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma cordiale affection et ma profonde gratitude

Remerciements

Le présent travail a été réalisé en cotutelle entre la Faculté des Sciences de Tunis et l'Université de Cergy Pontoise dont la campagne expérimentale a été effectuée au sein du Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC) de l'Université de Cergy Pontoise.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les membres du jury, principalement Monsieur Ismail KHATTECH qui a accepté d'en être le président. Mes remerciements s'adressent également à Madame Françoise FEUGEAS et Monsieur Ridha BEN CHEIKH pour leurs rapports très complets et précieux de mon manuscrit. Enfin je souhaite remercier Monsieur Abdelhafid KHELIDJ pour son travail d'examineur et ses remarques pertinentes.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Elhem GHORBEL, ma directrice de thèse à l'Université de Cergy Pontoise, pour la grande sollicitude avec laquelle elle a dirigé cette thèse et pour les conseils qu'elle m'a toujours prodigués, je dois beaucoup à son encadrement précieux. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie également Madame Wadia DHAOUI, ma directrice de thèse à la Faculté des Sciences de Tunis, pour avoir dirigé ce travail et pour l'intérêt qu'elle y a porté. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier très chaleureusement Lilian CRISTOFOL, Annelise COUSTURE, Noémie CHAUMONT, Valérie MIGNOT et Pascal MANCEAU pour leur grande disponibilité, leurs conseils et leur aide très précieuse.

Je souhaite également remercier tous les membres de l'Unité de Chimie Minérale et Appliquée de la Faculté des Sciences de Tunis.

Je ne saurais oublier mes chers co-doctorants : Nonna, Cléo, Charlotte, Mariem, Niry, Minh-Duc Olivier, Florent, Arthur, Tahar et spécialement Safiullah !

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	5
1. Les différents constituants d'un système thermodurcissable à base d'une résine époxyde.....	6
1. 1 Les résines époxydes	6
1. 2 Les durcisseurs.....	8
1. 3 Les diluants	9
2. Etude cinétique de la réticulation	11
2. 1 Mécanisme réactionnel de la réticulation du système époxy-amine.....	11
2. 2 Analyse cinétique	13
2. 2. 1 Cinétique chimique	13
2. 2. 2 Effet de la diffusion	15
2. 3 Techniques de suivi de la cinétique de la réaction de réticulation	16
3. Comportement rhéologique du mélange époxy-amine.....	18
3. 1 La gélification.....	18
3. 2 La vitrification	19
3. 3 Le diagramme TTT (Température-Temps-Transformation).....	20
4. Bétons et mortiers polymère	22
4. 1 Généralités - Définitions	22
4. 2 Les différents types de bétons polymère	23
4. 2. 1 Le béton imprégné de résine : polymer impregnated concrete (PIC).....	23
4. 2. 2 Le béton modifié par adjonction de polymère : polymer modified concrete (PMC)	24
4. 2. 3 Bétons à matrice organique «BMO» : polymer Concrete (PC).....	27
4. 3 Ouvrabilité, comportement mécanique et durabilité des Mortiers/Bétons polymère	31
4. 3. 1 Ouvrabilité.....	31
4. 3. 2 Comportement mécanique	35
4. 3. 3 Durabilité.....	41
5. Conclusion	45
Chapitre II : Techniques expérimentales	47
1. Essais physico-chimiques.....	48
1. 1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	48
1. 1. 1 Principe de l'analyse.....	48
1. 1. 2 Protocole d'analyse	49
1. 2 Analyse mécanique dynamique (DMA)	50
1. 2. 1 Principe de l'analyse.....	50
1. 2. 2 Protocole d'analyse	50
1. 3 Spectroscopie Infrarouge en mode ATR	51
1. 4 Mesure de la porosité accessible à l'eau	53
1. 5 Mesure de la masse volumique	54
1. 6 Microscopie électronique à balayage.....	56
1. 7 Mesure de la résistivité électrique	57
2. Essais rhéologiques	59
2. 1 Détermination du point de gel et de la viscosité.....	59

2. 1. 1 Principe.....	59
2. 1. 2 Protocole d'analyse.....	61
2. 2 Ouvrabilité des mortiers de résine.....	62
3. Essais mécaniques.....	63
3. 1 Essai de traction.....	63
3. 2 Essais de flexion 3 points et de compression.....	64
3. 3 Test d'adhérence.....	66
4. Essai de durabilité : diffusion des ions chlorures en régime non stationnaire.....	68

Chapitre III : Influence du sable recyclé sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des mortiers de résine époxyde et comparaison avec les mortiers hydrauliques 71

1. Caractérisation du liant polymérique par spectroscopie IR, par rhéologie et par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	72
1. 1 Matériaux utilisés.....	72
1. 2 Caractérisation du liant polymérique par spectroscopie infrarouge.....	72
1. 3 Etude des propriétés rhéologiques : détermination du point de gel et mesure de la viscosité.....	77
1. 4 Etude de la réticulation du liant polymérique (système époxy-amine) par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en mode isotherme.....	81
2. Propriétés physico-chimiques et mécaniques du système époxy-amine à l'état durci.....	86
3. Formulation des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques : influence de la substitution du sable normalisé par le sable recyclé.....	87
3. 1 Matériaux utilisés.....	87
3. 2 Mode de préparation des mortiers résineux.....	89
3. 3 Formulation des mortiers de résine.....	91
3. 4 Formulation des mortiers hydrauliques.....	93
4. Caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques.....	94
4.1 Porosité accessible à l'eau.....	94
4. 2 Masse volumique.....	95
4. 3 Résistance à la flexion 3 points et à la compression.....	97
4. 3. 1 Résistance à la flexion 3 points.....	97
4. 3. 2 Résistance à la compression.....	101
4. Conclusion.....	104

Chapitre IV : Effet du diluant sur les propriétés des mortiers de résine à l'état frais et à l'état durci106

1. Effet de l'incorporation d'un diluant sur les propriétés du système époxy-amine : choix du diluant.....	107
1. 1 Evolution du point de gel et de la viscosité en fonction du type du diluant.....	107
1. 2 Etude de l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté.....	112
1. 3 Réactivité de l'octanoate de méthyle avec les constituants du système époxy-amine : Analyse par spectroscopie infrarouge.....	114
1. 4 Effet de l'octanoate de méthyle sur la réticulation du système époxy-amine.....	116
1. 4. 1 Suivi de la réticulation du système époxy-amine par calorimétrie différentielle à balayage en mode isotherme.....	116

1. 4. 2 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'ocatnoate de méthyle ajouté.....	119
1. 5 Caractérisation mécanique des différents systèmes époxy-amine à l'état durci.....	121
1. 5. 1 Analyse dynamique mécanique (DMA).....	121
1. 5. 2 Essai de traction directe.....	124
2. Effet de l'incorporation du diluant optimal sur les propriétés des mortiers : choix du taux optimal	126
2. 1 Comportement rhéologique des mortiers à l'état frais : évolution de l'ouvrabilité en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté.....	128
2. 2 Evolution des caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers de résine en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté.....	129
2. 2. 1 Porosité accessible à l'eau.....	129
2. 2. 2 Masse volumique	130
2. 2. 3 Résistance à la flexion 3 points	131
2. 2. 4 Résistance à la compression.....	137
3. Conclusion	141
Chapitre V: Durabilité des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques à la diffusion des ions chlorures	143
1. Mécanismes de transfert des chlorures.....	144
1. 2 La diffusion moléculaire	144
1. 3 La diffusion ionique	145
1. 3. 1. Potentiel chimique	145
1. 3. 2. Relation de Nersnt-Planck.....	145
2. Fixation des ions chlorures par la matrice cimentaire.....	146
3. Résistance des mortiers résineux et hydrauliques à la diffusion des ions chlorures.....	147
3. 1 Détermination du coefficient de diffusion des ions chlorures des mortiers résineux et hydrauliques	147
3. 2 Relation structure poreuse/diffusion des ions chlorures	150
3. 2. 1 Porosité accessible à l'eau.....	150
3. 2. 2 Observations au microscope électronique à balayage (MEB).....	152
3. 2. 3 Résistivité électrique	157
4. Adhérence mortier résineux/mortier hydraulique	160
5. Conclusion	162
Conclusion générale et perspectives.....	164
Bibliographie.....	168

Liste des figures

Figure I. 1: Quelques exemples de pré-polymères époxydes	7
Figure I. 2 : Réaction du bisphénol A avec l'épichlorhydrine	7
Figure I. 3 : Structure chimique du DDM et du DDS.....	8
Figure I. 4 : Mécanisme réactionnel de la réticulation du système époxy-amine	13
Figure I. 5: Diagramme théorique temps-température-transformation (TTT) [57].	21
Figure I. 6: Schéma du modèle simplifié expliquant la formation d'une matrice mixte polymère/ciment [85]	27
Figure I. 7 : Comparaison des affaissements des différents bétons [97]	34
Figure I. 8 : Courbes contrainte-flèche des mortiers à base de résine époxyde obtenus par essai de flexion après différentes températures de conservation [108].....	40
Figure I. 9 : La résistance à la compression et le pourcentage de la perte en résistance (entre parenthèses) du béton polymère après 1 mois d'immersion dans diverses solutions corrosives [116]	42
Figure I. 10 : Mesures de la résistance en compression du béton polymère à différentes durée d'immersion dans l'eau [116].....	43
Figure I. 11: La perte en résistance à la flexion (%) en fonction de la durée d'immersion dans les différentes solutions [117]	43
Figure II. 1 : Calorimètre NETZSCH DSC, STA 449 F1	48
Figure II. 2 : TA instruments DSC Q100	49
Figure II. 3 : DMA Q800	50
Figure II. 4 : Schéma de principe de la réflexion totale atténuée	52
Figure II. 5 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	53
Figure II. 6: Système de saturation sous vide.....	53
Figure II. 7: Pesée hydrostatique.....	54
Figure II. 8 : Mesure de la masse volumique, de la porosité et de l'absorption WA_{24} du sable.....	55
Figure II. 9 : Microscope Electronique à Balayage LEICA S430i.....	57
Figure II. 10 : Dispositif expérimental de la résistivité électrique	58
Figure II. 11 : HAAKE RheoWin RT 20 (géométrie plan-plan).....	62
Figure II. 12: Mesure de l'affaissement : dispositif expérimental et dimensions du mini cône	63
Figure II. 13 : Essai de traction (INSTRON 5567).....	64
Figure II. 14 : Eprouvette de traction	64
Figure II. 15 : Essais de flexion 3 points et de compression	65
Figure II. 16 : Eprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$	66
Figure II. 17 : Test d'adhérence par flexion 3 points.....	68
Figure II. 18 : Eprouvettes cylindriques utilisées pour l'essai de diffusion des ions chlorures	68
Figure II. 19 : Dispositif expérimental de la diffusion des ions chlorure	69
Figure II. 20: Mortier hydraulique normalisé aspergé par du nitrate d'argent après la migration des ions chlorures dans l'échantillon.....	70

Figure III. 1 : Spectre infrarouge de la résine	73
Figure III. 2 : Spectre infrarouge du durcisseur	75
Figure III. 3: Les spectres infrarouges superposés du durcisseur, de l'alcool benzylique et de la triéthylènetétramine	77
Figure III. 4 : Evolution du module visqueux G'' et du module élastique G' en fonction du temps de réaction	80
Figure III. 5 : Evolution de la viscosité en fonction du temps de réaction	80
Figure III. 6 : Enthalpies résiduelles de réticulation du système époxy-amine: pré-polymère + durcisseur	82
Figure III. 7 : Evolution de l'enthalpie résiduelle de réticulation en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C.....	83
Figure III. 8 : Evolution du degré de conversion en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C.....	84
Figure III. 9 : Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C.....	85
Figure III. 10 : Evolution du module de conservation (E') et $\tan \delta$ en fonction de la température	86
Figure III. 11 : Courbe contrainte-déformation du système époxy-amine pour la vitesse de traverse égale à 10 mm/min	87
Figure III. 12: Charges minérales utilisées pour la fabrication des mortiers résineux	87
Figure III. 13 : Analyse granulométrique des sables utilisés.....	88
Figure III. 14 : Les différentes étapes de fabrication des mortiers de résine	90
Figure III. 15 : Evolution de l'affaissement en fonction du pourcentage du polymère et du type de sable	91
Figure III. 16 : Sable recyclé + mp= 9%	92
Figure III. 17 : Analyse granulométrique des sables recyclés.....	92
Figure III. 18: Evolution de la porosité en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable	95
Figure III. 19 : Evolution de la masse volumique en fonction du type de liant, de la fraction massique du polymère et du type de sable.....	96
Figure III. 20: Evolution de la masse volumique en fonction de la fraction massique du polymère et du type de sable : valeurs théoriques et expérimentales	97
Figure III. 21 : Courbes contrainte-déformation des différentes formulations étudiées après 18 heures de durcissement	98
Figure III. 22: Evolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable	99
Figure III. 23 : Courbes contrainte-flèche des différents mortiers résineux à 7jours	100
Figure III. 24 : Variation de la résistance à la flexion en fonction de la porosité	100
Figure III. 25 : Courbes contrainte-déformation des différentes formulations étudiées après 18 heures de durcissement	101
Figure III. 26 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable	102
Figure III. 27 : Courbes contrainte-déformation des différents mortiers résineux à 7 jours	103
Figure III. 28: Variation de la résistance à la compression en fonction de la porosité.....	104

Figure IV. 1 : Evolution du point de gel en fonction de la nature du diluant ajouté à 5 wt.% par la méthode du point d'inflexion de la courbe de viscosité complexe	109
Figure IV. 2: Evolution du point de gel en fonction de la nature du diluant ajouté à 5 wt.% par la méthode d'intersection des courbes G' et G''	110
Figure IV. 3 : Evolution de la viscosité en fonction de la nature du diluant ajouté.....	112
Figure IV. 4: Evolution du point de gel en fonction du pourcentage de l'octanoate de méthyle.....	113
Figure IV. 5: Evolution de la viscosité au cours du temps en fonction du pourcentage de l'octanoate de méthyle ajouté	113
Figure IV. 6 :Spectre infrarouge de l'octanoate de méthyle	115
Figure IV. 7: Spectres IR superposés des systèmes époxy-amine réticulés avec 0 w.%, 2 w.%, 5 wt.%, 7 wt.% et 9 wt.% d'octanoate de méthyle	116
Figure IV. 8: Evolution de l'enthalpie résiduelle de réticulation en fonction de la durée de l'isotherme à 30°C.....	117
Figure IV. 9: Evolution du degré de conversion en fonction de la durée de l'isotherme à 30°C	118
Figure IV. 10: Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la durée de l'isotherme à 30°C	119
Figure IV. 11: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle	120
Figure IV. 12 : Evolution du module de conservation (E') et $\tan \delta$ en fonction de la température pour les résines réticulées sans et avec 7% d'octanoate de méthyle	122
Figure IV. 13: Evolution de la densité de réticulation en fonction du pourcentage d'ajout de l'octanoate de méthyle	123
Figure IV. 14: Courbes contrainte-déformation en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle pour la vitesse de traverse égale à 10 mm/min.....	125
Figure IV. 15: Courbes de contrainte-déformation en fonction de la vitesse de traverse de la résine réticulée en présence de 7 wt.% d'octanoate de méthyle.....	126
Figure IV. 16: Evolution de l'affaissement en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et du pourcentage d'octanoate de méthyle	129
Figure IV. 17: Variation de la porosité en fonction du pourcentage de polymère, du pourcentage d'octanoate de méthyle et du type de sable	130
Figure IV. 18: Evolution de la masse volumique en fonction du pourcentage de polymère, du pourcentage d'octanoate de méthyle et du type de sable	131
Figure IV. 19 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 18 heures des mortiers a) $m_p = 9\%$, SN et b) $m_p = 12\%$, SN pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle	132
Figure IV. 20 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 18 heures des mortiers a) $m_p = 20\%$, SN et b) $m_p = 20\%$, SR pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle	132
Figure IV. 21 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers $m_p=9\%$, SN et $m_p=12\%$, SN	133
Figure IV. 22 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers $m_p=20\%$, SN et $m_p=20\%$, SR.....	134
Figure IV. 23 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 7 jours des mortiers a) $m_p = 9\%$, SN et b) $m_p = 12\%$, SN pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle.....	135
Figure IV. 24 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 7 jours des mortiers a) $m_p = 20\%$, SN et b) $m_p = 20\%$, SR pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle	135
Figure IV. 25 : Images MEB des mortiers de résine à 28 jours.....	136

Figure IV. 26 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers mp=9%, SN et mp=12%, SN	138
Figure IV. 27 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers mp=20%, SN et mp=20%, SR.....	139
Figure IV. 28 : Courbes contrainte-déformation en compression à 7 jours des mortiers a) mp = 9%, SN et b) mp = 12%, SN pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle	140
Figure IV. 29 : Courbes contrainte-déformation en compression à 7 jours des mortiers a) mp = 20%, SN et b) mp = 20%, SR pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle	140
Figure IV. 30 : Evolution de la déformation au pic en fonction du pourcentage d'ajout de l'octanoate de méthyle pour les mortiers résineux à sable normalisé	141
Figure V. 1 : Evolution du coefficient de diffusion et de la profondeur de diffusion des ions chlorures en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et de la contenance en diluant	149
Figure V. 2 : Evolution du coefficient de diffusion et de la profondeur de diffusion des ions chlorures en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et de la contenance en diluant	150
Figure V. 3 : Evolution du coefficient de diffusion des ions chlorures en fonction de la porosité.....	151
Figure V. 4 : Images MEB de fractures fraîches de mortier hydraulique normalisé (MHN) et mortier hydraulique à sable recyclé (MHR).....	152
Figure V. 5 : Images MEB des mortiers de résine étudiés	153
Figure V. 6 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=9%, SN sans et avec 5% d'octanoate de méthyle.....	155
Figure V. 7 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=12%, SN sans et avec 5% d'octanoate de méthyle.....	155
Figure V. 8 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=20%, SN sans et avec 5% d'octanoate de méthyle.....	156
Figure V. 9 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=20%, SR sans et avec 5% d'octanoate de méthyle.....	156
Figure V. 10 : Distribution des tailles des pores des mortiers hydrauliques normalisé et recyclé	157
Figure V. 11 : Evolution de la résistivité électrique en fonction du pourcentage de polymère, du taux d'octanoate de méthyle et du type de sable	158
Figure V. 12 : La corrélation entre la résistivité électrique et l'inverse du coefficient de diffusion des ions chlorures dans les mortiers résineux.....	159
Figure V. 13 : Adhérence du mortier de réparation au mortier support et modes de rupture en fonction de l'état de surface	161
Figure V. 14 : Exemples des types de ruptures obtenues	162

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Propriétés physiques, mécaniques et durabilité d'un PIC [66].....	24
Tableau I. 2 : Propriétés types des bétons de résine courants et du béton de ciment Portland [91] ..	29
Tableau I. 3 : Caractéristiques générales et applications des bétons polymère [91].....	30
Tableau I. 4 : Les différentes compositions étudiées par Muthukumar et al. [96]	32
Tableau I. 5: Taille des grains des granulats [97].....	33
Tableau I. 6 : Les dosages en pourcentage massique des différents bétons étudiés [97]	34
Tableau I. 7 : Compositions étudiées [100].....	35
Tableau I. 8 : Résistances mécaniques des formulations étudiées [100].....	36
Tableau II. 1 : Les différentes classes de consistance.....	62
Tableau III. 1: Caractéristique de l'Eponal 371.....	72
Tableau III. 2 : Attribution des principales bandes infrarouges de la résine	74
Tableau III. 3 : Attribution des principales bandes infrarouges du durcisseur.....	76
Tableau III. 4 : Caractéristiques physiques des charges minérales utilisées	88
Tableau III. 5 : Composition minéralogique et principales caractéristiques du ciment utilisé	89
Tableau III. 6 : Abréviations utilisées pour citer les différents constituants du ciment.....	89
Tableau III. 7 : Absorptions d'eau et porosités des différents types de sable	92
Tableau III. 8 : Les dosages des différentes formulations en Kg pour 1m ³ de mortier de résine.....	93
Tableau III. 9: Dosage pour la fabrication de 1m ³ de mortiers hydrauliques	94
Tableau IV. 1 : Les formules semi- développées des différents diluants utilisés	107
Tableau IV. 2: Points de gel obtenus par l'intersection des courbes de G' et G'' et par le point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe	108
Tableau IV. 3: Caractéristiques de l'octanoate de méthyle.	111
Tableau IV. 4: Attribution des principales bandes infrarouges de l'octanoate de méthyle [160]	115
Tableau IV. 5: Evolution du module E' en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle	123
Tableau IV. 6: Température de transition vitreuse	124
Tableau IV. 7: Les dosages des différentes formulations en Kg pour 1m ³ de mortier de résine	127

Liste des Symboles

Symbole	Grandeur
$[E]$	Concentration des groupements époxydes
$[E]_0$	Concentration initiale des groupements époxydes
$[OH_{réaction}]$	Concentration des groupements hydroxyles formés au cours de la réaction
$[A_1]$	Concentration des groupements amines primaires
$[A_2]$	Concentration des groupements amines secondaires
$[Cata]$	Concentration du catalyseur
K_1^0, K_2^0	constantes cinétiques de la réaction non catalytique des groupements amines primaires et secondaires
K_1^1, K_2^1	constantes cinétiques de la réaction catalytique des groupements amines primaires et secondaires
K_1^2, K_2^2	constantes cinétiques de la réaction auto-catalytique des groupements amines primaires et secondaires
α	Taux de conversion
ΔH_{tot}	Enthalpie totale de la réaction de réticulation
ΔH_{res}	Enthalpie résiduelle
ΔH_t	Enthalpie de réticulation en mode isotherme après une durée t
γ^*	Déformation de cisaillement
τ^*	Contrainte de cisaillement
G^*	Module de cisaillement complexe
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
$\tan \delta$	Tangente de l'angle de perte
η^*	viscosité dynamique complexe
T_g	Température de transition vitreuse
T_{g0}	Température de transition vitreuse du mélange initial
${}_{gel}T_g$	Température de transition vitreuse au point de gel
$T_{g\infty}$	Température de transition vitreuse d'un système réticulé à 100%
T_c	Température de réticulation isotherme
n	Porosité accessible à l'eau

WA_{24}	Absorption d'eau à 24h
F_f	Charge à la rupture en flexion
σ_f	Contrainte à la rupture en flexion
F_c	Charge à la rupture en compression
σ_c	Contrainte à la rupture en compression
X_d	Distance de la migration des ions chlorures dans l'échantillon
D_{nssm}	Coefficient de migration en mode non stationnaire « non-steady-state migration »
τ_0	Seuil d'écoulement
i	Constituant moléculaire ou ionique
μ_i	Potentiel chimique
μ_{ieq}	Potentiel chimique d'équilibre
C_i	Concentration
a_i	Activité
γ_i	Coefficient d'activité

Liste des abréviations

DGEBA	Diglycidyléther de bisphénol A
mp	Pourcentage massique du polymère
SN	Sable normalisé
SR	Sable recyclé
d	Pourcentage massique du diluant
mp = 9 %, SN	Mortier fabriqué avec 9% de polymère et du sable normalisé
mp = 12 %, SN	Mortier fabriqué avec 12% de polymère et du sable normalisé
mp = 20 %, SN	Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable normalisé
mp = 20 %, SR	Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable recyclé
MHN	Mortier hydraulique à sable normalisé
MHR	Mortier hydraulique à sable recyclé
mp = 9%, SN, d=x%	Mortier fabriqué avec 9% de polymère, du sable normalisé et x% d'octanoate de méthyle
mp = 12%, SN, d=x%	Mortier fabriqué avec 12% de polymère et du sable normalisé et x% d'octanoate de méthyle
mp = 20%, SN, d=x%	Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable normalisé et x% d'octanoate de méthyle
mp = 20%, SR, d=x%	Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable recyclé et x% d'octanoate de méthyle

Introduction générale

En matière de matériaux de construction, la tendance depuis une vingtaine d'années est au remplacement progressif des matériaux classiques par ce qu'on appelle les composites à matrice polymère [1]. Ils sont utilisés dans la construction comme matériaux d'enveloppe et matériaux structuraux (ossature) chargés de supporter les efforts pour la tenue du bâtiment et son exploitation. Ces matériaux élargissent donc considérablement la capacité de répondre aux nouvelles exigences des consommateurs. Parmi ces composites, le béton de résine commence à bénéficier d'une part plus importante du marché de bâtiment [2]. Il est constitué d'une charge minérale (granulat) et d'un liant de polymère, parfois thermoplastique mais généralement thermodurcissable. Lorsque la charge est constituée de sable, le composite obtenu est appelé mortier de résine.

Les bétons de résine, comparés au béton de ciment Portland, possèdent de meilleures propriétés : une plus grande résistance mécanique au fluage et à la compression, une bonne adhérence aux autres matériaux, une résistance élevée aux attaques chimiques, une faible absorption d'eau et une plus grande stabilité aux cycles gel-dégel [2].

En raison de ces propriétés, le béton polymère représente un matériau durable qui améliore la tenue des structures du génie civil face aux agressions environnementales.

En effet, dans la plupart des ouvrages en béton armé, en particulier les structures marines, la corrosion des armatures est considérée comme la dégradation la plus fréquente de ces structures en bétons. Cette pathologie résulte de l'agressivité de l'environnement mais aussi des défauts de conception et de mise en œuvre. Beaucoup d'entre eux nécessitent des travaux de maintenance et de réparation vue leur état de dégradation. Il existe de nombreuses méthodes de réparation pour ces ouvrages, parmi lesquelles figure la réparation par mortiers de résine. Ce sont des produits performants pour la protection des structures en béton contre les agressions des agents hostiles comme la pollution, les sels chimiques ou le sel marin.

Ces mortiers de résine sont également utilisés pour assurer l'étanchéité [3, 4] de différents ouvrages de génie civil, comme les bassins et les réservoirs, mais aussi dans l'habitat pour les terrasses et les balcons, les parois enterrées et les piscines. Ils présentent le grand avantage

d'une prise rapide de quelques minutes à 24 heures au maximum, ce qui est exigé pour les réparations d'urgence à effectuer, par exemple en cas de fuite dans une cuve avec écoulement d'un effluent polluant dans l'environnement.

Ces matériaux sont aussi employés dans la confection de divers produits préfabriqués structuraux et non structuraux. Ils sont également largement utilisés pour des applications autres que celles pour lesquelles ils ont été à l'origine développés ; en effet, ces matériaux sont employés dans les systèmes d'isolation électrique ainsi que dans les machines-outils (bâtie) pour remplacer les matériaux traditionnels comme la fonte [5].

Malgré que les bétons polymères offrent de nombreux avantages par rapport aux bétons hydrauliques, ils peuvent cependant présenter quelques difficultés de mise en œuvre. Ce manque d'ouvrabilité constitue un frein majeur au développement de ces matériaux dans le domaine du prêt à l'emploi. Différents travaux de recherche se sont intéressés à améliorer cette propriété par l'addition de microfillers à la composition des bétons polymère tels que : les cendres volantes, la fumée de silice, le carbonate de calcium, etc. Ces travaux ont montré que l'ajout de ces microfillers améliore non seulement l'ouvrabilité mais permet également d'augmenter significativement les résistances mécaniques [5, 6].

En parallèle, l'évolution technique du bâtiment est actuellement portée sur les critères de développement durable qui conduisent à chercher l'optimum des durées de vie et à donner des éléments de réponse sur la fin de vie des matériaux (recyclage, coût énergétique). De ce fait l'utilisation de granulats issus de la déconstruction de bâtiment en substitution totale ou partielle des granulats naturels s'inscrit bien dans ce contexte. En effet, la valorisation de ce type de charge dans la conception de matériaux de construction contribuera à mettre en place une véritable stratégie de développement durable.

Le travail de thèse de doctorat présenté dans ce manuscrit a comme premier objectif l'amélioration de l'ouvrabilité des mortiers à base de résine époxyde moyennant l'ajout d'un diluant à leur composition. Notre étude s'est basée également sur l'optimisation de leurs formulations en fonction de la charge employée (sable normalisé ou recyclé) afin de faciliter leur mise en œuvre. Le deuxième objectif est l'étude de l'influence de la substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé sur les propriétés mécaniques et physiques ainsi que sur la durabilité des mortiers résineux et hydrauliques.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres.

L'étude des résines époxydes réticulées par des amines est très développée dans la littérature et beaucoup de travaux cherchent à comprendre les mécanismes de réactions de réticulation. Par conséquent, avant de développer notre travail, il est nécessaire dans un premier chapitre de présenter les systèmes thermodurcissables à base de résine époxyde tout en rappelant leurs domaines d'application. Un intérêt particulier est porté sur le suivi de la cinétique du mécanisme réactionnel de la réticulation du système époxy-amine par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Dans la suite de ce chapitre, une revue bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur l'optimisation des formulations, l'étude des propriétés mécaniques et de la durabilité des bétons et des mortiers de résine, est présentée.

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des systèmes époxy-amine et le suivi de la réaction de réticulation sont décrites au deuxième chapitre. Les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques, physico-chimiques et mécaniques des mortiers résineux et hydrauliques sont abordées. La technique utilisée pour étudier la durabilité à la diffusion des ions chlorures, des mortiers formulés, est également détaillée.

Le troisième chapitre présente, dans une première étape, les différents types de matériaux choisis pour la fabrication des mortiers de résine. Une seconde étape est consacrée à la caractérisation du liant par spectroscopie infrarouge, par rhéologie et par analyse calorimétrique différentielle. Ensuite, une optimisation des formulations des mortiers de résine à base de sable normalisé ou recyclé et du mortier hydraulique recyclé a été effectuée selon leur ouvrabilité. Finalement, une étude comparative des propriétés physiques et du comportement mécanique (résistance à la flexion et à la compression), des différentes formulations réalisées, a été établie.

L'étude, réalisée et présentée au chapitre IV, vise l'amélioration de l'ouvrabilité du mortier de résine par l'ajout d'un diluant qui peut réduire la viscosité du système époxy-amine sans pour autant altérer les propriétés mécaniques du mortier à l'état durci. Dans un premier temps, l'optimisation du choix du diluant a été accomplie. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet du diluant sélectionné pour différents taux d'ajout sur les propriétés

rhéologiques, physico-chimiques et mécaniques de la résine époxyde à l'état réticulé. Finalement, une étude de l'influence de ce diluant sur les propriétés, à l'état frais et à l'état durci, des différents mortiers de résine fabriqués est présentée.

Le dernier chapitre de ce manuscrit comporte l'étude de la résistance des mortiers résineux et hydrauliques à la diffusion des ions chlorure. Après sélection du mortier qui allie une bonne ouvrabilité, une résistance mécanique élevée et une durabilité aux ions Cl^- , son adhérence à un support, constitué d'un mortier hydraulique normalisé, est étudiée. L'objectif de cette étude est l'utilisation éventuelle de ce mortier dans la réparation d'ouvrages d'art ayant subi des dégradations causées par les ions chlorures en environnement marin.

Une conclusion générale et des perspectives clôturent ce mémoire en synthétisant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Le but de cette étude est de faire un rappel des connaissances concernant les différents thèmes qui vont être abordés dans ce travail.

La première partie s'intéresse, aux principaux constituants d'un système thermodurcissable à base d'une résine époxyde en rappelant leurs différents types, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application.

Le mécanisme réactionnel de la réaction réticulation du système époxy-amine ainsi que les techniques de suivi de la cinétique de cette réaction, en particulier l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), font l'objet de la deuxième partie.

Le comportement rhéologique des systèmes époxy-amine est détaillé dans la troisième partie.

La dernière partie est consacrée aux différents types de bétons et de mortiers polymère et aux polymères ou aux résines utilisés comme liants ou ajoutés au ciment, ainsi que les domaines d'application de ces bétons et mortiers. On s'est focalisé essentiellement sur les travaux antérieurs réalisés sur l'optimisation, l'étude des propriétés mécaniques et la durabilité des bétons et des mortiers résineux.

1. Les différents constituants d'un système thermodurcissable à base d'une résine époxyde

1. 1 Les résines époxydes

Une résine thermodurcissable est constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles par des liaisons fortes de type covalent conduisant à un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. Parmi les principaux thermodurcissables on cite les époxydes, les polyesters insaturés, les phénoliques, les aminoplastes (Urée- mélamine-formaldéhyde) et les alkyles.

Les résines époxydes sont les thermodurcissables les plus couramment utilisés comme matrice dans les matériaux composites [7-9]. Ces résines ont une bonne adhérence aux autres matériaux (renforts : fibres de verre, fibres de carbone, silice...), une bonne mouillabilité des renforts, une importante résistance mécanique, une faible reprise d'humidité, une excellente résistance aux attaques chimiques et aux agressions environnementales. En raison de ces caractéristiques remarquables, les résines époxydes sont largement utilisées dans diverses applications techniques et structurelles, telles que l'industrie électrique, l'industrie aéronautique et automobile [10-16]. Dans le domaine de la construction, les résines époxy sont utilisées pour remplacer la matrice cimentaire afin d'améliorer la résistance des mortiers et des bétons à l'agression environnementale.

Il existe plusieurs types de résines époxydes sur le marché (Figure I. 1) qui diffèrent par leur fonctionnalité comme le DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol A), le TGAP (triglycidyl p-amino phénol) ou encore le TGDDM (tetraglycidyléther de 4'-4 diaminophényl méthane).

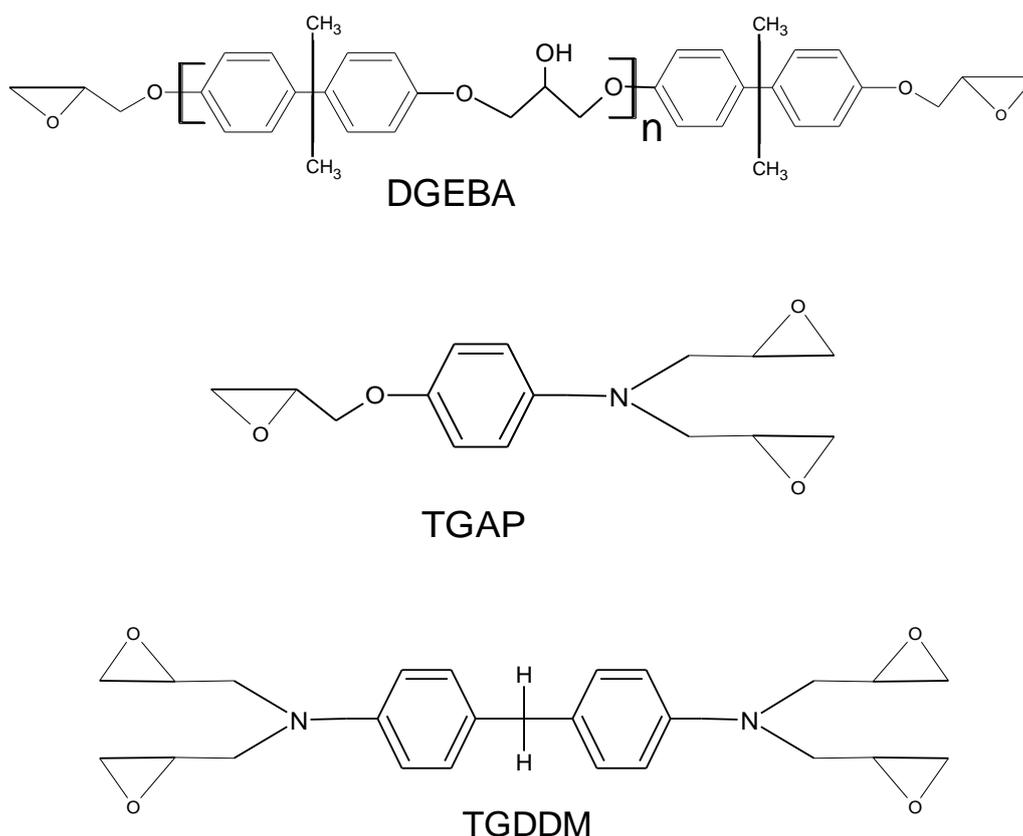


Figure I. 1: Quelques exemples de pré-polymères époxydes

La résine époxyde la plus largement employée est le DGEBA. En effet, elle occupe à elle seule quasiment la totalité du marché avec 95% des résines époxydes en tonnage mondial. Le DGEBA résulte de la condensation en milieu alcalin d'épichlorhydrine et de bisphénol A. Le pré-polymère DGEBA comporte deux types de sites réactifs : les groupements oxiranes (ou époxydes) et les fonctions hydroxyles.

La réaction de préparation, en présence de soude, du DGEBA est schématisée par la Figure I. 2.

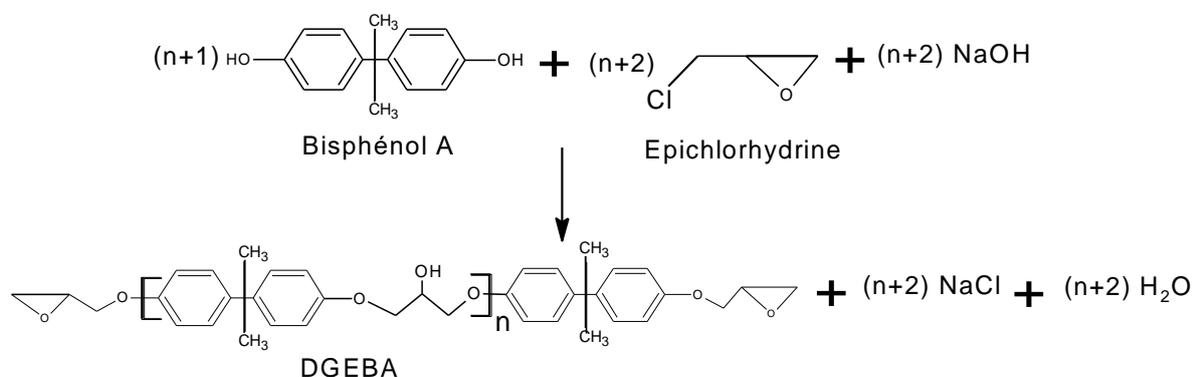


Figure I. 2 : Réaction du bisphénol A avec l'épichlorhydrine

1. 2 Les durcisseurs

L'ajout de durcisseur permet d'obtenir le système thermodurcissable en formant un réseau tridimensionnel. Comme les groupes époxydes sont très réactifs, ils peuvent réagir avec un très grand nombre de substances, c'est pourquoi la gamme des durcisseurs est très étendue. Le choix convenable est basé sur un compromis entre plusieurs caractéristiques : la viscosité du mélange réactif, sa durée de vie en pot, la réactivité du système lors de la mise en œuvre, les propriétés finales (T_g , reprise en eau...). Les deux grandes classes de composés organiques qui peuvent ouvrir le cycle oxirane sont les produits aminés et les anhydrides d'acides qui donnent respectivement lieu à des réactions de polycondensation et de polymérisation en chaîne. Nous citons les :

- Polyamines aliphatiques : il s'agit de molécules portant en bout de chaîne deux ou plusieurs radicaux amine $-NH_2$. Cette catégorie de composés permet des durcissements en 24h à température ambiante, avec une durée d'emploi d'1/2 h à 1 h. Le plus utilisé est la triéthylènetétramine ou trientine.
- Polyamines aromatiques : contrairement aux polyamines aliphatiques, ces durcisseurs comportent des noyaux benzéniques. Les plus connus sont le DDM (4,4'-Diamino diphenylmethane) et le DDS (4,4'-Diamino diphenyl sulfone) (Figure I. 3).

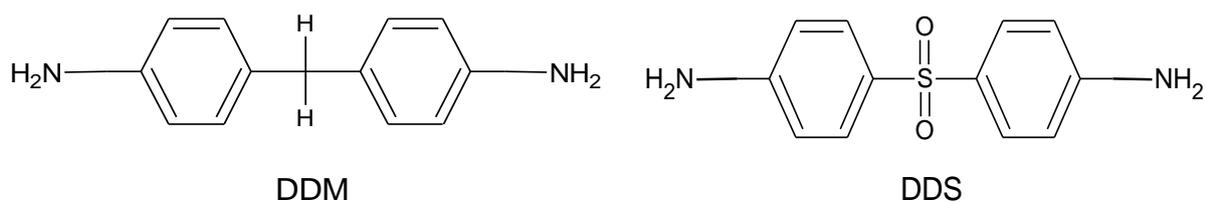


Figure I. 3 : Structure chimique du DDM et du DDS

Ils sont solides à température ambiante et il est difficile de les dissoudre dans la résine. En outre, le mélange résine/durcisseur obtenu a une faible durée d'emploi dès 60°C. Cependant, ce type de durcisseurs confère d'excellentes propriétés aux résines après réticulation comparativement à celle donnée par d'autres telles que: une excellente résistance mécanique à chaud, très bonne stabilité aux agents chimiques, très bonne tenue aux chocs mécaniques.

- Anhydrides d'acides : ce sont des molécules organiques de formule générale $R-CO-O-CO-R'$, où R et R' sont des radicaux alkyles ou aromatiques. Ils sont utilisés comme agents de durcissement pour les résines utilisées dans l'isolation électrique. Ces composés exigent des conditions opératoires plus strictes que les agents de durcissement à base d'amine. Ce sont des produits assez latents, ils ne réagissent pas entre 20 et 40°C. Comme ils ont une longue vie en pot, ils conviennent pour la fabrication de grandes pièces moulées tout en générant une faible quantité de chaleur.

La formulation des résines époxydes destinées au Génie Civil peut être très différente de celle des résines utilisées dans d'autres secteurs industriels (aéronautique, électronique, etc...). En effet, elle doit répondre à un cahier de charges précis [17], qui est dicté par les conditions de chantier et par le type d'application auquel est destinée la résine.

Notons que la principale contrainte liée aux conditions de chantier est la nécessité de pouvoir polymériser le système époxyde à température ambiante (généralement sur une plage de températures comprises entre 5°C et 35°C). Ceci conditionne le choix des composants de base (pré-polymère et durcisseur) qui doivent être suffisamment réactifs dans cet intervalle de température. Ainsi, les durcisseurs à base de diamines aliphatiques ou cycloaliphatiques sont systématiquement privilégiés à la place des amines aromatiques.

Quand le durcisseur est une amine aliphatique, le procédé de réticulation a fréquemment lieu à température ambiante, mais il peut être lent et incomplet ; en conséquence, le réseau obtenu a une faible température de transition vitreuse. Néanmoins, tout ceci dépend de la cinétique du procédé de réticulation qui est gouvernée par la réactivité de l'amine et l'emploi éventuel d'un catalyseur [18].

1. 3 Les diluants

Parmi les divers adjuvants qui sont ajoutés aux formulations des résines époxydes, les plus importants sont les charges, les diluants réactifs et non réactifs, les plastifiants et les colorants. Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux diluants.

Les diluants réactifs sont des molécules contenant un ou plusieurs groupes époxydes (butyl glycidyl ether, 1,2-Epoxyethylbenzene, huile de soja époxydée...). Leur présence a pour effet d'abaisser la viscosité des résines tout en participant à la réaction de réticulation [19]. Les

diluants non réactifs, ne participent pas au processus de durcissement, mais sont physiquement mélangés et dispersés. Ils comprennent des solvants organiques (tel que les cétones et les xylènes). Ces diluants permettent non seulement d'ajuster la viscosité du mélange mais également d'allonger la durée de vie "en pot". Tant que le solvant n'est pas évaporé, il retarde la réticulation entre la résine et le durcisseur.

Des huiles végétales peuvent aussi être utilisées comme diluants : l'huile de ricin, l'huile de pin...

Mustata et al. [20] ont étudié l'effet de l'ajout de l'huile de soja époxydée (ESO), à différentes quantités, sur la cinétique de réticulation et les propriétés thermiques du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA), durcie à l'acide p-aminobenzoïque (p-ABA). Ils ont montré que la température de la transition vitreuse et la stabilité thermique des échantillons réticulés diminuaient avec l'augmentation de la teneur de l'ESO. Ce fait peut être expliqué par la réduction de la densité de réticulation et par l'effet plastifiant dû à la grande taille ainsi qu'à la masse molaire élevée de l'ESO. La présence de fragments de l'ESO dans les structures composites augmente la ténacité.

Piotr Czub [21] a étudié l'aptitude de l'huile de soja époxydée à réduire la viscosité de la résine époxyde. La résine qui a été utilisée est un diglycidyléther de bisphénol A à bas poids moléculaire avec une diamine le 5-amino-1,3,3-triméthylcyclohexaméthylamine comme durcisseur. Il a montré que ce diluant réactif a une meilleure capacité à réduire la viscosité que celle d'autres commerciaux tels que le 2-éthylhexyl-glycidiléther (EGE) et que toutes les compositions ont dévoilé un comportement rhéologique non-Newtonien typique des liquides de Bingham. L'huile de soja époxydée a une très bonne miscibilité avec la résine époxyde et peut être utilisée pour réticuler la résine avec les durcisseurs habituellement employés. L'étude des différentes compositions par DSC a montré une diminution de la chaleur de réaction et le pic maximum de température. C'est un effet très important car il peut augmenter le temps de durcissement de la résine époxyde et peut éliminer les contraintes internes qui provoquent la rupture des produits finis. L'auteur a aussi montré que l'incorporation du diluant fait diminuer la température de la transition vitreuse de 69 °C à 14 °C pour les compositions dont la viscosité commence à partir de 700 mPa.s. L'étude du comportement mécanique de ces compositions à l'état durci montre une réduction de la

résistance à la traction, une augmentation de la déformation à la rupture et une diminution de la résistance à la flexion et la compression. Les matériaux ayant des concentrations élevées en diluant sont des matériaux flexibles et ont une reprise élastique rapide alors que celles avec de faibles concentrations préservent de très bonnes propriétés mécaniques. Il a constaté également que l'addition de l'huile de soja époxydée fait diminuer la densité de réticulation ce qui provoque la diminution de la stabilité thermique. Cette diminution ainsi que la nature hydrophile de l'huile a pour conséquence l'augmentation de l'absorption d'eau par ces matériaux ayant pour conséquence la dégradation de la résistance chimique.

L'étude d'In-kwon et al. [22] avait pour but d'améliorer l'ouvrabilité de la résine époxyde (diglycidyléther de bisphénol A + polyamide) utilisée pour la fabrication des boîtiers des transformateurs à néon. Dans cette étude, ils ont ajouté à différents taux (10 wt%, 15 wt%, 20 wt%) de diluants réactifs tels que (le glycidyl éther aliphatique, le butyle glycidyl éther, le phényle glycidyléther et l'oxyde de styrène) et non réactifs tels que (l'o-xylène, l'alcool benzylique et le di-n-butyl phtalate) et ont évalué la variation de la viscosité en fonction de la température à l'aide d'un viscosimètre Brookfield ainsi que la stabilité thermique pour chaque formulation. Il a été montré que la viscosité de la résine augmente lors de l'ajout de diluants réactifs mais qu'elle est plus faible à mesure que le poids moléculaire du diluant diminuait. La plus faible viscosité est obtenue pour le butyle glycidyléther à un taux massique de 10 wt.%. Après ajout de diluant non réactif la viscosité diminue et cette diminution devient plus importante avec l'augmentation du taux du diluant. Mais il a été prouvé que les viscosités obtenues avec les diluants réactifs étaient plus faibles que celles obtenues avec les diluants non réactifs. Le butyle glycidyléther et l'o-xylène ont produit la plus faible viscosité à un taux de 10 wt.%.

2. Etude cinétique de la réticulation

2. 1 Mécanisme réactionnel de la réticulation du système époxy-amine

La synthèse des structures tridimensionnelles époxy-amine s'effectue par une polyaddition de molécules polyfonctionnelles ; cette réaction est exothermique et irréversible. Le mécanisme des réactions de réticulation entre une résine époxy et un durcisseur de type amine a été largement étudié [23-28].

La première réaction (Figure I. 4) concerne les amines primaires du durcisseur et les groupements époxydes de la résine qui vont former un groupement alcool secondaire et une amine secondaire en ouvrant la fonction époxy. L'amine secondaire ainsi obtenue va réagir à son tour avec un groupement époxyde pour former une amine tertiaire et deux alcools secondaires (Figure I. 4). Comme les groupements amines secondaires sont stériquement plus encombrés que les amines primaires et que la basicité des différentes amines n'est pas la même, les constantes de vitesse de ces deux réactions peuvent ne pas être égales.

L'ouverture du cycle époxy par les amines primaire et secondaire se fait selon deux mécanismes non catalytique et catalytique. La réaction époxy-amine est en effet accélérée par la présence de donneurs de protons tels que les groupements hydroxyles provenant de la résine, du durcisseur, des impuretés présentes dans le mélange réactionnel (eau, ...) [10]. La formation des complexes époxy-hydroxyle constitue l'effet principal de catalyse de la réaction de réticulation. Les groupements hydroxyles catalysent la réaction en facilitant l'attaque nucléophile du groupement amine par la formation d'un complexe trimoléculaire. Puisque la réaction entre un époxy et une amine génère un groupement hydroxyle ceci conduit à l'accumulation de groupements hydroxyles formés au cours de cette réaction et lui donne un caractère auto-catalytique. On observe souvent une augmentation de la vitesse de la réaction dans les premiers instants de la réticulation. La réaction époxy-amine est dite auto-catalytique.

Parallèlement à la réaction époxy-amine, la réaction d'éthérification (Figure I. 4, *Réaction III*) entre l'époxy et un groupement hydroxyle ne peut se produire que sous certaines conditions. Elle n'a lieu qu'en cas d'excès d'époxy à haute température et est catalysée par les amines tertiaires qui résultent de la réaction des amines secondaires. Comme ces amines sont encombrées stériquement, cette réaction est donc peu probable. Elle n'a une importance dans les systèmes époxy-amine que dans les stades ultimes de la réaction de réticulation et en présence d'un excès stœchiométrique d'époxy.

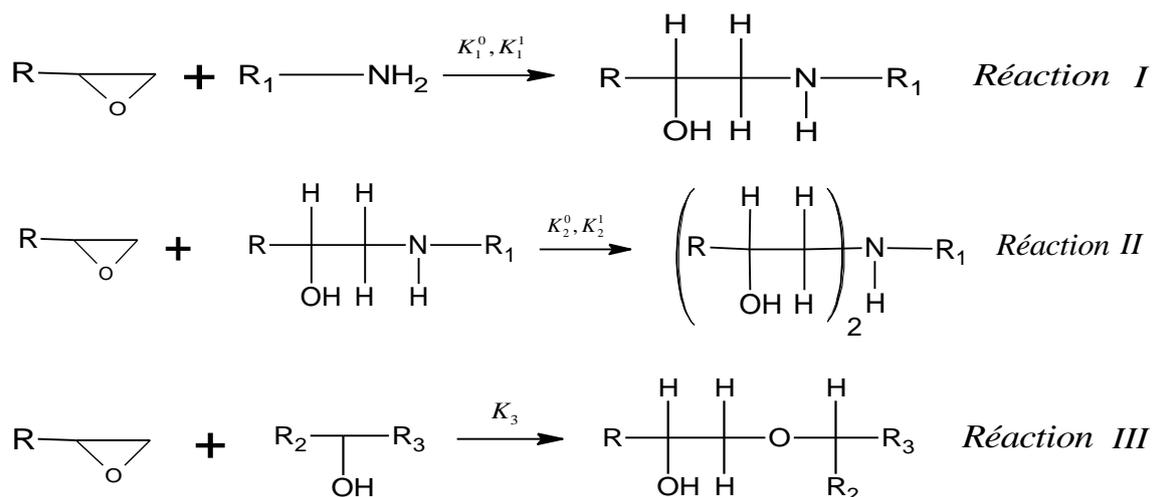


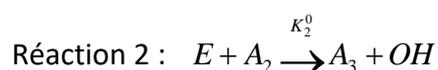
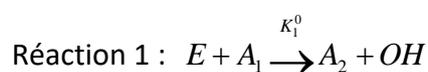
Figure I. 4 : Mécanisme réactionnel de la réticulation du système époxy-amine

2. 2 Analyse cinétique

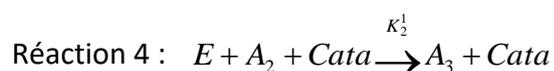
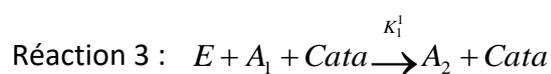
2. 2. 1 Cinétique chimique

Le schéma cinétique complet tenant compte de l'effet auto-catalytique des groupements hydroxyles générés durant la réaction, et de la réaction d'éthérification, est détaillé comme suit:

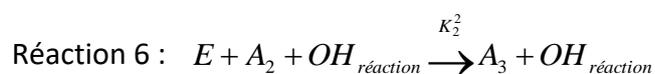
Mécanisme non catalytique



Mécanisme catalytique



Mécanisme auto-catalytique



Ethérification



E , OH , A_1 , A_2 et A_3 représentent respectivement les groupements époxydes, hydroxyles, amines primaires, secondaires et tertiaires. $Cata$ est le catalyseur introduit initialement dans le système pour accélérer la réaction (groupements OH ou NH), et $OH_{\text{réaction}}$ sont les groupements hydroxyles formés au cours de la réaction qui rentrent en jeu dans le mécanisme auto-catalytique. Enfin, $Cata_{\text{éther}}$ représente le catalyseur de la réaction d'éthérification, c'est à dire les groupements OH ou amines tertiaires formés au cours de la réaction.

L'équation générale de la vitesse de disparition des groupements époxydes peut être simplifiée selon le système étudié et les conditions de réticulation. Horie et al. [11], en s'inspirant des travaux de Smith [26], ont basé leurs études sur les hypothèses des mécanismes catalytiques et auto-catalytiques en considérant que lorsque la concentration en groupements hydroxyles est importante, les réactions non catalysées n'interviennent pas dans le processus, à savoir $K_1^0 \ll K_1^1$, $K_2^0 \ll K_2^1$ ou $K_2^0 = K_1^0 = 0$. Ces groupements hydroxyles proviennent soit des produits des réactions soit du catalyseur ou des impuretés. Les réactions d'éthérification sont également négligées. En effet, la réaction d'éthérification ne se produit de façon significative que dans des systèmes contenant un excès de fonctions époxy, et une fois tous les hydrogènes d'amine sont consommés [30]. Ainsi en ne considérant que les réactions 3, 4, 5 et 6, l'équation de la vitesse de réaction s'exprime selon l'équation I-1:

$$-\frac{d[E]}{dt} = K_1^1[E][A_1][Cata] + K_1^2[E][A_1][OH_{\text{réaction}}] + K_1^2[E][A_2][Cata] + K_2^2[E][A_2][OH_{\text{réaction}}] \quad \text{(I-1)}$$

Les réactivités des amines primaires et secondaires sont supposées être différentes et leur

$$\text{rapport est fixé par : } r = \frac{K_2^1}{K_1^1} = \frac{K_2^2}{K_1^2}.$$

En posant α l'avancement de la réaction, on peut écrire : $[E] = [E]_0(1 - \alpha)$; avec $[E]_0$ la concentration initiale en groupements époxydes. D'où l'équation (I-1) devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1^1[Cata] + K_1^2[E]_0\alpha)(1 - \alpha)([A_1] + r[A_2]) \quad \text{(I-2)}$$

En supposant une réaction où la réactivité des amines primaires et secondaires est identique, soit $r=1$, l'équation (I-2) s'écrit encore:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K'_1 + K'_2\alpha)(1-\alpha)(B-\alpha) \quad (I-3)$$

Avec $K'_1 = K_1^1[E]_0$, $K'_2 = K_1^2([E]_0)^2$ et B représentant le ratio amine/époxy.

Finalement, lorsque que la réaction est supposée stœchiométrique (soit $B = 1$), on aboutit à la forme classique du modèle de Horie :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K'_1 + K'_2\alpha)(1-\alpha)^2 \quad (I-4)$$

Ce modèle, dont l'ordre global de réaction est égal à 3, est généralisé par les travaux de Kamal et Sourour [31, 32] en s'appuyant sur ceux de Piloyan et al. [33] avec l'introduction d'ordres partiels de réaction n et m associés respectivement aux réactions auto-catalytique et catalytique. Ainsi le modèle de Kamal et Sourour s'exprime selon l'équation (I-5):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (I-5)$$

où les facteurs K_i sont des constantes d'Arrhenius : $K_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$

Ce dernier modèle est largement utilisé dans la littérature [34-39]. Dans certains cas [31, 40], seule la réaction auto-catalytique est importante et l'équation peut ainsi être simplifiée selon l'équation (I-6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (I-6)$$

2. 2. 2 Effet de la diffusion

Les modèles cinétiques utilisés pour modéliser un système époxy-amine, donnent de bons résultats jusqu'à la phase de diffusion des espèces réactives à des degrés de conversion élevés. A partir de ce moment la modélisation s'écarte de l'expérimentation. En effet, Au début de la cuisson, la vitesse est dominée par la réactivité des molécules [10] avant d'être contrôlée par les phénomènes de diffusion, cependant à mesure que la cuisson évolue, la vitesse de conversion chimique décroît et la réaction de thermodurcissement devient de

plus en plus contrôlée par la diffusion [41-45]. La diffusion ralentit la réaction et doit de ce fait être prise en compte, en particulier au voisinage de l'état vitreux. Pour corriger le modèle cinétique on rajoute un facteur de diffusion comme le montre l'équation (I-7):

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\text{exp}} = \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\text{model}} \times F_d(\alpha, t) \quad (\text{I-7})$$

$F_d(\alpha, t)$ représente le facteur de diffusion qui peut s'exprimer de différentes manières. Chen et Poehlein [46] proposent une équation (I-8) basée sur des considérations de volume libre:

$$F_d = \frac{1}{1 + \exp(c(\alpha - \alpha_c))} \quad (\text{I-8})$$

C et α_c sont des paramètres déterminés par corrélation avec les données expérimentales. L'utilisation du paramètre α_c permet d'accorder de l'importance au facteur de diffusion dans le calcul, en fonction de l'avancement de la réaction. Une modification de l'équation (I-8) est apportée par Fournier et al. [41] (Equation I-9), où b est un paramètre empirique et α_f est le degré de conversion final.

$$F_d = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_f}{b}\right)} - 1 \quad (\text{I-9})$$

Le modèle modifié a été testé avec succès sur les systèmes tétraglycidyl-4,4-iaminodiphénylméthane/ 4,4-diaminodiphénylsulfone (TGDDM/DDS) [47] et diglycidyléther de bisphénol A/ diethyl toluène diamine (DGEBA /DETDA) [38].

2. 3 Techniques de suivi de la cinétique de la réaction de réticulation

Pour suivre l'évolution de la réaction de réticulation trois approches expérimentales peuvent être utilisées qui sont :

- La détermination directe de la concentration des groupements réactifs en dosant les groupements époxy [23, 24], soit par voie chimique ou par des techniques chromatographiques (GPC, HPLC, GC-MS) [48-50]; ces deux méthodes nécessitent une dissolution préalable de l'analyte dans un solvant. On peut réaliser ce dosage par des techniques spectroscopiques qui ne nécessitent pas de dissolution de l'analyte telles que la spectrométrie infrarouge ou la spectrométrie Raman [51].

- La détermination indirecte de l'avancement de la réaction de réticulation par analyse thermique (DSC).
- Le suivi de l'évolution des propriétés physiques, mécaniques, électriques, ... du polymère (T_g , η , E , G ,...).

La technique adoptée dans cette étude pour le suivi de la cinétique de réticulation est la DSC (differential scanning calorimeter) vu que la réaction de réticulation entre la résine et le durcisseur est exothermique. Cette propriété est à la base des mesures cinétiques lors de la cuisson des résines thermodurcissables par DSC.

Cette technique a été largement utilisée pour étudier la cinétique de réticulation des systèmes époxy-amine. La quantité de chaleur dégagée est, en effet, directement liée à l'avancement de la réaction. Le traitement cinétique des mesures en DSC est basé sur la proportionnalité entre la chaleur produite et le nombre de groupements époxy ayant réagi. Cette technique nécessite des échantillons de quelques milligrammes et présente l'avantage d'être facile d'utilisation même si des précautions d'analyse doivent être prises.

Dans le cas d'un système thermodurcissable, l'avancement de la polymérisation à un instant t peut être déterminé en intégrant l'aire du pic exothermique de réticulation entre l'instant 0 et l'instant t , le taux de conversion α_t est alors déterminé à partir de l'équation (I-10):

$$\alpha_t = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \times \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) \times dt \quad \text{(I-10)}$$

où $\frac{dH}{dt}$ est le flux thermique mesuré et ΔH_{tot} [$J \cdot g^{-1}$] est l'enthalpie totale de réticulation réalisée en balayage dynamique.

Afin d'exprimer la vitesse de réticulation (s^{-1}), le taux de conversion α_t est dérivé par rapport au temps selon l'équation (I-11):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \frac{dH}{dt} \quad \text{(I-11)}$$

Le suivi de la cinétique de réticulation par DSC peut être réalisé en conditions isothermes ou non isothermes. Les données en mode isotherme sont souvent utilisées pour étudier la validité des modèles cinétiques [36] [38] [47] [52].

En condition isotherme, α_t peut être également déterminé par mesure de l'enthalpie résiduelle ΔH_r lors d'un balayage en température effectué après une durée t de réaction en mode isotherme. Le taux de conversion est alors calculé selon l'équation (I-12):

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_r}{\Delta H_{tot}} \quad \text{(I-12)}$$

3. Comportement rhéologique du mélange époxy-amine

L'évolution de la structure macromoléculaire du mélange réactif peut être suivie à travers la variation de la viscosité au cours du temps. Deux principaux phénomènes peuvent être considérés : la gélification et la vitrification.

3. 1 La gélification

La gélification est définie comme étant la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique [53]. Avant gélification, le système est fusible et soluble. Après gélification, une fraction insoluble (fraction gel) et une fraction soluble (fraction sol) coexistent. Pour les résines thermodurcissables, le gel est chimique et donc irréversible. La gélification est caractérisée par l'augmentation brutale de la masse molaire (M_w). Au point de gel, il se constitue le premier réseau 3D à la suite de la formation d'une seule macromolécule géante d'où la divergence brusque de la viscosité vers l'infini. Le temps de gel est donc une donnée indispensable, étant donné qu'il détermine la durée de vie en pot (pot-life), en d'autres termes, le temps pendant lequel le mélange reste employable (pour la coulée, l'imprégnation ou le stockage).

La gélification apparaît pour un degré de conversion de la réaction défini et calculable. Celui-ci dépend en effet, de la fonctionnalité, de la réactivité et de la proportion des réactifs.

Etant donné que la composition exacte de la résine utilisée est inconnue, il ne sera pas possible ici, de le calculer. Cependant, le temps de gel peut être déterminé expérimentalement. En effet, comme énuméré précédemment, la gélification caractérise une transition d'une phase liquide vers une phase solide se traduisant ainsi par un changement de comportement rhéologique.

La rhéologie permet de caractériser les propriétés mécaniques des systèmes réticulés à l'aide d'oscillations dynamiques dans les conditions de contraintes et de fréquences en déformations contrôlées. Ainsi, il est possible de suivre la réticulation par rhéologie en mode

de cisaillement. Les relations fondamentales de la rhéologie, utilisées, sont présentées par les équations (I-13) et (I-14):

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{I-13})$$

G^* est le module de cisaillement complexe

G' est le module de conservation, il caractérise la partie d'énergie accumulée sous forme élastique et récupérable ;

G'' est le module de perte, il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au caractère visqueux du matériau viscoélastique.

La tangente de l'angle de perte est définie comme suit :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{I-14})$$

Plusieurs critères rhéologiques ont été donc considérés dans la littérature pour déterminer le point de gel [36] [54, 53]:

- le point auquel la viscosité diverge soudainement vers l'infini lors des mesures d'écoulement en mode de cisaillement statique.
- le point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe lors des mesures d'écoulement en mode de cisaillement oscillatoire.
- le point d'intersection des courbes représentatives de G' et G'' , respectivement les modules élastique et visqueux;
- le point d'inflexion de la courbe représentative de G'' ;
- le point où la tangente $\tan(\delta)$ est indépendante de la fréquence des sollicitations.

Dans notre étude, la détermination du point de gel sera réalisée à travers le suivi de l'évolution des propriétés rhéologiques à l'aide d'un rhéomètre en mode dynamique. C'est le moyen le plus utilisé pour détecter le point de gel.

3. 2 La vitrification

La vitrification est définie comme une transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Ce phénomène se produit lorsque la température de transition vitreuse T_g du système réactif (gel en croissance) atteint la température de réticulation isotherme, T_c (température de cuisson). La vitrification est

occasionnée par l'augmentation de la masse molaire (si elle se produit avant la gélification) et/ou par une augmentation de la densité de réticulation (si elle apparaît après la gélification).

L'apparition de la vitrification provoque un ralentissement de la réaction de réticulation à cause de la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires à l'état vitreux. La vitesse de réaction devient alors très lente, mais elle n'est pas nulle [55]. La cinétique n'est plus contrôlée par la chimie du système mais par la diffusion. Afin de continuer l'avancement du processus de réticulation, il est possible de dévitrifier le matériau en augmentant la température de cuisson au-dessus de la température de transition vitreuse du réseau.

3. 3 Le diagramme TTT (Température-Temps-Transformation)

La connaissance des différentes transitions subies par un polymère fournit des informations précieuses pour la mise en œuvre. De manière analogue aux diagrammes Temps-Température-Transformation en métallurgie, il est possible de représenter l'apparition de ces transitions en fonction de la sollicitation thermique.

Dans le cas des sollicitations isothermes, Enns et Gilham [56, 57] ont reporté sur un tel diagramme les diverses transitions d'une résine époxy-amine. Le diagramme TTT (Figure I. 5) permet donc de suivre l'évolution de la polymérisation en fonction du temps et de la température lors d'une réticulation isotherme.

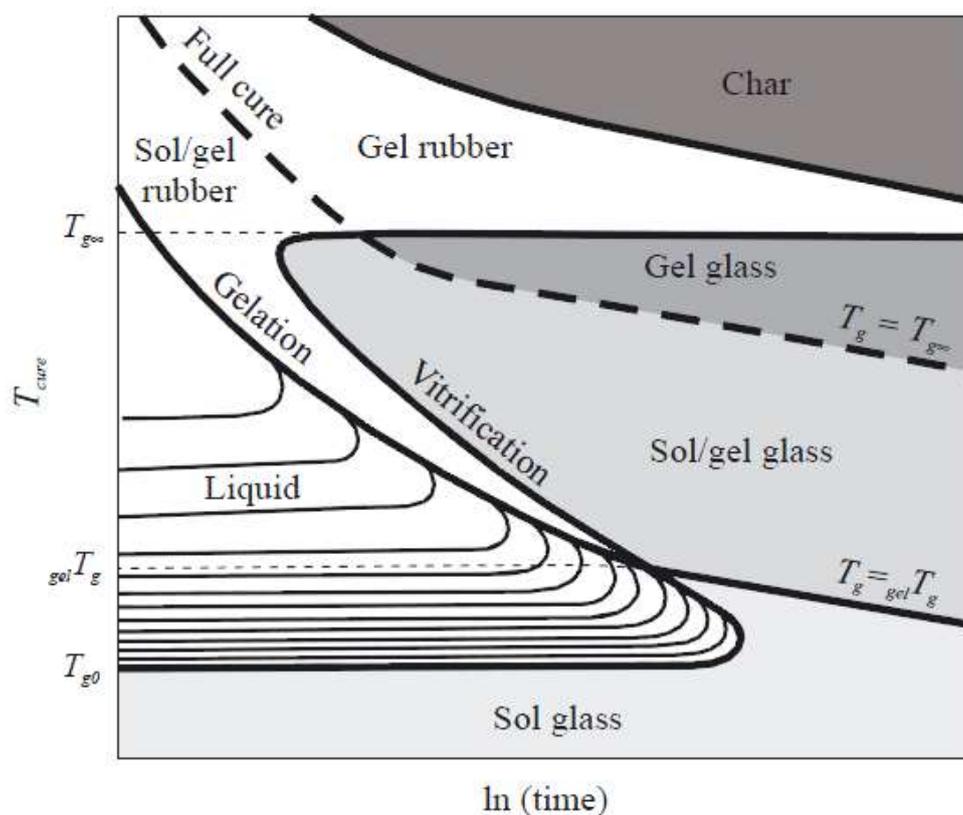


Figure I. 5: Diagramme théorique temps-température-transformation (TTT) [57].

Ce diagramme est un outil très intéressant pour déterminer le domaine de mise en œuvre d'un polymère thermodurcissable. Il permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre une transformation donnée telle que la vitrification ou la gélification au cours d'une réaction de réticulation isotherme. Nous pouvons y différencier trois températures caractéristiques :

1. T_{g0} , la température de transition vitreuse du mélange initial ; en dessous de cette température, le système ne réagit pas et peut être conservé pour une longue durée.
2. T_{gel} , la température qui correspond à l'intersection des deux courbes : la courbe de gélification et celle de la vitrification (la gélification et la vitrification coïncident). Entre T_{g0} et T_{gel} le système vitrifie avant de gélifier, ce qui peut bloquer les réactions chimiques et empêche la gélification.
3. $T_{g\infty}$, la température de transition vitreuse d'un système réticulé à 100% (c'est la température de transition vitreuse maximale que le système peut atteindre).

Pour des températures de réticulation isothermes T_c supérieures à ${}_{gel}T_g$ et inférieures à $T_{g\infty}$, le système se gélifie avant de se vitrifier ; mais la réticulation reste incomplète car la température de transition vitreuse du système (sol-gel caoutchoutique) atteint la température de réticulation isotherme $T_g = T_c$, d'où $x_{final} < 1$. La réticulation complète ($x = 1$) nécessite une température de réticulation supérieure à $T_{g\infty}$; mais cela n'est pas toujours possible à cause de la dégradation du système réactif. En général, l'effet de l'exothermie de la réaction n'est pas négligeable surtout dans le cas des échantillons épais où la vitesse de la réaction est plus importante que la vitesse de dissipation de la chaleur [58]. Dans ce cas, la température au sein de l'échantillon peut être supérieure à la température imposée ; ce qui conduit éventuellement à une réticulation de 100%, bien que la température de consigne soit en dessous de $T_{g\infty}$.

4. Bétons et mortiers polymère

4. 1 Généralités - Définitions

Les qualités mécaniques et le coût relativement peu élevé du béton de ciment Portland en font le matériau de construction le plus utilisé. Cependant, celui-ci présente certains inconvénients: faible résistance en flexion, faible déformation à la rupture, sensibilité aux effets du gel-dégel et faible résistance aux produits chimiques.

Pour remédier à ces inconvénients, le ciment Portland peut être substitué ou additionné de polymères ou de résines organiques. Le matériau obtenu est appelé «béton polymère».

Les différents types de bétons polymère sont : le béton imprégné de polymère (Polymer-Impregnated Concrete : PIC), le béton à matrice organique « BMO » (Polymer Concrete : PC) et le béton modifié par adjonction de polymère (Polymer Modified Concrete : PMC).

Les applications les plus courantes des bétons polymériques sont la construction et la réparation des structures ainsi que la réalisation : d'escaliers, de plaques et panneaux de parements de diverses structures, d'appuis fenêtre, de canalisations des eaux usées, de ponts, de planchers et de beaucoup d'éléments de construction préfabriqués soumis à des agressions climatiques de type gel-dégel ou exposés à des solutions aqueuses corrosives [59, 60].

4. 2 Les différents types de bétons polymère

4. 2. 1 Le béton imprégné de résine : polymer impregnated concrete (PIC)

Selon Fowler [61], le béton imprégné de polymère est le premier béton polymère composite qui a reçu une attention répandue avec un certain intérêt commercial. La résistance aux attaques chimiques des acides est l'un des plusieurs propriétés distinctives de ce matériau.

Il est obtenu par imprégnation d'un béton préfabriqué avec un monomère à faible viscosité. Ce dernier est ensuite polymérisé sous l'action d'agents physiques (rayonnement ultraviolet ou thermocatalyse) ou chimiques (catalyseurs). Les monomères les plus utilisés pour l'imprégnation font partie des familles acryliques et vinyliques : méthacrylate de méthyle (MMA), styrène, acrylonitrile, acétate de vinyle [62].

L'imprégnation est un traitement très efficace lorsque les propriétés mécaniques des constructions après durcissement ou après un certain temps de service sont faibles. La résistance contre la corrosion chimique augmente, et la perméabilité (gaz, solutions) des constructions diminue de façon marquée après l'imprégnation. Le procédé d'imprégnation du béton avec différents types de matériaux polymère a permis d'améliorer les propriétés physico-mécaniques de tels composites [63, 64]. Le béton imprégné de polymère assure aussi des avantages importants par rapport au béton conventionnel du point de vue force et durabilité en améliorant la structure poreuse du béton (faible perméabilité) [64, 65]. En effet, il présente une résistance à la compression trois à quatre fois plus importante que celle du béton à partir duquel il a été fabriqué ainsi qu'une augmentation de la résistance à la traction et à la flexion. La durabilité est également améliorée en particulier celle au gel-dégel.

Grace à ses propriétés remarquables (Tableau I. 1), le PIC est utilisé dans de nombreuses applications y compris les tabliers de ponts, les tuyaux et les conduites pour des fluides agressifs, carrelage, l'enfouissement de déchets dangereux...

Tableau I. 1 : Propriétés physiques, mécaniques et durabilité d'un PIC [66]

Propriétés	Béton Portland	PIC
Résistance à la compression (MPa)	37	125
Module d'élasticité (Pa)	24000	43000
Résistance à la traction (MPa)	2,9	10
Absorption d'eau (%)	6,4	0,34
Nombre de cycles gel-dégel	740	10340
Perte de masse (%)	25	12,5
jours d'exposition au HCl (15%)	105	1395
Perte de masse (%)	27	10

4. 2. 2 Le béton modifié par adjonction de polymère : polymer modified concrete (PMC)

Le béton modifié par adjonction de polymère (PMC) a déjà été utilisé dans diverses applications dans l'industrie de la construction depuis que le concept de la modification des matériaux cimentaires par les polymères a été présenté dans les années 1920 [67, 68].

Le mortier et le béton modifié par des polymères sont préparés par le mélange d'un polymère ou d'un monomère soit dans une dispersion, soit sous forme pulvérulente, ou soit sous forme liquide avec un mortier de ciment frais ou un béton, à durcir par la suite, et si nécessaire, le monomère contenu dans le mortier ou dans le béton est polymérisé in situ.

Le processus technologique associé au PMC est très similaire à celui du béton conventionnel. L'objectif est de permettre la formation simultanée de structure inorganique (cristalline) et organique (polymérique). Les polymères latex agissent généralement comme agents réducteurs d'eau et entraînent des quantités considérables d'air dans le béton. Les conditions de cure du béton modifié au latex de polymère ne sont pas les mêmes que pour le béton conventionnel, car le polymère forme une pellicule superficielle qui empêche dans une certaine mesure l'humidité de s'échapper du béton, favorisant ainsi le maintien de l'hydratation. C'est pourquoi la période de cure du béton modifié au latex est habituellement plus courte que celle du béton ordinaire.

Il y a plusieurs types de mortiers et bétons modifiés par des polymères. Les polymères utilisés sont [69]:

- des latex, constitués de particules de copolymères dispersées en milieu aqueux (diamètres compris entre 0,05 et 5 μm). Les plus utilisés sont les latex acryliques, en particulier ceux à base de poly (éthylène-vinyl acétate) ou EVA, de poly (acrylique ester) ou PAE, et de poly (acétate de vinyle) ou PVAc. L'adjonction de produits émulsifiants permet par ailleurs d'assurer la stabilité de la dispersion.
- des polymères hydrosolubles, les plus courants étant les dérivés de la cellulose, l'alcool polyvinylique ou PVA, le polyacrylamide.

Dans les structures des mortiers et bétons modifiés, les agrégats sont liés par une phase co-matrice, conduisant à des bétons caractérisés par des propriétés meilleures que celles du béton conventionnel. En effet des études antérieures ont montré que l'incorporation de polymères dans un mortier de ciment ou du béton entraîne souvent une amélioration de la maniabilité et des propriétés mécaniques, en particulier une plus grande résistance à la flexion et une diminution du module d'élasticité [70, 71], une imperméabilité améliorée conduisant à la diminution de la diffusion des ions chlorure [72, 73], une plus grande résistance au gel [74], la réduction du taux de retrait [75], ainsi que l'amélioration de la durabilité [76, 77] des structures en béton.

L'amélioration de ces caractéristiques est due à la modification de la microstructure poreuse du béton ou du mortier. Le liant devient plus dense et la porosité totale ainsi que la taille des pores diminuent [78, 79].

Shaker et al. [80] ont montré qu'un PMC avec un ratio en masse polymère/ ciment de 15% a une étanchéité à l'eau plus importante, une meilleure protection de l'acier contre les chlorures, une amélioration de la résistance à l'abrasion et une meilleure résistance à la solution de sulfate par rapport aux bétons traditionnels.

Rossignolo et Agnesini [81] ont étudié les effets du latex à base du copolymère styrène-butadiène, avec un ratio P / C de 5% et de 10%, sur la durabilité du béton léger. L'utilisation de PMC a entraîné une baisse de l'absorption d'eau et la résistance aux attaques des produits chimiques et à la corrosion sont nettement améliorées. Différentes quantités de

polymère additionné est nécessaire pour obtenir diverses propriétés améliorées du mortier ou du béton. En ce qui concerne les propriétés mécaniques ou d'imperméabilité, l'addition d'un polymère de 3 à 20% est généralement nécessaire. Avec moins de 3% d'addition, les propriétés mécaniques ou d'imperméabilité ne change guère.

Des travaux antérieurs avaient également pour objet l'étude de la durabilité des mortiers modifiés aux polymères, il a été trouvé que la profondeur de pénétration et le coefficient apparent de diffusion des ions chlorure de ces mortiers sont inférieurs à ceux du mortier de ciment. En effet, Saija [82] a montré qu'en augmentant le rapport P/C (Polymère/ciment) pour un mortier modifié par un polymère acrylique, la pénétration des ions chlorure diminue. Benosman [83] a aussi étudié l'effet de la substitution partielle du ciment par le polyéthylène téréphtalate (PET) sur la diffusion des ions chlorure.

Les résultats obtenus dans ces études antérieures, sont en accord avec ceux trouvés par Gao [84] sur des bétons modifiés par le polymère (ester polyacrylique (PAE)) et de la fumée de silice, qui montrent que le coefficient de diffusion efficace des ions chlorure diminue avec l'augmentation du rapport P/C et de la teneur en fumée de silice. Yang [73] confirme ces résultats en modifiant le ciment par le polymère Styrène-Butadiène (SBR) ; il a montré que la microstructure du mortier est modifiée avec une réduction de la taille des pores et de la porosité totale.

Pour les bétons modifiés par adjonction de polymères acryliques, Ohama [85] a proposé un modèle simplifié, amélioré récemment par Beeldens et al. [86], qui décrit le mode d'interaction entre la phase organique et la phase cimentaire en cours d'hydratation. Selon ce modèle, le polymère formerait un film autour des grains de ciment et retarderait la réaction d'hydratation.

Les différentes étapes conduisant à la formation de la matrice mixte polymère/ciment sont présentées sur la Figure I. 6 :

- la première étape correspond au mélange des composants (polymère, grains de ciment, agrégats) et au début de l'hydratation.
- dans la deuxième étape, une fraction des particules de polymère se dépose à la surface des grains de ciment et des agrégats. Ces particules peuvent coalescer et former un film à

la surface de certains grains, retardant ou inhibant ainsi la réaction d'hydratation de ces grains.

- à la troisième étape, les hydrates précipitent dans la phase interstitielle liquide, conduisant à la formation d'un composé mixte organique/inorganique.
- les processus d'hydratation et de formation du film polymère se poursuivent dans la dernière étape : la fraction de particules polymères qui est encore présente dans la dispersion devient confinée au niveau des pores capillaires et à l'interface agrégats/matrice. C'est cette fraction qui contribue le plus à l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau.

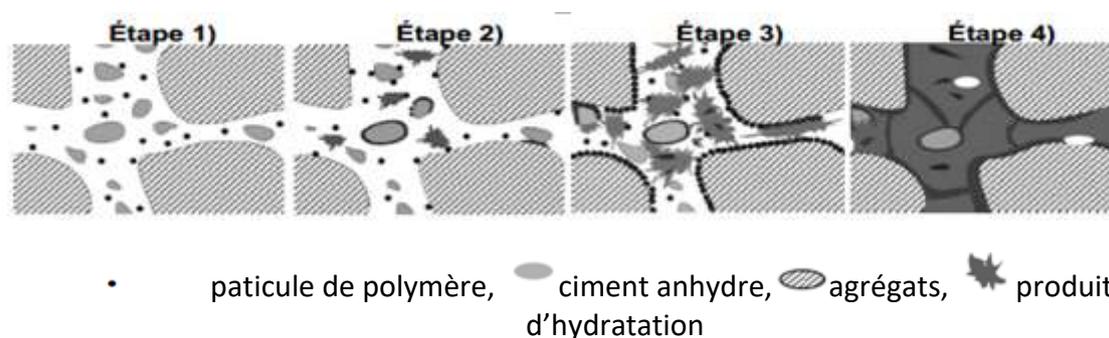


Figure I. 6: Schéma du modèle simplifié expliquant la formation d'une matrice mixte polymère/ciment [85]

Aggarwal et al. [87] ont étudié les propriétés des mortiers de ciment modifiés par une émulsion d'époxyde et les ont comparées à celles des mortiers modifiés par une émulsion d'acrylique ainsi qu'à celles des mortiers non modifiés. Les résultats de cette étude ont montré que l'ajout de polymère dans les mortiers de ciment améliore l'ouvrabilité, augmente la résistance à la flexion et à la compression et diminue l'absorption de l'eau et la carbonatation ainsi que la pénétration des ions chlorure. Ils signalent qu'au même ratio polymère/ciment, l'émulsion d'époxyde manifeste des propriétés légèrement meilleures que celles de l'émulsion acrylique. Ainsi, les mortiers à base d'émulsion d'époxyde est un matériau qui a le potentiel d'être utilisé pour les travaux de réparation en milieu humide et aux environnements industriels.

4. 2. 3 Bétons à matrice organique «BMO» : polymer Concrete (PC)

Dans ce béton, la matrice cimentaire ou le liant (ciment Portland/eau) dans le béton conventionnel, est remplacé par une matrice organique : un polymère. Le béton obtenu est

connu sous la dénomination anglo-saxonne « Polymer Concrete PC ». Il est désigné par béton à matrice organique BMO ou « béton polymère ». Ce polymère est parfois thermoplastique mais généralement thermodurcissable.

Lorsque la charge est constituée de sable, le composite obtenu est appelé mortier polymère. Parmi les autres charges minérales figurent la pierre concassée, le gravier, le calcaire, la craie, le condensât de silice (poudre de silice, poussière de silice), le granit, le quartz, l'argile, le verre expansé et les fines particules métalliques.

Comparé au béton de ciment Portland, ce composite possède une faible perméabilité et une meilleure résistance aux attaques chimiques [88, 89].

Ce béton polymère a été utilisé dans les années 50 essentiellement dans la fabrication du marbre synthétique et des sanitaires (comptoirs, lavabos, ...). Ses applications se sont ensuite diversifiées et ont énormément augmentées dans le domaine du génie civil.

Des efforts considérables ont été faits pour développer l'utilisation du BMO en tant que matériau de réparation pour béton. Son durcissement rapide, son excellente adhérence au béton, sa résistance mécanique élevée et sa durabilité en font un matériau de réparation très attractif.

De plus, le béton à matrice organique a permis la production d'une large gamme de produits préfabriqués y compris les égouts, les réservoirs pour acide, revêtement de tunnels, carrelage, des moulures architecturales, les barrières médianes d'autoroutes... Cette diversité de produits a été obtenue grâce : à la capacité de ce matériau à se mettre en œuvre sous des formes complexes, sa moulabilité, son excellent amortissement des vibrations ainsi qu'à sa faible conductivité thermique. Ce produit, dont les propriétés sont très attractives, a été non seulement utilisé pour remplacer le béton mais aussi d'autres matériaux comme le métal par exemple la fonte pour les bases des machines.

La majeure partie des travaux sur les BMO a été réalisée avec les résines époxy, polyester et furane par la suite le Poly(méthacrylate de méthyle) a été utilisé ainsi que le styrène.

Les considérations importantes dans le choix d'un système de résine sont le faible coût, la durabilité dans des conditions d'exposition prévues, l'adhérence aux agrégats, la facilité de mise en œuvre (ouvrabilité) ainsi que la rapidité de durcissement.

Les résines époxy sont les plus employées et sont préférables au polyester en raison de leurs meilleures propriétés mécaniques ainsi qu'une meilleure durabilité lorsqu'ils sont soumis à de rudes conditions environnementales, mais le coût plus élevé représente un facteur de dissuasion dans leur large utilisation. Une étude comparative des propriétés des bétons à base de polyester et d'époxy, montre que ce dernier a de meilleures propriétés. Cependant, les propriétés du béton polyester peuvent être améliorées jusqu'au même niveau par addition de microcharges [90].

Quelques propriétés de bétons de résine courants sont comparées à celles du béton conventionnel au Tableau I. 2. Le Tableau I. 3 regroupe quelques caractéristiques générales et applications des bétons polymère.

Tableau I. 2 : Propriétés types des bétons de résine courants et du béton de ciment Portland [91]

Type de liant	Densité	Absorption d'eau (%)	Résistance en compression (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance en flexion (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Coeff de Poisson
Poly(méthacrylate de méthyle)	2.0-2.4	0.05-0.60	70-210	9-11	30-35	35-40	0.22-0.33
Résine polyester	2.0-2.4	0.30-1.0	50-150	8-25	15-45	20-40	0.16-0.3
Résine époxy	2.0-2.4	0.02-1.0	50-150	8-25	15-50	20-40	0.30
Résine furanique	1.6-1.7	0.20	48-64	7-8	-	-	-
Béton de ciment Portland	1.9-2.5	5-8	13-35	1.5-3.5	2-8	20-30	0.15-0.20

Tableau I. 3 : Caractéristiques générales et applications des bétons polymère [91]

Poly(métha-crylate de méthyle)	
Caractéristiques générales	Faible tendance à absorber l'eau, haute résistance au gel-dégel, faible retrait pendant et après la prise, très bonne résistance à l'attaque chimique et une durabilité aux agressions environnementales.
Applications	Utilisé dans la fabrication d'escaliers, des plaques de façade et des bordures de trottoir.
Résine polyester	
Caractéristiques générales	une bonne adhérence à d'autres matériaux, une bonne résistance au gel-dégel et aux attaques chimiques.
Applications	En raison de son faible coût, il est largement utilisé dans les panneaux, pour les bâtiments publics et commerciaux, le carrelage, les tuyaux, les escaliers ainsi que pour la mise en œuvre de diverses pièces préfabriqués et coulés sur place dans des travaux de construction.
Résine époxy	
Caractéristiques générales	forte adhérence à la plupart des matériaux de construction; faible retrait, résistance chimique élevée, bonne résistance au fluage et à la fatigue et faible absorption d'eau.
Applications	Les résines époxy sont relativement coûteuses; elles sont principalement utilisées dans des applications spéciales, y compris dans le mortier pour sols industriels, les revêtements antidérapants pour les autoroutes, les revêtements pour murs extérieurs et la réparation des structures détériorées.
Résine furanique	
Caractéristiques générales	Ils sont des matériaux composites à haute résistance aux produits chimiques (milieu aqueux acide ou basique) ; ils ont une forte résistance aux liquides organiques polaires tels que les cétones, les hydrocarbures aromatiques et les composés chlorés.
Applications	Les mortiers et les coulis de résine furanique sont utilisés pour la fabrication des briques, des planchers et des revêtements qui résistent aux produits chimiques, aux températures élevées et aux chocs thermiques.

4. 3 Ouvrabilité, comportement mécanique et durabilité des Mortiers/Bétons polymère

4. 3. 1 Ouvrabilité

L'ouvrabilité est un terme général utilisé dans la description des propriétés du béton frais. Elle est souvent définie comme étant la quantité de travail mécanique nécessaire pour le compactage du béton sans ségrégation. Cette définition est utile car la résistance finale du béton est largement influencée par le degré de compactage. Une légère augmentation de la teneur en vide à cause d'un compactage insuffisant peut conduire à une grande diminution de la résistance.

Les principales caractéristiques de maniabilité sont la cohérence (ou fluidité) et la cohésion. La cohérence est utilisée pour mesurer la facilité d'écoulement du béton frais. Et la cohésion est utilisée pour décrire la capacité du béton frais pour contenir tous les ingrédients ensemble sans ségrégation et ressuage excessif.

Le coût élevé des résines a incité les chercheurs à trouver une solution pour réduire le taux du liant dans le béton tout en conservant une mise en œuvre aisée. L'addition de cendres volantes, sous-produit de la combustion du charbon, dans la composition des bétons résineux a été rapportée par plusieurs auteurs. Ils ont montré que ceci conduit non seulement à l'amélioration de l'ouvrabilité du béton polymère, mais provoque également un effet notable sur les propriétés mécaniques [92].

Les cendres volantes sont utilisées en tant que charge dans la composition des bétons et des mortiers polymère pour améliorer l'ouvrabilité à l'état frais ; les produits résultant ont une excellente finition de surface. Plusieurs études ont montré que la petite taille des particules sphériques contribue à un meilleur empilement du squelette granulaire. Ceci réduit la porosité et entrave la pénétration des agents agressifs, améliorant ainsi considérablement la résistance chimique du béton polymère [93].

Rebeiz [94, 95] a également formulé un béton à base de polyester insaturé issu du recyclage du PET (polyéthylène téréphtalate). La composition de ce béton a été optimisée en tenant compte des caractéristiques d'ouvrabilité et de résistances mécaniques. Il a remarqué que l'ajout de cendres volantes améliore considérablement la mise en œuvre du béton frais ainsi

que sa cohésion. Il a constaté, de plus, qu'une meilleure distribution granulaire est obtenue conduisant à un matériau caractérisé par des propriétés mécaniques élevées.

Muthukumar et al. [96] ont étudié l'optimisation du mélange granulaire des bétons de résine. Pour ce faire, ils ont synthétisé des séries de résines furaniques basées sur l'alcool furfurylique, le furfural et le formaldéhyde. En utilisant ces résines comme une première variable, un mélange granulaire optimisé ayant un minimum de teneur en vides comme deuxième variable et la poudre de silice (microfiller) comme la troisième variable, quinze différentes combinaisons ont été élaborées. Les résultats obtenus ont montré qu'une teneur en résine de 9,4% dans le mortier de béton polymère a été jugée suffisante pour avoir une bonne ouvrabilité adaptée à de nombreuses applications. Depuis, le béton polymère est réalisé de préférence avec une faible teneur en résine. Une limite inférieure de 8,5% a été choisie en fonction de l'ouvrabilité du mortier de béton polymère. La limite supérieure de 12% a été fixée sur la base de la ségrégation observée dans le mortier de béton polymère, même dans le cas de la composition ayant une teneur de 13 %. La ségrégation était plus importante dans le cas des essais à 15% de liant. Les formulations des bétons étaient de la manière suivante : résine = 8,5 – 12%, agrégats = 70 – 87,5% et microfiller = 5 – 15% en masse.

L'effet du temps de durcissement sur la résistance à la compression des différents systèmes a été également étudié. Ils ont montré qu'il y a un gain de résistance avec le temps, mais les différents bétons polymère n'avaient pas le même comportement, vu qu'ils n'avaient pas la même composition en résine (Tableau I. 4).

Tableau I. 4 : Les différentes compositions étudiées par Muthukumar et al. [96]

Type de résine	Composition correspondant au maximum de résistance			Résistance à la compression (MPa)
	Résine (%)	Agrégats (%)	Microfiller (%)	
Résine A	11.25	73.75	15	60.2
Résine B	11.25	73.75	15	82.0
Résine D	7.5	77.5	15	84.3
Résine C	7.5	77.5	15	78.9
Résine E	7.5	77.5	15	75.1

Avec

Dénomination	Alcool furfurylique (mol)	Furfural (mol)	Formaldéhyde (mol)
Résine A	1	-	-
Résine B	1	0,25	-
Résine D	1	0,50	-
Résine C	1	0,75	-
Résine E	1	-	0,5

Yeon et al. [97] ont étudié l'ouvrabilité d'un béton résineux à base de gravier recyclé issu du concassage de mortier et de béton polymères (Tableau I. 5) et de sable siliceux. Le liant utilisé est constitué de 70% en masse d'une résine polyester insaturé (UP) et 30% de monomère methyl methacrylate (MMA). Ce béton a été fabriqué avec 9% en masse de liant et un filler calcaire a été ajouté à 18% pour réduire la quantité de résine utilisée. Les résultats trouvés ont été comparés à ceux du béton à granulats naturels. Les compositions des bétons réalisées sont consignées dans le Tableau I. 6.

Tableau I. 5: Taille des grains des granulats [97]

Type	Type d'agrégats	Taille (mm)	Symbole
Béton polymère naturel	agrégats grossiers concassés	5-10	CA (9-13)
Béton polymère recyclé	Déchets de béton polymère concassés	5-9	PC (5-9)
		9-13	PC (9-13)
	Déchets de mortier polymère concassés	5-9	PM (5-9)
		9-13	PM (9-13)

Tableau I. 6 : Les dosages en pourcentage massique des différents bétons étudiés [97]

Dosages en pourcentage massique					Rapport liant : filler
Liant	Filler	Granulats grossiers	Granulats fins ($\leq 5\text{mm}$)	Granulats fins ($\leq 0,8\text{mm}$)	
UP-MMA	carbonate de calcium broyé	gravier concassé (5 types)	Sable concassé	Sable concassé	1 : 2
9	18	43,8	14,6	14,6	

D'après cette étude, l'ouvrabilité du béton polymère est principalement influencée par la viscosité et par la quantité utilisée de liant, mais les résultats trouvés (Figure I. 7) montrent que le type, la forme et la taille des granulats ont aussi un effet important sur cette propriété. En effet, le béton polymère naturel présente l'affaissement le plus important. L'utilisation de granulats recyclés provoque la diminution de l'ouvrabilité du béton et la valeur de l'affaissement dépend essentiellement de la taille des granulats recyclés et non de leur origine (béton ou mortier polymère). En outre, la forme des granulats recyclés a un impact sur la maniabilité du béton. En effet, pour la même taille, si les angles des grains sont pointus, l'ouvrabilité du béton est réduite.

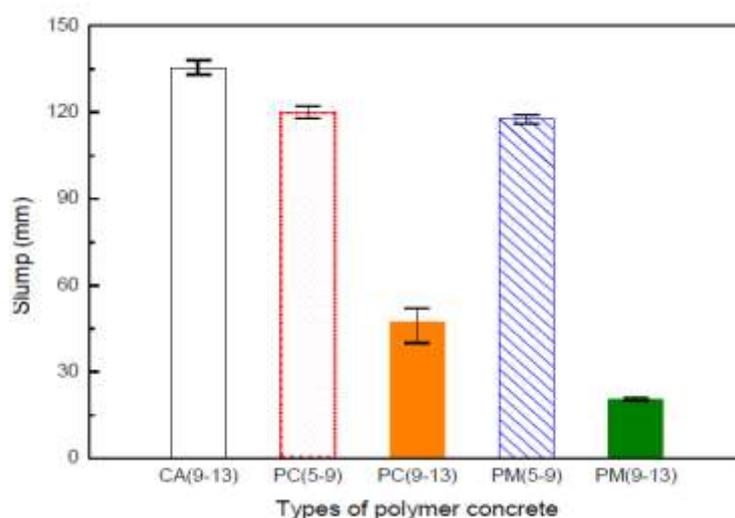


Figure I. 7 : Comparaison des affaissements des différents bétons [97]

Ahn [98] a étudié l'effet de l'ajout de deux types de monomères : le di-acrylate de calcium et le di-acrylate de zinc, sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du béton époxydique. Il a été trouvé que le di-acrylate de zinc améliore considérablement l'ouvrabilité ainsi que la pratique d'utilisation. Les deux monomères utilisés améliorent les résistances à la flexion et à la compression. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les bétons à base de méthacrylate de méthyle et de polyester [99].

4. 3. 2 Comportement mécanique

Les travaux antérieurs portant sur les bétons et mortiers résineux avaient pour objectif d'optimiser leur formulation tout en aboutissant aux propriétés physiques et aux résistances mécaniques souhaitées. Les approches utilisées sont pour la plupart expérimentales.

Mirouzi et al. [100] ont optimisé la formulation de micro-bétons de résine polyester. Dans cette optimisation, ils ont utilisé une méthode empirique se basant sur le principe du point de saturation des sables avec la résine. La démarche consiste à déterminer une formule en utilisant deux types de sable, le premier est fin et le second est moyen, en partie égale (50% sable fin, 50% sable moyen). L'utilisation de deux types de sable a pour but l'amélioration du squelette granulaire. Pour obtenir la saturation du béton, ils ont fait varier le taux de résine par pas. Un taux de 13% de résine s'est avéré insuffisant car une non saturation du sable a été observée, en effet, une grande partie du sable n'a pas été mouillée. Le taux de résine a alors été augmenté jusqu'à 25%, la composition ainsi obtenue a encore montré une non saturation totale mais s'est révélée être un bon indicateur de référence pour arriver à l'optimisation. Ils ont procédé ensuite par pas de 5%. A 30% de taux de résine, une pâte très liquide a été obtenue indiquant une sursaturation. Ils ont donc opté de façon empirique pour une valeur moyenne se situant entre 25% et 30%. Finalement un taux moyen de 27 % a été adopté.

Trois formulations de mortiers ont été étudiées ; elles sont consignées dans le Tableau I. 7.

Tableau I. 7 : Compositions étudiées [100]

Composition (%)		I	II	III
Granulats	Sable fin	40	50	60
	Sable moyen	60	50	40
Liant	Résine	27	27	27
	Durcisseur	2.4	2.4	2.4

Des essais de flexion et de compression ont montré que la formulation III donne les meilleurs résultats (Tableau I. 8). Cette formulation a été retenue pour fabriquer les micro-bétons. Dans les différentes compositions, le taux du sable fin et moyen, le taux de la résine et celui du durcisseur ont été gardés constants. C'est le rapport G/S (granulats/sable) qui a été varié : G/S= 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2.

Tableau I. 8 : Résistances mécaniques des formulations étudiées [100]

Formulation	I	II	III
Flexion (MPa)	20	21	23
Compression (MPa)	51	58	70

Il a été constaté que les résistances à la flexion et à la compression augmentent avec le rapport G/S jusqu'à la valeur 1, puis diminuent progressivement au-delà de cette valeur. Il apparaît ainsi, que la résistance à la traction par flexion est plus faible lorsque le rapport G/S =2.

Pour un rapport G/S élevé, l'adhérence entre la résine et les granulats devient mauvaise ce qui confère au béton de résine une mauvaise qualité. Les meilleures résistances à la traction par flexion et à la compression sont obtenues pour le rapport G/S =1.

Abdel-Fattah et El-Hawary [101] ont étudié le comportement en flexion des bétons polymère à base d'époxy et de polyester. Il a été constaté que le module de rupture de ces bétons est trois fois plus élevé que celui du béton ordinaire.

Varughese et Chaturvedi [102] ont utilisé des cendres volantes comme granulats fin dans les bétons polymère à base de polyester. La résistance mécanique et la résistance à l'absorption d'eau, avec ajout de cendres volantes en tant que charge, ont été améliorées jusqu'à 75%.

Gorninski et al. [6] ont évalué et comparé le béton polymère avec le béton de ciment Portland. Le module d'élasticité du béton polymère a été mesuré. Selon les données publiées, il y a eu une augmentation de la résistance à la compression axiale avec l'augmentation de la concentration de cendres volantes. En outre, des valeurs élevées de module d'élasticité ont été obtenues et la valeur maximale est de 29 GPa.

Shokrieh et al. [103] se sont intéressés aux bétons polymère à base de résine époxyde et ayant comme charge un sable de fonderie siliceux et des fibres de verre hachées. La résine époxyde utilisée est une DGEBA réticulée par un durcisseur polyamine. Les pourcentages massiques, du liant polymérique, utilisés sont 10%, 15% et 20%. Les fibres de verre ont été ajoutées de 0,2 à 4%. Avant leur caractérisation, les échantillons ont été laissés durcir à température ambiante pendant 7 jours suivi d'un post-durcissement à 80°C pendant 2 heures. La résistance à la compression, à la flexion trois points ainsi que l'adhérence à l'acier ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du pourcentage massique de résine jusqu'à 15% et la diminution des fibres hachées à 0 % permet l'augmentation de la résistance à la compression. Le pourcentage de résine est le facteur le plus influant sur cette dernière. L'augmentation du pourcentage de résine permet également d'augmenter la résistance à la flexion ; l'augmentation du pourcentage de fibres hachées jusqu'à 2 % améliore aussi cette propriété. L'adhérence de ce béton polymère à l'acier manifeste la même évolution que la résistance à la compression.

Jung et al. [104] ont effectué leurs travaux sur un béton de résine époxyde destiné à la réparation des pistes d'atterrissage. Les échantillons ont été préparés à température ambiante (25°C) à différents rapports massiques (granulats/résine) : (90/10, 85/15, 80/20 et 70/30). Deux tailles de granulats ont été utilisés (0,85-1,2 mm, 0,25-0,6 mm) dans un rapport 2 : 1. La résistance à la compression et à la flexion ainsi que la dilatation thermique ont été étudiées pour évaluer son applicabilité à la réparation de ces pistes. Les résistances à la compression obtenues après 2h, 4h et 6h sont respectivement 22,25 MPa, 40,72 MPa et 55,71 MPa. A partir des essais de compression et de flexion réalisés, ils ont constaté que l'échantillon de béton de polymère avec 20% de résine représente la résistance maximale à la compression et une résistance à la flexion relativement élevée, respectivement égales à 55,71 MPa et 21,72 MPa. Ces résultats sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus pour le béton à base de ciment. Cet échantillon a aussi le plus haut module d'Young parmi les échantillons testés, et une bonne ouvrabilité facilitant le processus de mélange et de compactage. Son coefficient de dilatation thermique est aussi nettement supérieur à celui du béton de ciment (au moins 2,5 fois) ceci est dû à la matrice polymérique. Cette grande différence peut provoquer une défaillance du béton polymère ou une défaillance à

l'interface entre le béton de ciment et le béton polymère, si celui-ci est appliqué à une partie d'une piste à des fins de réparation.

Golestaneh et Amini [105] ont évalué la résistance mécanique des bétons polymère à base de résine époxyde chargés en poudre de silice. Les pourcentages massiques de résine et de filler de silice utilisés, sont respectivement : 10%, 15%, 20% et 100%, 150%, 200%. Il a été conclu que la quantité de polymère et de filler dans la composition des bétons fabriqués a une grande influence sur la résistance mécanique. En général, les charges fines peuvent entraîner une forte résistance mécanique puisqu'elles ont un compactage moléculaire élevé. L'échantillon du béton polymère avec 15% de résine et 200% de charge, présente les résistances maximales à la compression et à la flexion. La résistance à la traction a été maximisée avec 20% de résine et 200% de charge. Pour cet échantillon, la résistance à la compression, à la flexion et à la traction sont respectivement 128,9 ; 22,5 et 16,2 MPa. La résistance mécanique des bétons polymère fabriqués est 4 à 5 fois plus élevée que celle du béton de ciment Portland.

Elalaoui et al. [106] avaient pour objectif d'optimiser la formulation d'un béton de résine. Le liant utilisé est un pré-polymère appartenant à la famille d'époxyde de type Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) réticulé par un durcisseur de type amine tertiaire aliphatique. Le squelette granulaire d'origine silico calcaire est constitué d'un sable et d'un gravier de classe granulométrique 0/4 et 4/10 respectivement. Ils ont optimisé leur formulation en deux étapes afin d'améliorer l'ouvrabilité tout en assurant des propriétés mécaniques et rhéologiques convenables. La première étape a permis d'adopter un rapport G/S égale à 0,54 ; c'est un mélange composé de 35% de gravier et 65% de sable en masse. Les propriétés physiques ont été étudiées dans une deuxième étape. Elles ont été réalisées à température ambiante en faisant varier la quantité de liant pour le mélange granulaire optimale (G/S = 0,54) adopté. Une étude comparative du béton résineux optimal obtenu avec un béton hydraulique cimentaire a été effectuée. A 7 jours, la résistance maximale à la flexion obtenue pour un pourcentage de polymère égal à 13% est de 26 MPa contre 2 à 8 MPa pour un béton hydraulique ordinaire (BHC). Pour la compression une résistance de 91 MPa est enregistrée ce qui est nettement supérieure à 13-35 MPa pour un BHC. Le traitement thermique a montré que le béton hydraulique perd plus de matière : 3,2% contre 1% à 250°C. La stabilité thermique, à des températures élevées, par rapport au béton témoin a

été améliorée grâce à l'ajout d'ignifugeants. Cette opération conduit également à l'amélioration des propriétés mécaniques et élastiques et à l'augmentation de la conductivité thermique du béton résineux.

On peut également citer les travaux de Haidar et al. [107] qui avaient pour but l'optimisation de la formulation des micro-bétons de résine. Ces derniers ont été fabriqués en mélangeant la résine époxyde et l'amine aliphatique avec les granulats. Les granulats utilisés sont constitués d'un mélange de sable grossier (S) et de gravier fin (G) avec un rapport $G/S = 0,25$. Le pourcentage du liant (résine + durcisseur) varie entre 5 et 13% en masse. Des essais de compression et de flexion ont été conduits à différents âges (1, 3, 7 et 21 jours). Les résultats obtenus montrent que la résistance mécanique augmente avec l'âge de l'éprouvette. Un maximum est obtenu pour 9% de liant. En effet, l'augmentation de la résistance est limitée lorsque la teneur en résine est comprise entre 11 et 13%. Pour 9% les valeurs de la résistance à la compression et à la flexion, obtenues, sont respectivement 70 MPa et 26 MPa à un âge de maturation de 21 jours. Des fillers calcaires ont été utilisés pour diminuer le taux de résine. Un taux optimal de 7% de polymère a été retenu. L'ajout des fillers limite les phénomènes de retrait et de fluage, tout en augmentant la résistance à la compression (supérieure à 100 MPa) ; ceci permet ainsi de diminuer, d'environ 30%, le coût du béton résineux.

Riberio et al. [108] ont étudié l'effet de la température de conservation sur des mortiers à base de résine époxyde. Le système époxy-amine utilisé est constitué d'un diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'une amine aliphatique. Les mortiers étaient constitués de 20% de liant polymérique et d'un sable de fonderie siliceux. La Figure I. 8 illustre leurs courbes contrainte-flèche obtenues pour les différentes températures de conservation. Ils ont trouvé que la résistance à la flexion diminue en augmentant la température et le comportement devient ductile.

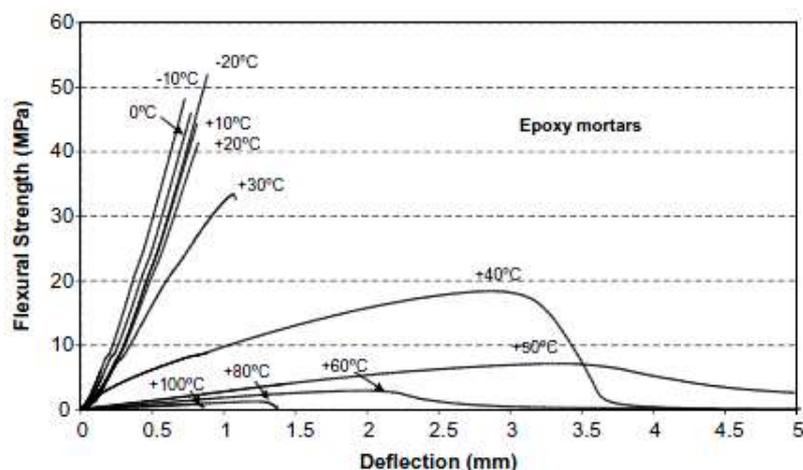


Figure I. 8 : Courbes contrainte-flèche des mortiers à base de résine époxyde obtenus par essai de flexion après différentes températures de conservation [108]

Shi-Cong et al. [109] ont étudié un nouveau type de béton polymère fabriqué avec des granulats en verre recyclé de diamètres ($d_{\text{sable}} < 2,36 \text{ mm}$ et $5\text{mm} < d_{\text{gravier}} < 10\text{mm}$) et des fillers en cendres volantes et en métakaolin dont les pourcentages sont de 0%, 10% et 15% par rapport à la masse totale des granulats. Le liant utilisé est à base de résine époxyde (DGEBA) réticulée avec une amine aliphatique. Les résultats obtenus montrent que 75% de la résistance maximale à la compression est obtenue après 1 jour contre 20% pour le béton cimentaire. Il a été également montré que l'augmentation du pourcentage des fillers, en substitution du sable, améliore cette résistance. Ce résultat peut être expliqué par une meilleure homogénéité et une meilleure ouvrabilité du béton résultant. La caractérisation des propriétés physiques de ce béton a montré qu'il a une faible porosité apparente (2,42%) et une faible absorption d'eau (1,13%).

Lokuge et al. [110] ont étudié l'influence de l'incorporation de cendres volantes sur les propriétés mécaniques des mortiers résineux à base d'époxyde, de vinylester et de polyester en faisant varier les proportions de résine (20, 30 et 40%) et des cendres volantes (8 et 16%). Les résultats obtenus ont montré que les mortiers à base de polyester présentent une résistance à la compression qui augmente avec le taux de cendres volantes alors que les résistances à la compression des mortiers à base d'époxyde et de vinylester augmentent pour un certain taux d'ajout et diminuent par la suite. La proportion optimale de cendres volantes pour le mortier à base d'époxyde est de 8%. La résistance à la compression passe

de 92 MPa pour 0% de cendre volantes à 100 MPa pour 8% et rechute à 87 MPa pour une addition de 16%.

Carrión et al. [111] ont étudié un mortier à liant polymérique fabriqué avec une résine de polyester insaturé, des microfillers (<1mm) et du sable recyclé (0/4mm) issu du broyage, du nettoyage, du criblage et du tamisage du béton d'anciennes traverses de chemin de fer. Ils ont suivi l'évolution des résistances mécaniques en faisant varier le taux de résine (11, 12 et 13%), la nature du sable recyclé et la distribution granulaire des microfillers.

Ils ont remarqué qu'en gardant le même type de sable et microfiller et en augmentant le pourcentage de résine, les résistances mécaniques devenaient plus importantes. En effet, la résistance à la compression passe de 79,87 MPa pour 11% de résine à 94,13 MPa pour 12% de liant. Ils ont remarqué aussi que la substitution de 50% du sable recyclé par du sable naturel a engendré l'augmentation de la résistance à la flexion de 28,2% et à la compression de 23,2%.

4. 3. 3 Durabilité

La durabilité d'un matériau est définie comme étant son aptitude à préserver ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques après son exposition à des conditions environnementales agressives. Plusieurs études ont été réalisées sur la durabilité du béton Portland [112, 113]. Cependant, peu d'informations sont disponibles concernant la résistance des bétons polymère aux agressions environnementales alors que leur utilisation dans diverses applications connaît un grand essor. Il est alors important d'étudier l'éventuel changement de leurs propriétés lorsqu'ils sont soumis à de sévères conditions en particulier à : des cycles de gel-dégel, des cycles séchage-humidification, des changements cycliques de radiation solaire ou de température, conditions maritimes ...

Ohama [114] a étudié la résistance du béton de polyester à l'eau chaude. Des échantillons cylindriques ont été immergés dans l'eau bouillante pendant une année avant d'être testés en compression et en traction par fendage. Il a été conclu que la profondeur d'érosion dans ce béton augmente avec la durée d'immersion sans changement de masse apparente.

Ohama et al. [115] ont également mesuré les effets de différents types de solutions chimiques sur la résistance à la compression d'un béton de poly (méthacrylate) de méthyle après un mois d'immersion. Les résultats obtenus ont montré que ce matériau est

sévèrement attaqué par l'acétone, le toluène, et légèrement par les acides. Cependant, ce béton montre une bonne résistance à l'eau potable, aux solutions basiques et salines ainsi qu'au kérosène et à l'huile de colza.

Chawalwala [88] a étudié la durabilité de deux types de bétons polymère à base de vinyle et de polyester utilisé comme revêtement anti-usure d'un tablier de pont. Ces bétons ont été exposés à l'eau et des produits chimiques comme l'huile de moteur et des solutions antigel. Il a été conclu que le taux de dégradation des propriétés du béton sont principalement dus à la faiblesse de l'interface agrégat- matrice polymérique.

Une étude faite par Mebarkia et al. [116] sur l'effet de l'exposition d'un béton de polyester à différentes solutions de pH variables, montre une diminution de 20% de la résistance à la compression après immersion dans l'eau pendant un mois. Les résultats présentés dans la Figure I. 9 montrent également que la réduction la plus importante de la résistance est observée pour l'exposition du béton à une solution de NaOH. Lors d'une exposition de longue durée à l'eau (12 mois), ils ont constaté que la résistance en compression des éprouvettes immergées a diminué et que la plus forte baisse de la résistance est produite dans le premier mois (Figure I. 10). La réduction de la résistance du béton polymère est probablement due à la dégradation de l'interface par la diffusion de l'eau dans le béton. Le traitement des agrégats par le silane (agent de couplage qui assure la cohésion entre les agrégats et la matrice polymérique) conduit à l'amélioration de la résistance du béton polymère lorsqu'il est immergé dans l'eau.

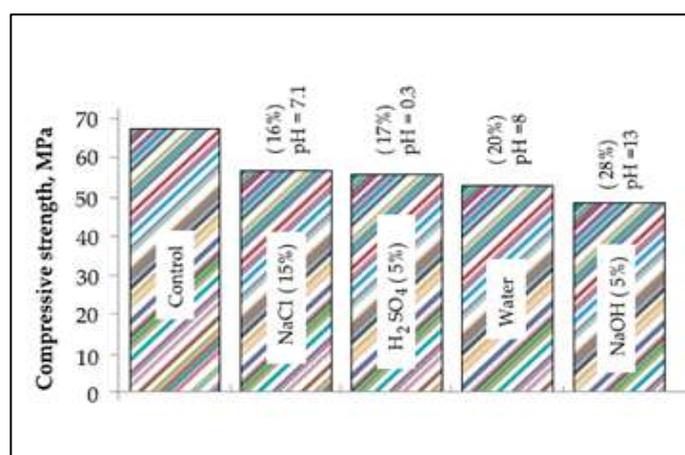


Figure I. 9 : La résistance à la compression et le pourcentage de la perte en résistance (entre parenthèses) du béton polymère après 1 mois d'immersion dans diverses solutions corrosives [116]

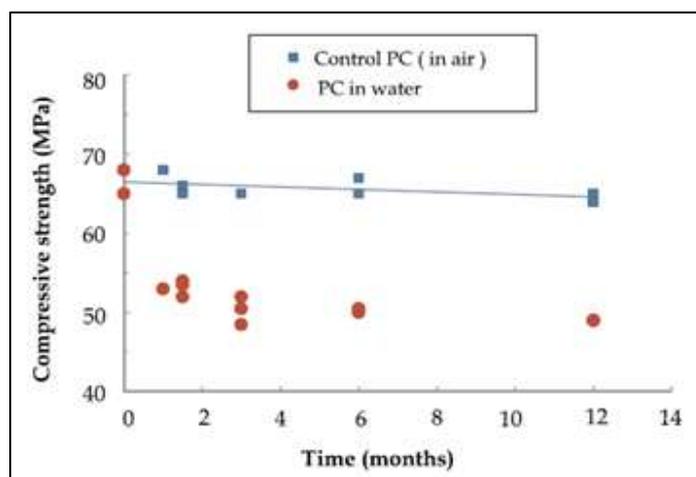
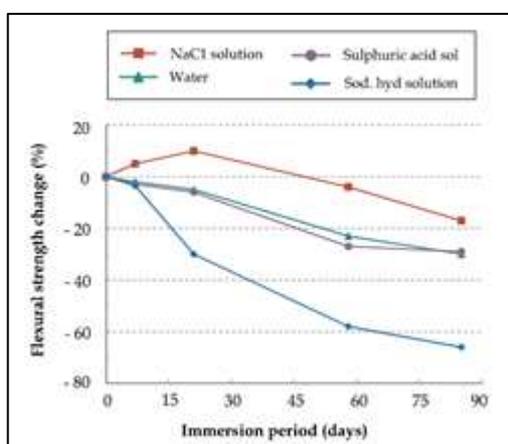
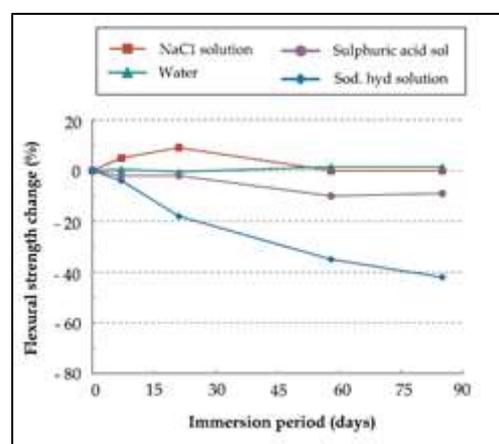


Figure I. 10 : Mesures de la résistance en compression du béton polymère à différentes durées d'immersion dans l'eau [116]

Une étude comparative réalisée par Ribeiro [117] sur des bétons polyester et époxy exposés à l'eau et à divers agents chimiques, montre une diminution de la résistance à la flexion après leur immersion dans l'eau et dans d'autres agents chimiques comme le montre la Figure I. 11 (a) et (b). On observe une meilleure résistance du béton époxy par rapport au béton polyester.



a) Béton polyester



b) Béton époxy

Figure I. 11: La perte en résistance à la flexion (%) en fonction de la durée d'immersion dans les différentes solutions [117]

Une étude faite par Silva et al. [118] sur des mortiers de polyester et d'époxy (le taux du liant étant égal à 20% par rapport à la masse totale) vieilliss expérimentalement sous l'action de 10 000 heures de cycles de : température, humidité et brouillard de sel a montré que:

- les actions environnementales accélérées avaient un effet plus significatif sur la résistance du mortier époxy que sur celle du mortier de polyester.
- une diminution substantielle de la résistance des mortiers époxy, atteignant 30%, a été enregistrée après des cycles d'humidité, et sa déformation ultime moyenne a presque doublé.
- les cycles de pulvérisation du brouillard de sel définis comme suit: 8 heures de brouillard salin (50g/L de NaCl) à une humidité de 98% suivis de 16 heures de séchage à 35°C, ont entraîné une réduction des résistances mécaniques en particulier celles du mortier époxy.
- des observations au MEB (microscopie électronique à balayage) indiquent que les cycles thermiques (12 heures à 20°C, suivi de 12 heures à 50°C, avec une humidité relative maintenue à 80%) influent sur la texture des mortiers et provoquent la coalescence des pores, notamment dans le mortier de résine époxy.

Yamamoto [119] a immergé un mortier Portland et un mortier polyester dans des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique à 10% pendant une durée de 28 jours. Aucune perte de masse n'a été observée pour le mortier de résine, cependant une baisse de 50% de la masse du mortier de ciment est détectée.

Dans le travail de Ghorbel et al. [120], la durabilité du micro-béton polymère (MPC) à base de résine époxy et du micro-béton cimentaire (MCC), exposés à l'acide citrique, sulfurique et à l'acide chlorhydrique, a été étudiée. Il apparaît que le meilleur indicateur pour évaluer ce type de dégradation est la variation relative de la résistance à la compression. Ce travail révèle de plus, que le MPC a une meilleure résistance que le MCC à l'attaque chimique. Une faible réduction des propriétés mécaniques a été observée suite à une exposition du micro-béton polymère (MPC) aux solutions d'acide sélectionnées. L'introduction de fillers calcaires dans la formulation du micro-béton polymère améliore ces propriétés mécaniques mais une dégradation de ces propriétés est observée lorsqu'il est exposé à l'acide chlorhydrique. En revanche, elle améliore sa résistance à l'attaque chimique par l'acide citrique et l'acide sulfurique. Une variation de la masse de tous les échantillons est observée en raison de l'absorption d'eau conduisant à la dégradation de l'interface résine-agrégats et donc à la diminution des propriétés mécaniques. Lorsque le béton micro-béton cimentaire (MCC) est immergé dans les solutions d'acide citrique et sulfurique, une perte de masse est détectée, celle-ci est plus importante que lorsqu'il a été exposé à l'acide chlorhydrique. Cependant, la

dégradation du MCC après son exposition à une solution d'acide chlorhydrique est plus importante que celle observée après son immersion dans l'acide citrique en raison des réactions chimiques conduisant à la formation d'une couche poreuse épaisse. Par conséquent, une diminution significative des propriétés mécaniques du MCC a été mise en évidence en raison de la fissuration du liant de ciment hydraulique et de sa dégradation chimique.

Agavrioloaie et al. [121] ont étudié les propriétés mécaniques, les caractéristiques physicochimiques et la durabilité d'un béton polymère à base d'une matrice époxy polyuréthane acrylique. Le béton a été formulé avec 30% de liant et 70% de deux types de granulats (à dosages équivalents) dont les dimensions sont : 0-1 mm et 1-3 mm. Après 21 jours de cure, les résistances à la compression et à la flexion obtenues sont respectivement 52,5 MPa et 11,52 MPa. Après 50 cycles de gel-dégel dans la gamme de température -15°C ; 20°C, le béton a perdu 11,58% de sa résistance à la compression. Suite à l'attaque par une solution acide (HCl à 18%) et une solution basique (KOH à 30g/L), le béton à matrice organique a montré une résistance chimique importante. En effet, les pertes de masse en % enregistrées lors de l'attaque acide et basique sont respectivement de 0,651 et de 0,511. L'absorption d'eau est égale à 0,627%. L'adhérence de ce béton polymère au béton de ciment Portland a été également testée par un essai de flexion 3 points sur une éprouvette bicomposée. Il présente une bonne adhérence dont la valeur est de 4,7 MPa.

Shi-Cong et al. [109] ont montré que l'addition des fillers au béton polymère à base de résine époxyde (DGEBA) réticulée avec une amine aliphatique améliore sa résistance aux agressions environnementales sévères. Cette durabilité a été testée par immersion pendant 28 jours dans: l'eau de robinet, l'eau de mer, une solution d' NaOH à 10%, une solution de Na₂CO₃ à 20% et une solution de H₂SO₄ à 10%. Une diminution de la résistance à la flexion a été observée seulement pour les échantillons immergés dans la soude et l'acide sulfurique.

5. Conclusion

D'après ces travaux antérieurs, il se dégage des points importants qui sont à l'origine de certains choix fixés au cours de ce travail :

- La formulation adéquate du béton et du mortier de résine dépend de la nature du liant et de sa composition. Les résines les plus utilisées sont le polyester et en particulier la résine époxy. Dans la littérature, les pourcentages massiques du liant varient généralement entre 5 et 25% selon la nature de la matrice organique et du type des granulats ajoutés. Ces bétons et mortiers résineux sont caractérisés par des résistances mécaniques beaucoup plus importantes que celles des hydrauliques.
- L'ouvrabilité du béton ou du mortier polymère à l'état frais a un impact très important sur sa structure poreuse une fois qu'il est durci et par conséquent sur leurs propriétés mécaniques et de durabilité.
- La durabilité de ces matériaux à matrice organique est influencée par la nature du liant ainsi que par la taille et la forme des granulats. Dans les travaux précédents, cette propriété a été étudiée en les exposants à différents agents chimiques et/ou à des conditions environnementales contrôlées en laboratoire (cycles gel-dégel, cycles séchage-humidification, cycles de températures, cycles d'irradiation UV...)
- La résistance à la diffusion des ions chlorure a été largement étudiée pour les bétons et mortiers hydrauliques ainsi que pour ceux modifiés par les polymères. La diffusion de ces ions dans les mortiers polymère n'a pas, à notre connaissance, été étudiée.

Cette étude bibliographique nous a conduit à fixer l'objectif de ce travail ; il s'intéresse à l'amélioration de l'ouvrabilité des mortiers de résine époxy en diminuant la viscosité du liant (par ajout de diluant) et à l'optimisation de la formulation selon le type de sable utilisé (normalisé ou recyclé) et selon l'application à laquelle le matériau est destiné (préfabrication ou réparation).

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre sont décrites les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des systèmes époxy-amine et le suivi de la réaction de réticulation. Les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques, physico-chimiques, mécaniques et de transfert (porosité accessible à l'eau, résistivité et diffusion des ions chlorure) des mortiers résineux et hydrauliques sont également détaillées.

1. Essais physico-chimiques

1. 1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

1. 1. 1 Principe de l'analyse

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique basée sur la mesure du flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement. Dans cette technique, les flux de chaleur (puissance thermique) associés aux transitions dans l'échantillon sont mesurés, dans une atmosphère contrôlée, en fonction du temps ou de la température lorsque la température du dispositif de mesure est programmée. La DSC est l'un des moyens les plus fiables et complet pour quantifier et détecter les transitions de phase d'un matériau. Outre les déterminations de températures et d'enthalpies de transformations de phases, la DSC permet aussi la mesure de la transition vitreuse (T_g) et les capacités calorifiques.

Dans ce travail, les essais de DSC ont été réalisés à l'aide d'un calorimètre modèle NETZSCH DSC, STA 449 F1 (Figure II. 1). L'appareil est équipé d'un four tubulaire vertical, à l'intérieur duquel il y a une plate-forme en platine munie de thermocouples intégrés de type S. Les creusets à échantillons de divers matériaux sont placés sur la plate-forme en deux positions (échantillon et référence).

Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant des creusets en alumine contenant une masse d'échantillon de l'ordre de 10 mg (l'erreur de la DSC est de 0,025 μg).



Figure II. 1 : Calorimètre NETZSCH DSC, STA 449 F1

1. 1. 2 Protocole d'analyse

La calorimétrie différentielle à balayage a été choisie pour suivre la réticulation du système époxy-amine ainsi que la détermination de l'influence de l'ajout du diluant choisi (l'octanoate de méthyle) sur la réaction de réticulation.

L'étude de cette réaction a été effectuée à 30 °C. Ce choix se justifie par le fait que les pièces préfabriquées à base de résine époxyde, utilisées en génie civil, sont réalisées à température ambiante.

Les premiers tests ont été réalisés par un balayage isotherme à 30 °C, in situ dans l'appareil DSC. Aucun pic exothermique de réticulation n'a été observé sur les thermogrammes. Cela nous a conduits à mener cette étude de réticulation par un cycle thermique qui permet de mesurer l'enthalpie résiduelle de réticulation (ΔH_{res}) ; il comporte les étapes suivantes :

- Etape 1 : La réticulation isotherme à 30 °C de l'échantillon pendant un certain temps (t).
- Etape 2 : Une rampe de chauffage linéaire avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température de 250°C.

La détermination de la transition vitreuse de la résine réticulée a été réalisée aussi par DSC ; l'appareil utilisé est une DSC Q100 de TA instruments (Figure II. 2). Dans le protocole expérimental appliqué, la température est maintenue à -30 °C pendant 2 minutes puis un chauffage, avec une vitesse de 20°C/min, est réalisé jusqu'à la température de 150 °C. Ce cycle de température est appliqué deux fois ; le premier passage permet d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon et la température de transition vitreuse est obtenue au deuxième passage.



Figure II. 2 : TA instruments DSC Q100

1. 2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

1. 2. 1 Principe de l'analyse

L'analyse mécanique dynamique (DMA) repose sur la réponse du matériau lorsque celui-ci est soumis à une force oscillante en fonction du temps et de la température. Ce qui permet de mesurer les phénomènes de relaxation du polymère. Cette technique permet alors d'obtenir les variations du module mécanique pour différentes températures et/ou fréquence, et également de caractériser les phénomènes associés à des transitions du matériau de type transition vitreuse.

1. 2. 2 Protocole d'analyse

Cette analyse a été réalisée sur des éprouvettes (30 mm x 10 mm x 1 mm) de résine à l'état durci par une DMA Q800 de TA Instruments (Figure II. 3). L'essai consiste à appliquer une déformation de 0,05% avec une fréquence constante de 1Hz en faisant un balayage en température de -60 à 200°C avec une vitesse de chauffe égale à 3°C/min.

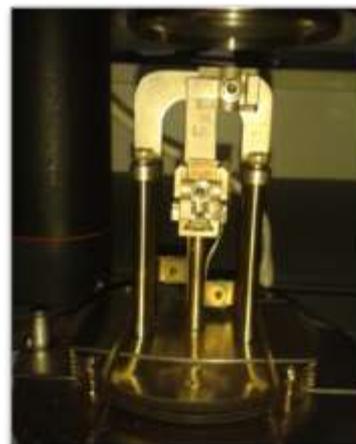


Figure II. 3 : DMA Q800

1. 3 Spectroscopie Infrarouge en mode ATR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge de fréquence ν par une molécule si elle possède au moins transitoirement, un dipôle oscillant à cette fréquence. Il se crée alors des états excités vibrationnels dans la molécule (sous l'effet d'un rayonnement absorbé) induisant ainsi l'émission infra-rouge, caractéristique de la nature des liaisons atomiques. Son intérêt réside dans le fait que chaque spectre est spécifique des fonctions chimiques présentes dans les échantillons analysés. Le domaine spectral correspondant aux énergies de vibration des molécules se situe entre 2,5 et 25 μm (nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1}). Quand, pour des raisons diverses (échantillon de forte absorbance, trop épais...), il est difficile d'effectuer des mesures par transmission, on a recours aux mesures par réflexion et principalement celles basées sur la réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflectance). Elle est aussi, une technique très intéressante lorsque l'on veut caractériser la surface de l'échantillon. En spectrométrie ATR (Figure II. 4), l'échantillon à analyser est maintenu contre la base d'un cristal à fort indice de réfraction n_1 . Si n_2 est l'indice de réfraction de l'échantillon, on observe une réflexion totale du rayon incident si l'angle d'incidence θ est supérieur à l'angle θ_c donné par la relation :

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} = n_{21}$$

Il faut noter qu'une certaine pénétration du faisceau infrarouge se produit à la surface de l'échantillon analysé entraînant une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi, dans les domaines de fréquence où l'échantillon présente une absorption.

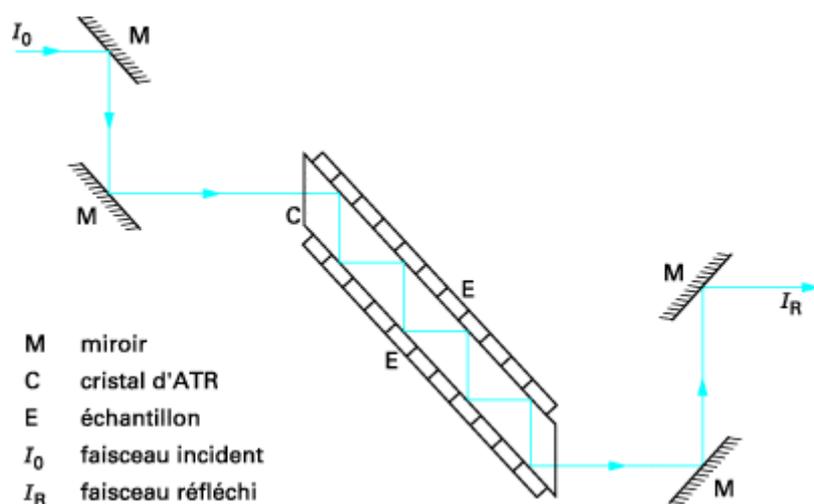


Figure II. 4 : Schéma de principe de la réflexion totale atténuée

Les indices de réfraction des cristaux d'ATR se situent classiquement dans une gamme de 2,4 (ZnSe, KRS-5 : cristaux mixtes de bromure et d'iodure de thalium) à 4 (Ge) et les angles d'incidence des systèmes commercialisés sont généralement 30° , 45° , 60° . Le trajet optique total est fonction du nombre de réflexions internes, qui dépend lui-même de la géométrie du cristal : longueur, épaisseur et angle d'incidence.

La difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de cette technique est l'obtention d'un contact important entre cristal et substrat. Si dans le cas des matériaux déformables (élastomères), on ne rencontre en principe pas de difficultés à obtenir un bon contact, il n'en va pas de même avec les matériaux plus rigides. L'augmentation de la pression sur l'échantillon permet souvent de pallier ce problème, mais risque d'entraîner la déformation (KRS-5), voire la fracture du cristal (Ge, ZnSe). La seconde difficulté est liée à l'état de surface des échantillons : l'analyse par ATR (en mode macro) nécessite en effet que le contact soit réalisé sur une surface minimale classiquement voisine de $2,5 \text{ cm}^2$ ($2,5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$). L'état de surface de la partie en contact avec le cristal doit être suffisamment homogène pour obtenir un spectre de bonne qualité. Ceci n'est pas toujours le cas, par exemple avec des polymères ayant été soumis à un vieillissement ou une dégradation.



Figure II. 5 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé (Figure II. 5) est un spectromètre à transformée de Fourier de type TENSOR 27 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OPUS.

1. 4 Mesure de la porosité accessible à l'eau

La porosité est mesurée sur des éprouvettes à l'âge de 28 jours selon la norme NF P 18-459 [122] (chaque essai est répété trois fois). Cette mesure nécessite l'utilisation d'une étuve ventilée maintenue à une température de $105 \pm 5^\circ\text{C}$, d'un appareillage à vide (dessiccateur et pompe) (Figure II. 6) capable de maintenir la pression à une valeur inférieure ou égale à 25 mbar et d'une balance hydrostatique permettant une précision de 0,01% de la masse du corps étudié.

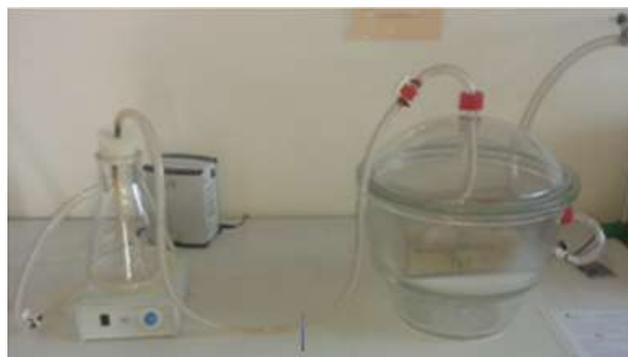


Figure II. 6 : Système de saturation sous vide

L'essai consiste à mettre les échantillons sous vide pendant 4h, à introduire progressivement le liquide d'imbibition (pendant 15 min) et à maintenir une pression réduite pendant 44h. A

la fin de cette étape, une pesée hydrostatique des échantillons (Figure II. 7) est réalisée suivie d'une pesée dans l'air (masse saturée surfaces sèches). Pour déterminer la masse sèche, les échantillons sont conservés à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante. La valeur de la porosité (n) est obtenue par l'équation (II- 1):

$$n = \frac{M_{sss} - M_s}{M_{sss} - M_{hydro}} \times 100 \quad \text{(II- 1)}$$

où M_{sss} est la masse saturée surfaces sèches, M_s la masse sèche et M_{hydro} la masse pesée sous l'eau (pesée hydrostatique).



Figure II. 7: Pesée hydrostatique

1. 5 Mesure de la masse volumique

La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique des mortiers est basée sur le principe de la poussée d'Archimède [122]. Elle nécessite une balance hydrostatique d'une précision de 0,01% de la masse du corps d'épreuve. Le protocole expérimental suivi consiste à :

- ◆ Sécher l'échantillon à la température de 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante : M_s
- ◆ Saturer l'échantillon à l'eau pendant 48h (sous vide)
- ◆ Faire une pesée hydrostatique de l'échantillon : M_{hydro}
- ◆ Peser l'échantillon à l'état saturé surface sèche : M_{sss}

Le volume de l'échantillon est déterminé par l'équation (II- 2):

$$V_s = \frac{M_{sss} - M_{hydro}}{\rho_w} \quad (II- 2)$$

avec ρ_w la masse volumique de l'eau. D'où la masse volumique de l'échantillon est

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}.$$

La masse volumique des sables est mesurée au moyen d'un pycnomètre de 2 litres de contenance selon la démarche décrite par la norme NF EN 1097-6 [123] (Figure II. 8) qui consiste à :

- ◆ Peser le pycnomètre rempli d'eau jusqu'au trait de jauge: M_1
- ◆ Peser le pycnomètre rempli de sable saturé et d'eau jusqu'au niveau du trait de jauge: M_2
- ◆ Peser une prise d'essai de sable à l'état sec : M_s

La masse volumique absolue du sable est alors donné par l'équation (II- 3):

$$\rho_s = \frac{M_s}{M_s - (M_2 - M_1)} \rho_w \quad (II- 3)$$



Figure II. 8 : Mesure de la masse volumique, de la porosité et de l'absorption WA_{24} du sable

La méthode du pycnomètre permet également de déterminer la porosité (n) et l'absorption d'eau après 24h (WA_{24}) du sable respectivement selon les équations (II- 4) et (II- 5).

$$n = \frac{M_{sss} - M_s}{M_{sss} - (M_2 - M_1)} \times 100 \quad (II- 4)$$

$$WA_{24} = \frac{M_{sss} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{II- 5})$$

où M_{sss} est la masse saturée surfaces sèches du sable obtenue par séchage à l'aide d'une source d'air chaud et vérifiée par la méthode du cône (Figure II. 8).

1. 6 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe de base consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons transmis par un filament de tungstène et d'analyser les électrons émis après l'interaction entre la surface de l'échantillon et les électrons. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner et les électrons réfléchis sont par la suite analysés par un détecteur. Deux types d'électrons entrent en jeu : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Dans ce cas deux types d'analyses ont été réalisés: l'imagerie d'électrons secondaires (SE) et l'imagerie d'électrons rétrodiffusés (BE). Les électrons secondaires (SE) sont des électrons de faible énergie de collision non élastique d'un faisceau primaire avec un électron d'un atome de l'échantillon. En raison de leur faible énergie, ils sont sensibles aux variations de la surface de l'échantillon ce qui permet d'obtenir des renseignements sur sa topographie. Les électrons rétrodiffusés (BE) sont des électrons du faisceau de haute énergie qui réagissent de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon et sont sensibles au numéro atomique des atomes qui le constituent. Le contraste de l'image (BE) est généré par les différentes phases présentes dans l'échantillon. Les zones claires correspondent aux atomes lourds et les zones sombres à des atomes plus légers. Ce contraste est utilisé pour déterminer la distribution de phases et la composition chimique des échantillons. L'analyse de ce type d'électrons (BE) est réalisée sur des échantillons de mortiers imprégnés d'une résine époxy afin d'imperméabiliser la structure poreuse des échantillons. Ceux-ci sont ensuite abrasés à l'aide d'une polisseuse automatique permettant d'effectuer des mouvements de rotation. L'ensemble des échantillons a été poli jusqu'à un état poli-miroir en utilisant différents grades de papier à garniture diamantée.

Tous les échantillons sont métallisés afin d'éviter la surcharge d'électrons sur leur surface. Ils ont été soumis à une tension d'accélération de 15 kV.

L'appareillage utilisé est présenté dans la Figure II. 9.



Figure II. 9 : Microscope Electronique à Balayage LEICA S430i

1. 7 Mesure de la résistivité électrique

La résistivité électrique est une propriété indépendante de la géométrie du matériau. Toutefois, elle dépend notamment de la porosité totale et la connectivité du réseau poreux du matériau.

La résistivité électrique représente la résistance spécifique du matériau au passage d'un courant électrique ; elle caractérise donc les possibilités de transport des particules électriquement chargées. Le courant est transporté par les ions présents dans le liquide interstitiel des pores du matériau.

Le test consiste à placer l'échantillon entre deux électrodes (deux plaques parallèles en acier inoxydable) en mettant des éponges humides au niveau des interfaces pour assurer une connexion électrique appropriée. Un courant alternatif, de fréquence 100 KHz, est appliqué

et la différence de potentiel entre les électrodes est mesurée. Le test a été effectué sur des éprouvettes cylindriques (diamètre = 110 mm et hauteur = 50 mm) qui ont été saturées avec une solution de NaOH (12 g / L). Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II. 10.

L'équation (II- 6) donne la relation entre la résistivité et la résistance:

$$\rho = k.R \quad \text{(II- 6)}$$

où ρ et R sont respectivement la résistivité et la résistance de l'échantillon et k est un facteur géométrique.

L'équation (II- 7) donne l'expression du facteur géométrique utilisé dans la technique uniaxiale:

$$k = \frac{A}{L} \quad \text{(II- 7)}$$

où A est la surface de section transversale perpendiculaire au courant; et L est la hauteur de l'échantillon.

La résistivité électrique est exprimée en Ohmmètre ($\Omega.m$). Pour chaque type de mortier, 3 échantillons sont testés.



Figure II. 10 : Dispositif expérimental de la résistivité électrique

2. Essais rhéologiques

La rhéologie est une technique qui s'intéresse à l'étude des déformations et de l'écoulement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte appliquée. C'est une branche de la mécanique qui étudie les rapports entre la viscosité, la plasticité et l'élasticité de la matière, ainsi que le comportement de celle-ci sous l'influence des pressions.

2. 1 Détermination du point de gel et de la viscosité

2. 1. 1 Principe

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer ; il en résulte un mouvement laminaire de cisaillement pour certaines distributions de ces forces. On considère donc que le matériau présente une structure en couches adjacentes. De ce fait la déformation du matériau se produit par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Ces mouvements de cisaillement sont provoqués à l'aide de rhéomètres pour déterminer les paramètres rhéologiques des fluides.

La contrainte de cisaillement (notée τ) est la grandeur dynamique fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il apparaît à l'interface de ces deux couches des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche ; elles sont appelées force de cisaillement. On définit la contrainte de cisaillement τ comme étant la force de cisaillement par unité de surface, elle s'exprime en Pascal (Pa).

La variation de déplacement des couches de matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation γ dont la dérivée par rapport au temps notée $\dot{\gamma}$ est égale au gradient de vitesse également appelé taux de cisaillement. La viscosité η est la capacité d'un fluide à s'écouler et correspond au rapport entre contrainte et taux de cisaillement $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$.

La détermination de ces deux grandeurs (contrainte de cisaillement et déformation ou vitesse de cisaillement) permet entre autre d'obtenir la viscosité du fluide étudié (dans le cas des fluides newtoniens), grandeur caractérisant de manière précise le comportement rhéologique du matériau étudié. La viscosité s'exprime en Pa.s.

Deux modes distincts de mesure peuvent être mis en œuvre en rhéologie : des mesures en cisaillement simple ou bien en mode dynamique.

Dans ce travail les mesures sont effectuées en mode dynamique ; elles permettent de déterminer de façon plus précise le comportement viscoélastique des matériaux.

La détermination des propriétés viscoélastiques de certains matériaux passe par la mise en place d'une analyse oscillatoire. Ce type de test consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée ω . Lors de ce test, la contrainte $\tau(t)$ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ évoluent sinusoidalement au cours du temps (équations (II- 8) et (II- 9)).

A l'instant initial on a :

$$\gamma(\omega) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \text{(II- 8)}$$

$$\tau(\omega) = \mu \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi) = \tau_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad \text{(II- 9)}$$

La contrainte mesurée (τ) est en déphasage permanent, avec la déformation (γ), d'un angle φ compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$. En fonction du temps de mesure (t), ce décalage par rapport aux conditions initiales s'exprime par les (équations (II- 10), (II- 11) et (II- 12)) :

$$\gamma(\omega t) = \gamma_0 e^{j\omega t} = \gamma_0 (\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)) \quad \text{(II- 10)}$$

soit

$$\gamma(\omega t) = \gamma'(\omega t) + j\gamma''(\omega t) \quad \text{(II- 11)}$$

De même
$$\tau(\omega t) = \tau'(\omega t) + j\tau''(\omega t) \quad \text{(II- 12)}$$

On définit un module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ (équation (II- 13)) :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad \text{(II- 13)}$$

Le module élastique $G'(\omega)$ traduit la capacité du fluide à conserver l'énergie sous forme élastique (en phase avec γ). Les propriétés visqueuses sont exprimées par le module de perte $G''(\omega)$ (déphasage de $\pi/2$ avec γ).

Les viscosités complexes correspondent aux rapports de déphasage de la contrainte avec la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$. La viscosité dynamique complexe $\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega}$. L'analyse oscillatoire permet une identification très précise de la structure de l'échantillon étudié, elle peut aussi permettre la mise en évidence de transitions (température de fusion, transition vitreuse, gélification...).

2. 1. 2 Protocole d'analyse

Le suivi rhéocinétique du système époxy-amine en mode dynamique a été effectué en imposant une déformation sinusoïdale ($\gamma_0 = 2\%$) de vitesse angulaire constante $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$. Les mesures en cisaillement oscillatoire imposé sont préférées à celles réalisées sous contrainte imposée. Il est en effet possible d'imposer une déformation au matériau lorsqu'il est dans un état liquide ou aussi dans un état caoutchouteux et même vitreux contrairement à la contrainte imposée. L'appareil utilisé est un rhéomètre HAAKE RheoWin RT 20 (Figure II. 11) de géométrie plan/plan (20 mm de diamètre) en mode isotherme à 30°C. L'entrefer entre les deux plans est de l'ordre de 1 mm.

La déformation appliquée et la contrainte de cisaillement obtenues sont décrites par les équations (II- 14) et (II- 15) :

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{(II- 14)}$$

$$\tau^*(\omega) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{(II- 15)}$$

L'essai permet de calculer le module de cisaillement complexe G^* et la viscosité dynamique complexe η^* selon les équations (II- 16) et (II- 17):

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{(II- 16)}$$

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad \text{(II- 17)}$$

Le point de gel peut être alors déterminé soit par l'intersection entre le module de conservation G' et le module de perte G'' soit par le point d'inflexion au niveau de la courbe de la viscosité complexe.



Figure II. 11 : HAAKE RheoWin RT 20 (géométrie plan-plan)

2. 2 Ouvrabilité des mortiers de résine

La maniabilité ou l'ouvrabilité d'un béton frais représente sa capacité à se mettre en œuvre sous son propre poids avec ou sans l'aide d'une vibration. En France, l'essai le plus répandu pour la quantifier est l'essai d'affaissement au cône d'Abrams (norme NF P 18-451 [124]) encore appelé slump-test (norme ISO 4109). La méthode d'essai est décrite par la même norme [124]. Les classes de consistance sont définies en fonction des variations de l'affaissement (Tableau II. 1).

Tableau II. 1 : Les différentes classes de consistance

Classe de consistance	Affaissement au cône (cm)
ferme	de 0 à 4
plastique	de 5 à 9
très plastique	de 10 à 14
fluide	plus de 15

Le résultat d'un essai d'affaissement ou d'étalement n'est représentatif du comportement rhéologique d'un béton que si l'échantillon est représentatif du matériau. Ceci impose d'une

part que le volume de l'échantillon soit grand devant le volume élémentaire des plus grosses particules et d'autre part que les dimensions caractéristiques de l'écoulement (l'épaisseur de matériau dans le cas d'un écoulement de type axisymétrique comme celui généré par l'affaissement ou l'étalement d'une quantité donnée de matériau) soient grandes devant la taille des plus grosses particules composant le béton.

Lorsque l'opérateur soulève le moule conique, le matériau est soumis à son propre poids et peut s'écouler sous l'effet des contraintes résultantes. Deux cas se présentent alors : la contrainte générée par la gravité n'est pas suffisante pour dépasser le seuil de contrainte et aucun affaissement n'est mesuré ou bien la contrainte générée est supérieure au seuil et l'écoulement peut démarrer.

Dans notre étude, l'ouvrabilité des mortiers a été étudiée en utilisant le cône d'Abrams modifié qui est un mini cône ($D=100\text{ mm}$, $d=70\text{ mm}$, $h=50\text{ mm}$) et une table de secousse (Figure II. 12). Le cône est placé au centre de la table ; il est rempli de mortier. Après 15 chocs, le moule tronconique est soulevé et l'affaissement du mortier est mesuré. La table à secousse est utilisée dans le but de simuler la fabrication des éprouvettes qui se fait par compactage ou tassement du mortier résineux dans le moule.

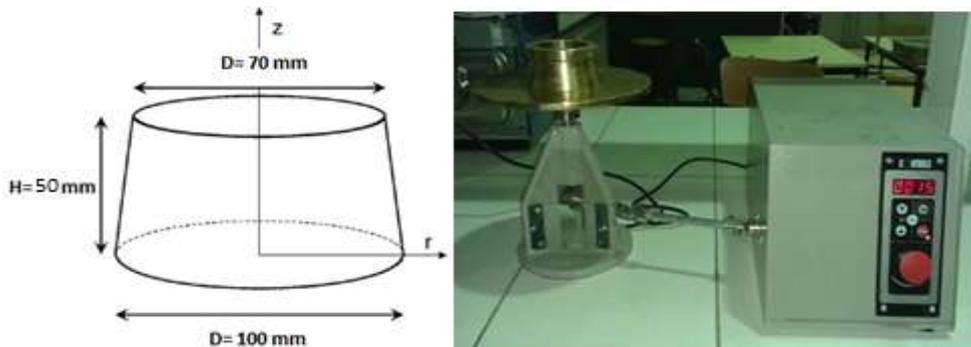


Figure II. 12: Mesure de l'affaissement : dispositif expérimental et dimensions du mini cône

3. Essais mécaniques

3. 1 Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués à trois vitesses différentes de traverse (1 mm / min , 10 mm / min et 20 mm / min) avec la machine INSTRON 5567 (Figure II. 13). Les éprouvettes de résine réticulées (Figure II. 14) ont été conservées à 30 °C et une humidité relative de

48% RH pendant 7 jours. Les déformations sont mesurées par un extensomètre Instron 2620. Chaque essai est répété au moins trois fois.

Les données expérimentales sont représentées sous forme de courbes nominales contraintes(σ)-déformations(ϵ), à partir desquelles sont déduites les caractéristiques élastiques.



Figure II. 13 : Essai de traction (INSTRON 5567)

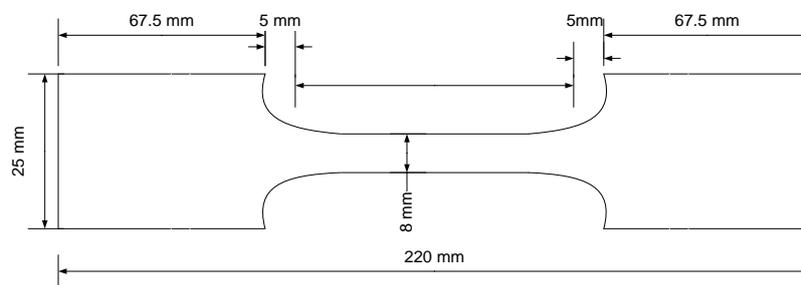


Figure II. 14 : Epreuve de traction

3. 2 Essais de flexion 3 points et de compression

Des essais de flexion 3 points et de compression (Figure II. 15) ont été réalisés sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ (Figure II. 16), selon la norme NF EN 196-1 [125], à différents âges de maturation (3, 7, 4 et 28 jours) pour les différentes formulations de mortiers. La conservation des éprouvettes a été effectuée à une température de 30°C et une humidité de 48% RH pour les mortiers de résine et dans l'eau pour les mortiers hydrauliques. L'essai de flexion a été réalisé avec une charge de 50 N/s à l'aide d'une machine à asservissement mécanique de type INSTRON 5567 de capacité de 30 KN. Un logiciel spécifique Bluehill-

version 2.2 permet le pilotage des essais et l'acquisition des données. Une presse SCHENK 56 à asservissement hydraulique de capacité 500 KN a été utilisée pour effectuer les essais de compression avec une charge de 2400 N/s. Le pilotage de la presse ainsi que l'acquisition des données sont assurés grâce au logiciel Bluehill-version 2.4.

Pour chaque type de mortier, trois éprouvettes ont été testées.

En flexion, si F_f est la charge de rupture de l'échantillon en N, sa résistance à la flexion

est $\sigma_f = \frac{3F_f \times l}{2bh^2}$ où l est la distance entre appuis en mm et b et h sont la largeur et la hauteur de l'éprouvette exprimées en mm.

En compression, si F_c (N) est la charge à la rupture, la résistance à la compression de l'échantillon est

$$\sigma_c = \frac{F_c}{b^2}.$$



INSTRON 5567



SCHENK 56

Figure II. 15 : Essais de flexion 3 points et de compression



Figure II. 16 : Epreuves 4x4x16 cm³

3. 3 Test d'adhérence

Les tests de quantification de l'adhérence sont des tests de rupture entre deux matériaux. Ces essais peuvent être effectués par traction directe (test d'arrachement), par fendage, par cisaillement et/ou par flexion [126].

Pour le test d'arrachement, des carottages sont effectués, à l'âge souhaité, sur un ensemble support-mortier. Des disques métalliques complétés par une tige filetée sont collés par la suite sur le mortier afin de pouvoir exercer un effort de traction à l'aide d'une pompe hydraulique et mesurer la force à l'arrachement. On en déduit, par la suite, la force à l'arrachement et on définit le mode de rupture pour chaque essai. La rupture peut être cohésive dans le support ou dans le mortier ; elle peut être aussi adhésive, c'est-à-dire suivant l'interface, ou mixte, à la fois cohésive et adhésive. Ce test a comme inconvénient une longue préparation (préparation du support, coulage du mortier, carottage des éprouvettes, mesure de l'adhérence) et un important dispositif en termes d'espace et de matériel. Un autre point non négligeable et plus technique est le risque d'endommagement dû à la vibration de l'appareillage de l'éprouvette au cours du carottage préalable autour de la zone qui subit l'essai d'adhérence [127].

Le fendage est aussi très régulièrement utilisé ; cette technique est décrite dans la norme NF EN 12390 [128]. Au cours de ce type d'essai, la quasi-totalité de l'éprouvette est soumise à la même contrainte en traction, ce qui explique que les valeurs d'adhérence obtenues par le test de fendage se rapprochent beaucoup de celles obtenues avec les tests

d'arrachement. Ce test est concluant mais il nécessite beaucoup de matière ; il est destiné à l'analyse du béton donc les éprouvettes utilisées sont de taille 16x32 cm.

Une troisième technique qui est aussi fréquemment utilisée est l'essai de cisaillement par compression. Il est utilisé pour l'évaluation de l'adhérence des matériaux de réparation. La rupture n'est pas forcément localisée à l'interface et la rugosité du support influence le mode de rupture. Une couche peu rugueuse engendre une rupture adhésive suivant l'interface alors qu'une couche rugueuse peut engendrer une rupture cohésive comme pour l'essai de traction directe. La difficulté réside dans la confection des supports pour obtenir l'angle d'inclinaison voulu [129].

Dans notre étude nous avons opté pour un test de flexion 3 points (Figure II. 17) pour la quantification de l'adhérence du mortier de résine au support qui est constitué par un mortier hydraulique normalisé. Cette méthode a été choisie en raison de la facilité et de la maîtrise de l'appareillage ainsi que pour la connaissance des propriétés intrinsèques du mortier de réparation et du support qui sont déterminées par cette technique. Le déroulement de l'opération de mesure est identique à celui de la mesure de la résistance à la flexion d'une éprouvette 4x4x16 cm³. L'éprouvette est centrée sur les deux appuis inférieurs en s'assurant que l'appui supérieur sollicite l'interface support/mortier de réparation. Les éprouvettes utilisées sont dites bicomposée. Une moitié est constituée par un mortier hydraulique normalisé âgé de 28 jours : demi-éprouvette qui représente la partie du système à réparer. Elle est obtenue soit par sciage ou par fracture, par flexion, de l'éprouvette 4x4x16 cm³ suivant l'état de surface recherché. La deuxième moitié est constituée du produit de réparation réalisée avec le mortier à étudier. Elle est coulée directement dans le moule après que la partie support y ait été positionnée. Les échantillons sont démoulés après 24 heures et stockés pendant un mois à 30 °C et 48%RH (conditions de conservation des mortiers de résine).

L'adhérence du mortier de réparation au support a été étudiée pour différents états de surface :

- Surface lisse obtenue par sciage des échantillons 4x4x16 cm³.
- Surface rugueuse obtenue par rupture des échantillons 4x4x16 cm³ par un essai de flexion 3 points.

Les demi-éprouvettes support sont soit saturées en eau soit sèches (séchage à 105 °C jusqu'à obtention d'une masse constante).

Le test d'adhérence est réalisé 6 fois pour chaque état de surface.

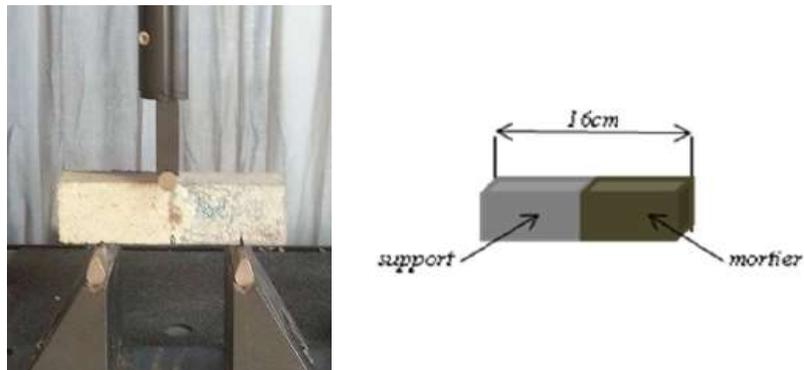


Figure II. 17 : Test d'adhérence par flexion 3 points

4. Essai de durabilité : diffusion des ions chlorures en régime non stationnaire

La durabilité des mortiers de résine à la diffusion des ions chlorure a été réalisée sur des éprouvettes cylindriques (110 mm de diamètre et 50 mm d'épaisseur) (Figure II. 18) à l'âge de 28 jours selon la norme NT BUILD 492 [130]. L'essai consiste à mettre sous vide les échantillons de mortier dans un dessiccateur relié à une pompe, pendant 4h. Ces échantillons sont ensuite saturés, sous vide, en NaOH (12g/L) pendant 44h. Après saturation, les éprouvettes sont insérées dans des cellules de diffusion des ions chlorures. Ces cellules sont composées de deux compartiments : le compartiment en amont, relié à l'anode, est rempli d'une solution de NaOH (12g/L) et le compartiment en aval, relié à la cathode, est rempli d'une solution de NaCl (112 g/L). L'attaque par les ions Cl^- se fait pendant 24h en imposant une différence de potentiel entre les deux électrodes. Ces ions migrent de la cathode vers l'anode. Le dispositif expérimental est représenté à la Figure II. 19.



Figure II. 18 : Eprouvettes cylindriques utilisées pour l'essai de diffusion des ions chlorures



Figure II. 19 : Dispositif expérimental de la diffusion des ions chlorure

Par la suite, les éprouvettes sont découpées en deux parties par fendage et aspergées de nitrate d'argent (0.1 M). La formation d'un dépôt blanc d'AgCl sur la surface de l'éprouvette permet de mesurer la distance X_d de la migration des ions chlorures à l'intérieur de l'échantillon (Figure II. 20). Cette distance est utilisée pour calculer le coefficient de migration selon l'équation (II- 18) :

$$D_{nssm} (10^{-12} m^2 / s) = \frac{0,0239(273+T)L}{(U-2)t} \left(X_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273+T)LX_d}{U-2}} \right) \quad \text{(II- 18)}$$

où D_{nssm} désigne le coefficient de migration en mode non stationnaire « non-steady-state migration », U la valeur absolue de la tension appliquée, $T(^{\circ}C)$ la valeur moyenne des températures initiale et finale de la solution anolyte, $L(mm)$ l'épaisseur de l'échantillon, $X_d(mm)$ la valeur moyenne des profondeurs de pénétration et $t(h)$ la durée de l'essai.

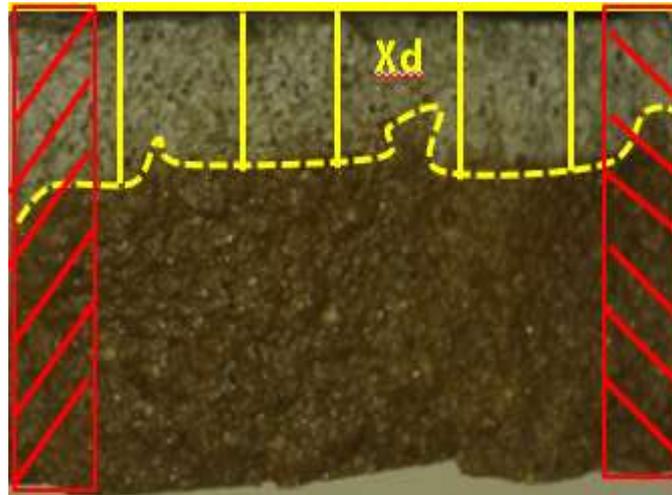


Figure II. 20: Mortier hydraulique normalisé aspergé par du nitrate d'argent après la migration des ions chlorures dans l'échantillon

Chapitre III

Influence du sable recyclé sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des mortiers de résine époxyde et comparaison avec les mortiers hydrauliques

Dans ce chapitre les mortiers étudiés se différencient par la nature du liant (résineux ou cimentaire) et du sable (normalisé ou recyclé). La première partie est dédiée à la caractérisation du liant résineux à base du système époxy-amine en utilisant la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage. Une analyse complète pour la détermination du point de gel, le taux d'avancement de la réaction de réticulation et la viscosité du système non chargé a été effectuée en utilisant un rhéomètre plan-plan. La deuxième partie est consacrée à l'optimisation des formulations des mortiers à base de sable normalisé ou recyclé pour les types de liant : résineux et hydraulique. Le comportement mécanique (résistance à la flexion et à la compression) de ces mortiers est comparé.

1. Caractérisation du liant polymérique par spectroscopie IR, par rhéologie et par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'objectif de cette étude est essentiellement la détermination du point de gel du système époxy-amine (par rhéologie) ainsi que le temps au bout duquel se termine la réaction de réticulation (par DSC). La gélification est un phénomène qui a une grande influence sur l'ouvrabilité des mortiers de résine, par conséquent la connaissance du temps de gel nous indique la durée pendant laquelle le mortier peut être mis en œuvre (ouvrable) ; il correspond au temps de prise du mortier. Il est également nécessaire de connaître la durée pour laquelle se termine la réaction de réticulation du liant afin de pouvoir démouler les mortiers fabriqués au moment convenable.

1. 1 Matériaux utilisés

Le système époxy-amine utilisé dans cette étude est un Eponal 371 fourni par BOSTIK (France). Il est constitué d'un diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'un durcisseur à base d'une amine aliphatique. Ces produits sont mélangés respectivement à un taux massique de 100:60 selon les consignes du fabricant. Quelques caractéristiques de cette résine sont rassemblées dans le Tableau III. 1.

Tableau III. 1: Caractéristique de l'Eponal 371

Caractéristique	Résine	Durcisseur	Mélange
Aspect	Liquide épais	Liquide épais	Liquide épais
Couleur	Blanchâtre	Beige	Beige
Densité à 23 °C	1,48 – 1,53	1,53 – 1,41	1,42 – 1,48
Viscosité Brookfield LVT à 23 °C Aig.460 t/min	3000 à 8000 mPa.s	7000 à 16000 mPa.s	5000 à 12000 mPa.s

1. 2 Caractérisation du liant polymérique par spectroscopie infrarouge

La formule chimique de chacun des composants du système époxy-amine est tenue secrète pour des raisons de confidentialité ; seulement quelques informations ont été dévoilées sur

leur composition. Nous avons essayé de confirmer la présence des constituants cités par le fabricant (Bostik) par l'analyse spectroscopique infrarouge en mode ATR.

Les spectres infrarouges de la résine et du durcisseur présentés respectivement dans les Figures III. 1 et III. 2 ont été enregistrés dans le domaine de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Pour des raisons de protection, les fabricants ont généralement recouru à des additifs dont le seul but est d'éviter l'identification précise, donc la copie, de leurs matériaux. Ceci rend les spectres (aussi bien IR que RMN) complexes et difficilement interprétables. Néanmoins, nous avons pu conclure à partir des pics caractéristiques, obtenus grâce à l'analyse des spectres, que les produits étudiés sont respectivement une résine à base de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et un durcisseur à base d'une amine aliphatique. Une tentative d'assignation des bandes d'absorption aux différents modes de vibration de ces produits est présentée dans les Tableau III. 2 et Tableau III. 3.

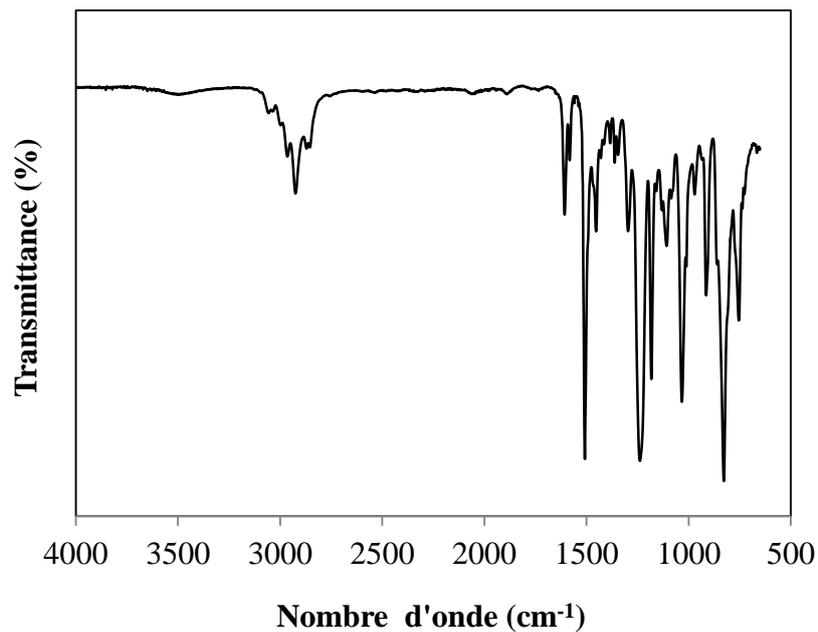


Figure III. 1 : Spectre infrarouge de la résine

Dans le spectre infrarouge de la résine, la présence du cycle oxirane est bien dévoilée par les bandes d'absorption situées vers 1238 , 862 et 828 cm^{-1} . Les élongations situées vers (1607 , 1582 , 1508 et 1452) cm^{-1} et vers 3055 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux groupements C=C et =C-H. Ces modes de vibration indiquent la présence de noyaux aromatiques. La bande

Chapitre III: Elaboration des mortiers de résine époxyde, caractérisation et comparaison avec les mortiers hydrauliques

d'absorption située vers 1296 cm^{-1} est attribuée au groupement =C-O. Le groupement OH est caractérisé par la vibration d'onde 3501cm^{-1} .

Ainsi, les fréquences IR observées dans le spectre du pré-polymère montrent bien la présence du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) dont la formule chimique semi-développée est la suivante :

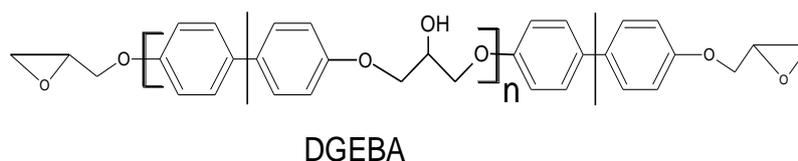


Tableau III. 2 : Attribution des principales bandes infrarouges de la résine

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Références
3501	V O-H	[9] [131]
3055	ν = C-H (aromatique)	
2924	ν (as) C-H	[131, 132]
2870	ν (s) C-H	[131, 132]
1607 / 1582/ 1508	ν C=C	[9][131-133]
41452	δ -C-H cycle oxirane	[9][131-133]
1296	Groupement =C-O cycle oxirane	[9][131-133]
916	déformation du cycle oxirane	[133]
828	C-H phényle	
1455-1420 / 862 / 712	Vibrations d'ondes caractéristiques de la calcite	[134]
1107 / 1033/ 970	Vibrations d'ondes caractéristiques de la silice	[135]

Dans le spectre infrarouge de la résine, apparaissent d'autres bandes d'absorption situées vers 1455-1420, 862 et 712 cm^{-1} ; elles sont caractéristiques de la calcite, et d'autres caractéristiques de la silice sont situées vers 1107, 1033, 1011 et 970 cm^{-1} .

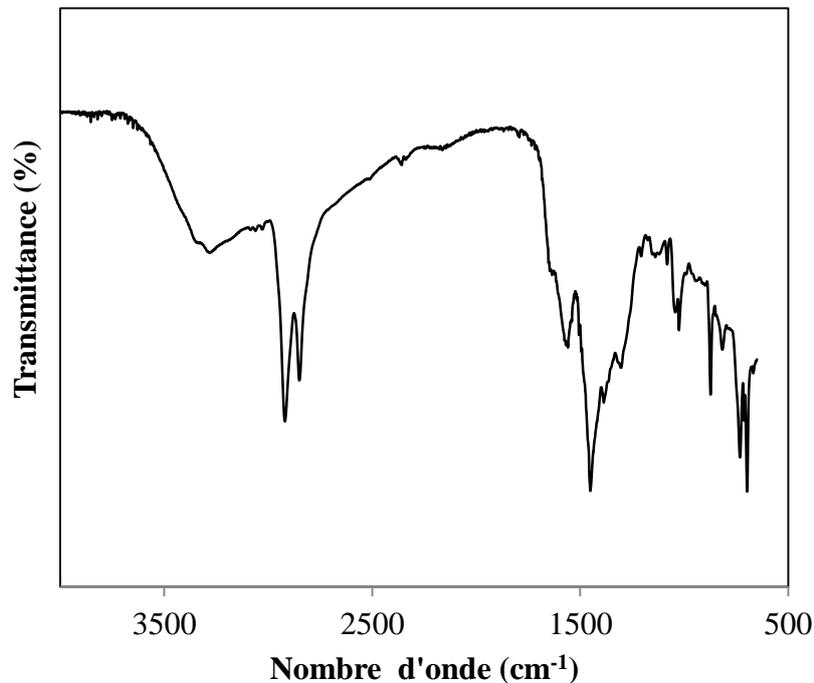
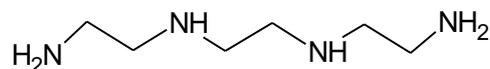


Figure III. 2 : Spectre infrarouge du durcisseur

BOSTIK indique que le durcisseur contient de l'alcool benzylique et de la triéthylènetétramine [1,2-ethanediamine-N,N' -bis(2-aminoethyl)-] (la trientine). La trientine est une amine aliphatique dont la formule chimique est la suivante :



Les bandes caractéristiques de ce composé apparaissent bien sur le spectre infrarouge du durcisseur. Les bandes d'absorption situées vers 3400-3300 cm^{-1} et vers 1577 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation ν N-H et à la déformation δ N-H. le groupement C-N de l'amine secondaire est caractérisé par la bande située vers 1138 cm^{-1} et celui de l'amine primaire se manifeste par la bande située vers 1081 cm^{-1} . Le groupement CH_2 est caractérisé par les élongations asymétrique et symétrique situées respectivement vers 2919 cm^{-1} et vers 2850 cm^{-1} .

Tableau III. 3 : Attribution des principales bandes infrarouges du durcisseur

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Références
3400- 3300	v O-H et v N-H	[9][131, 132]
2919	v (as) C-H	[9] [131]
2850	v (s) C-H	[9] [131]
1557	δ N-H	[9][131, 132]
≈1455	v C=C (aromatique)	[9] [131]
1138	v C-N (amine secondaire)	[133]
1081	v C-N (amine primaire)	[133]
823	δ C-H hors-plan (aromatique)	[136]
698	δ C-H dans le plan	[136]
1455-1420/ 872 / 712	Vibrations d'ondes caractéristiques de la calcite	[133]
1081 / 1042 / 1024 / 698	Vibrations d'ondes caractéristiques de la silice	[135]

La présence de l'alcool benzylique dans le durcisseur se manifeste sur le spectre par la bande d'absorption située vers 3400-3300 cm⁻¹ attribuée à l'élongation v O-H et par les modes de vibration du noyau aromatique : l'élongation du groupement C=C situé vers 1455 cm⁻¹ et les déformations hors-plan et dans le plan situées respectivement vers 823 cm⁻¹ et 698 cm⁻¹. La Figure III. 3 présente les spectres infrarouges superposés du durcisseur, de l'alcool benzylique et de la triéthylènetétramine. Comme la résine, le durcisseur contient des charges en calcite et en silice qui sont caractérisés respectivement par les bandes situées vers (1455-1420, 872 et 712) cm⁻¹ et vers (1081, 1042, 1024 et 698) cm⁻¹.

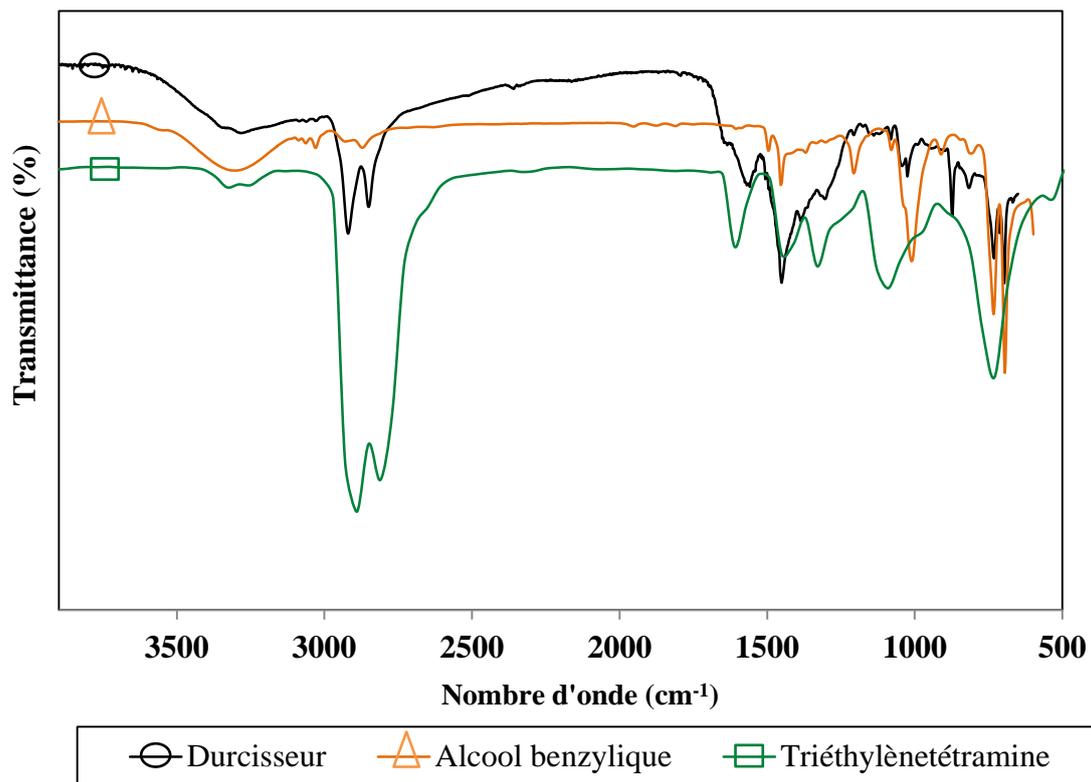


Figure III. 3: Les spectres infrarouges superposés du durcisseur, de l'alcool benzylique et de la triéthylènetétramine

1. 3 Etude des propriétés rhéologiques : détermination du point de gel et mesure de la viscosité

La gélification est une étape caractéristique de la polymérisation, qui apparaît au début de la transformation pour un avancement précis, de la réaction chimique de réticulation, appelé degré de gel. Un réseau tridimensionnel commence à se former lors des premières réactions de polymérisation, pour donner lieu à des molécules de masses faibles mais dont la fonctionnalité progresse au fur et à mesure que la réaction avance. Au bout d'un certain temps, pour une valeur donnée de la conversion, la viscosité augmente de façon brusque et apparaissent alors des macromolécules. Ils coexistent ainsi deux phases, une phase sol (uniquement constituée de monomères, de dimères et de trimères ; fruit de la polycondensation) et une phase gel (constituée d'une macromolécule de très grande taille).

La gélification ne gêne pas le processus de réticulation (la vitesse de réticulation reste inchangée). Par conséquent, durant la phase suivant le gel, la réaction se poursuit et les chaînes deviennent de plus en plus réticulées. La phase de gel ne cesse, alors, de se

développer tant et si bien qu'à polymérisation complète la phase de sol est quasi inexistante. C'est en fait le sol qui est en permanence enrichi en fraction de faible masse moléculaire. Le réseau issu de la polymérisation devient alors continu et occupe tout l'espace, mais en enfermant encore de nombreuses chaînes libres [137]. C'est donc une phase de transition irréversible qui caractérise un changement des propriétés rhéologiques : c'est le passage d'un comportement liquide vers un comportement solide conduisant à une augmentation importante de la viscosité. La seule façon de détruire un gel est de casser les liaisons covalentes générées par la réaction chimique.

La détermination du temps auquel apparaît le gel (le temps de gel) est cruciale du point de vue de la mise en œuvre des résines époxydes. En effet, à partir de ce point le polymère thermodurcissable ne peut plus s'écouler et donc ne peut plus être mis en place. Nous avons vu dans le chapitre I que différents critères sont proposés dans la littérature pour définir de façon reproductible, à partir de mesures rhéologiques, le phénomène de gélification:

- le point auquel la viscosité diverge soudainement vers l'infini lors des mesures d'écoulement en mode de cisaillement statique.
- le point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe lors des mesures d'écoulement en mode de cisaillement oscillatoire [36] [54].
- le point d'inflexion de la courbe de G'' [137].
- le point d'intersection des courbes de G' et G'' : Tung et Dynes ont proposé que l'égalité de G' et G'' peut être utilisée pour définir le point de gel alors que Winter a montré que cette définition n'est pas universelle et est seulement vraie pour les systèmes stœchiométriques [138-142]. Ainsi, l'intersection de G' et G'' ne peut pas être universellement désignée comme le point de gel.
- l'intersection des courbes de $\tan(\delta)$ représentées en fonction du temps, à différentes fréquences: à $t = t_{gel}$, $\tan(\delta)$ est indépendante de la fréquence de sollicitation ($\tan(\delta)$ étant défini par le rapport entre G'' et G').

Les propriétés visqueuses sont prédominantes à l'état liquide, donc $G'' > G'$ et $\tan(\delta) > 1$. Au cours du temps, la structure change et les modules G' et G'' augmentent. En outre, le module de conservation (G') croît plus rapidement et se croise avec le module de perte (G'') lorsque la gélification commence à un certain temps correspondant au point de gel

[140]. Après ce point, les propriétés élastiques dominent et plus d'énergie est stockée que dissipée de telle sorte que $G' > G''$ et $\tan(\delta) < 1$. C'est pour cette raison que l'intersection des courbes de G' et G'' ($\tan(\delta) = 1$) a été un critère largement utilisé pour déterminer le temps de gel. Cependant, d'autres études ont montré que le temps nécessaire pour atteindre $\tan(\delta) = 1$ augmente avec la fréquence du test rhéologique. Or, le point de gel est considéré comme une caractéristique intrinsèque du matériau [139]. Par conséquent, il est indépendant des conditions expérimentales et, par conséquent, il ne peut pas correspondre à l'intersection des courbes de G' et G'' . Puis, un autre critère a été proposé: l'intersection des courbes de $\tan(\delta)$ tracées en fonction du temps à différentes fréquences [143].

Eloundou [144] a étudié deux types de systèmes époxy-amine (un système époxy-amine flexible à base de diglycidyléther de 1,4-butanediol (DGEED) et 4,9-dioxa-1,12-dodécanediamine et un système époxy-amine rigide à base de diglycidyléther éther de bisphénol A (DGEBA) et 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) par une méthode rhéologique au voisinage du point de gel. Ces systèmes étaient stœchiométriques. Il a montré que l'intersection des courbes de $\tan(\delta)$ en fonction du temps à différentes fréquences est proche de la valeur de $\tan(\delta) = 1$. Par conséquent, le critère de l'intersection des courbes de G' et G'' peut être une bonne approximation dans certains cas.

Dans le présent travail, le système époxy-amine étudié est stœchiométrique. Par conséquent, le point de gel a été estimé par l'intersection des courbes des modules de conservation G' et de perte G'' enregistrés, durant la réaction de réticulation, par des mesures rhéologiques dynamiques (cisaillement en mode oscillatoire) moyennant un rhéomètre plan-plan (HAAKE RheoWin RT 20) [140]. Ce type de courbes est représenté sur la Figure III. 4. Le point de gel du système époxy-amine est de 5h.

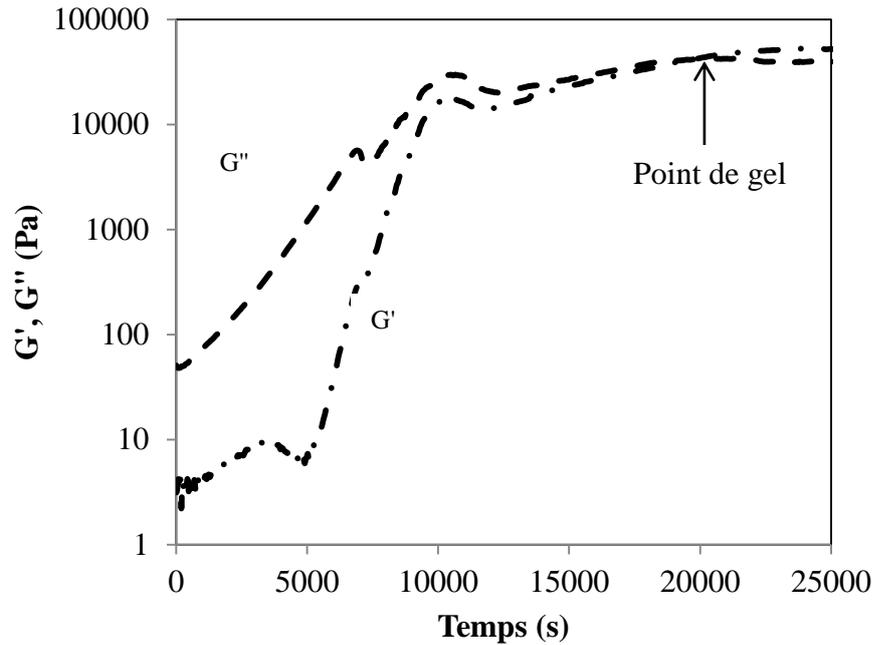


Figure III. 4 : Evolution du module visqueux G'' et du module élastique G' en fonction du temps de réaction

Le critère du point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe a été également étudié. La viscosité du système époxy-amine a été mesurée au cours de la réaction de réticulation au-delà du point de gel. La Figure III. 5 présente le résultat obtenu. Le point de gel obtenu par cette méthode est égal à 4h30 min.

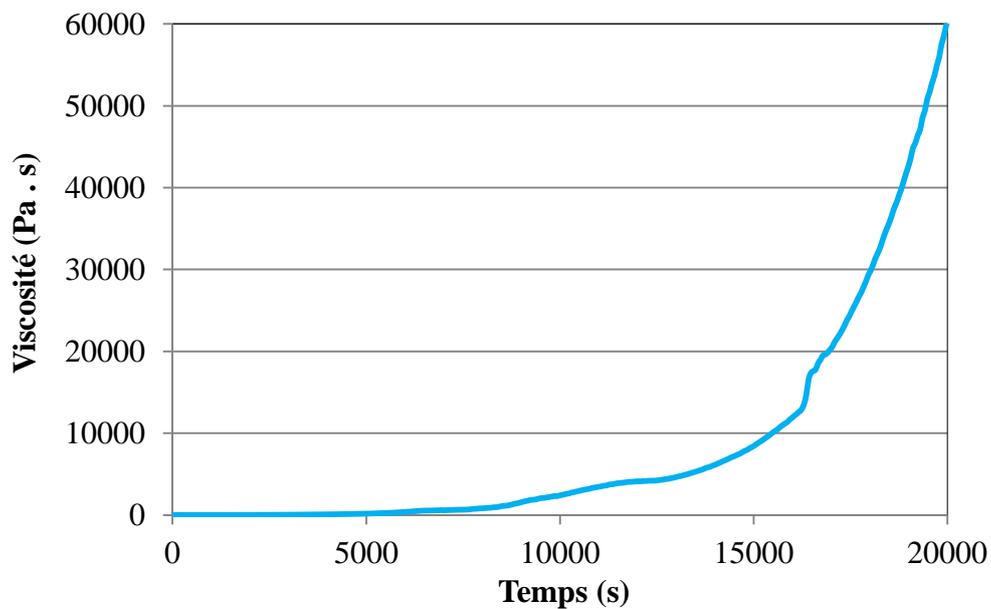


Figure III. 5 : Evolution de la viscosité en fonction du temps de réaction

1. 4 Etude de la réticulation du liant polymérique (système époxy-amine) par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en mode isotherme

Les résines époxydes linéaires sont transformées en un réticulât tridimensionnel par un processus réactionnel utilisant un agent de réticulation. Les étapes réactionnelles de la réticulation déterminent la morphologie et les propriétés physiques et mécaniques du réticulât.

La vitesse de réaction et le taux de conversion dans les conditions de travail choisies sont des facteurs déterminant dans la transformation de la résine époxyde. Par conséquent l'étude cinétique de cette transformation est très importante pour une meilleure compréhension des relations structure-propriétés. Des méthodes telles que les mesures rhéologiques [36][145, 146] ou celles de la résistivité électrique [147-149] permettent de suivre l'avancement de la réaction de réticulation liée aux changements des propriétés physiques des systèmes thermodurcissables. Cependant, une mesure précise et continue de la vitesse de réticulation n'a pas pu être obtenue par ces méthodes. Les techniques calorimétriques sont les plus efficaces pour l'étude qualitative et quantitative du processus de réticulation.

A cet effet, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est parmi les techniques de suivi cinétique de réticulation des systèmes époxy-amine la plus couramment utilisée [143]. Cette technique a l'avantage d'être simple, rapide et ne nécessite qu'une faible quantité de matière. Le traitement cinétique des mesures en DSC est basé sur l'exothermie de la réaction entre la résine et le durcisseur ; la chaleur produite est proportionnelle au nombre de groupements époxy ayant réagi. Les études DSC peuvent être effectuées en conditions isothermes ou non isothermes.

La méthode conventionnelle [150, 151] de caractérisation de la cinétique réactionnelle d'une résine consiste tout d'abord à déterminer l'enthalpie totale de polymérisation ΔH_{tot} à l'aide d'un balayage dynamique en température par intégration du pic de flux de chaleur. De cette manière, la réaction de réticulation est considérée dans sa globalité. Cette réaction est supposée terminée lorsque l'exotherme revient à la ligne de base.

En condition isotherme, le taux de conversion α peut être déterminé par mesure de l'enthalpie résiduelle ΔH_{res} lors d'un balayage, en température, effectué après une durée t de réaction. Le taux de conversion est alors calculé selon l'équation (III-1) [56] [150-153] :

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{tot}} = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_{res}}{\Delta H_{tot}} \quad \text{(III-1)}$$

ΔH_t représente l'enthalpie de réticulation en mode isotherme après une durée t.

Les échantillons préparés sont introduits dans la cellule de DSC une fois le réglage de l'appareil en mode isotherme à la température de 30 °C est établi ; le système d'acquisition des données est déclenché aussitôt. L'isotherme est maintenue pour différentes durées (5 min, 10 min, 15 min,..., 1080 min), à la fin de chaque isotherme, des mesures en mode dynamique sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu'à la température de 250 °C afin de déterminer l'enthalpie résiduelle ΔH_{res} due à des groupements n'ayant pas réagi.

La Figure III. 6 présente l'évolution de l'aire du pic exothermique correspondant à la réticulation résiduelle en fonction de la durée de l'isotherme du système époxy-amine sans diluant. Il est à noter que l'aire de ce pic diminue à mesure que la durée de réticulation en isotherme (30 °C) augmente. En effet, la Figure III. 7 montre que l'enthalpie résiduelle de réticulation du système époxy-amine étudié diminue à mesure que la durée de l'isotherme augmente.

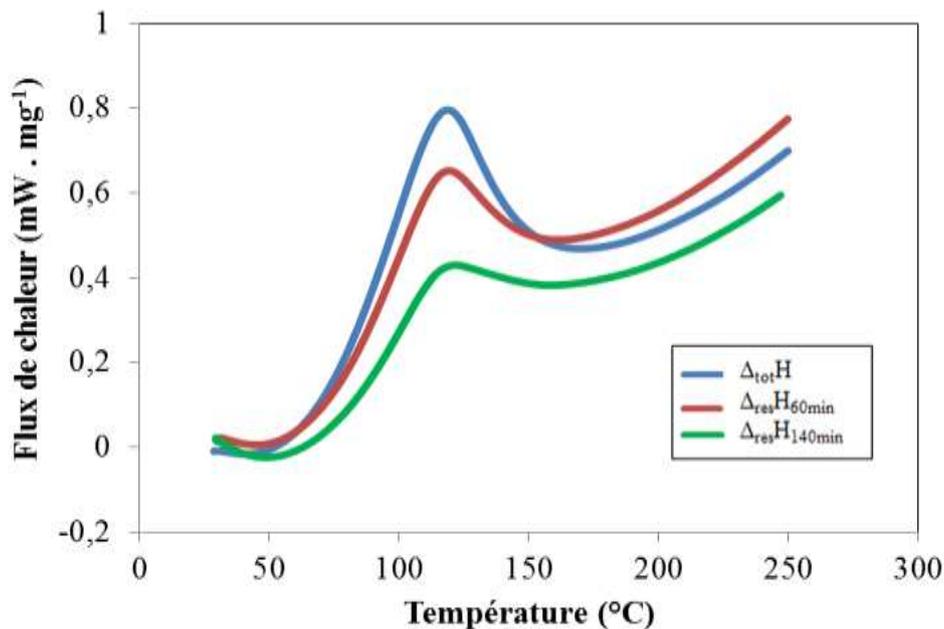


Figure III. 6 : Enthalpies résiduelles de réticulation du système époxy-amine: pré-polymère + durcisseur

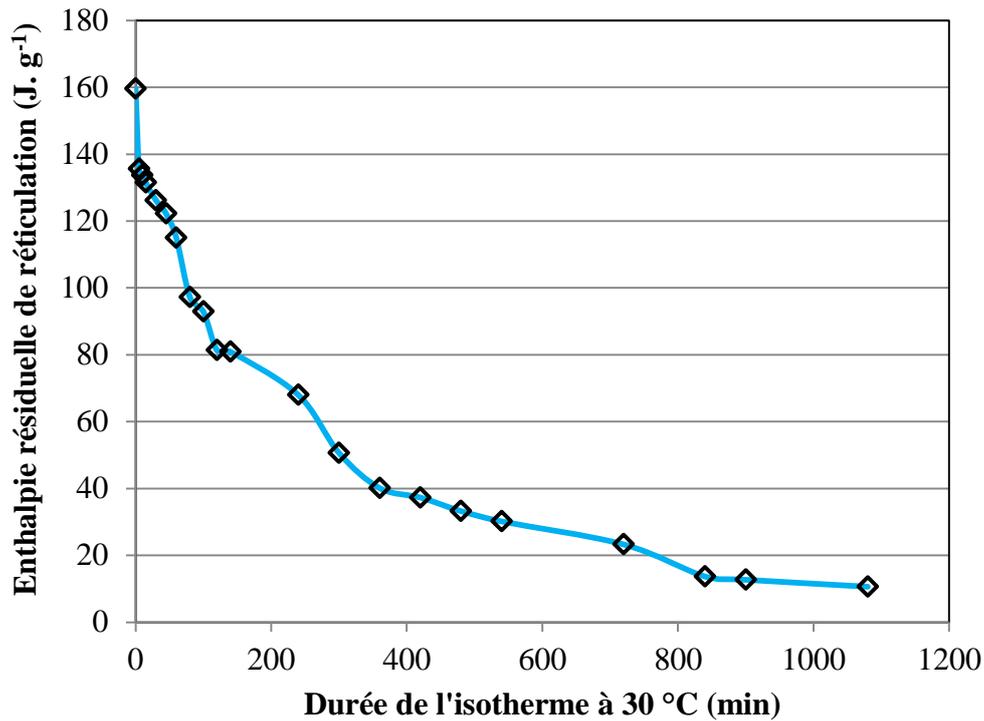


Figure III. 7 : Evolution de l'enthalpie résiduelle de réticulation en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C

A partir des mesures des enthalpies résiduelles de réticulation, nous avons calculé le taux de conversion correspondant à chaque durée d'isotherme. Les résultats sont illustrés par la Figure III. 8, la courbe obtenue se caractérise par une allure sigmoïde. Cette allure indique un caractère autocatalytique de la réaction de réticulation [37]. Nous pouvons voir que la valeur du degré de conversion α se stabilise autour d'une valeur limite en fin d'essai. Cette valeur, notée α_{\max} , symbolise l'avancement final de la réticulation à une température donnée.

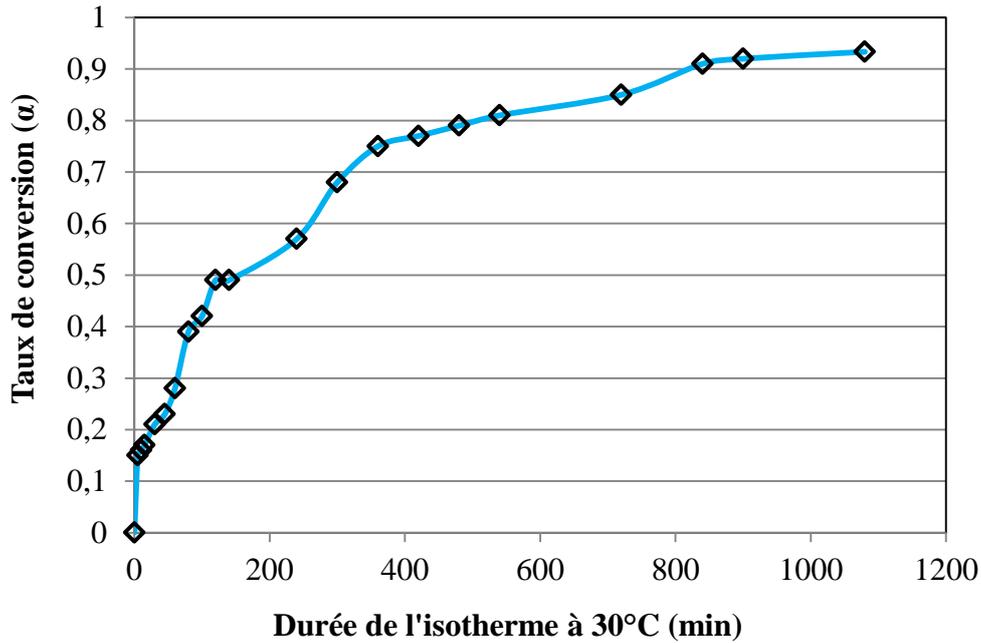


Figure III. 8 : Evolution du degré de conversion en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C

La réticulation des résines thermodurcissables est complexe ; cela est dû à l'interaction de la cinétique chimique avec les propriétés physiques et rhéologiques variables. A la vitrification, la cinétique est affectée par la viscosité locale, qui à son tour est une fonction de l'avancement de la réaction et de la température. La réaction devient alors auto-retardée et cesse rapidement. Ainsi, la cessation de la réaction n'est pas nécessairement une indication qu'elle est complète, en effet, elle a pu être désactivée en raison de la vitrification [56]. Une atteinte de 100% de degré de conversion semble donc utopique, surtout pour les faibles températures d'isotherme de réticulation [39].

Le taux de conversion du système époxy-amine étudié tend pratiquement vers une valeur asymptotique de l'ordre de 0,93 après 18 heures de réticulation à 30 °C. La réticulation tend donc vers sa fin au bout de 18 heures.

La cinétique de la réaction de réticulation a été également étudiée ; la vitesse de réaction a été calculée en utilisant l'équation (III- 2) [56] [150-153]. Les résultats sont rapportés en fonction de la durée de réticulation en isotherme à 30 °C (Figure III. 9).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \times \frac{dH}{dt} \quad \text{(III- 2)}$$

La Figure III. 9 présente l'évolution de la vitesse en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C. Le maximum de vitesse n'apparaît que peu de temps après le début de l'essai, il ne correspond pas au temps initial. Ce qui met en évidence le mécanisme auto-catalytique de la réaction de réticulation du système époxy-amine étudié [28] [47] [153].

Une description générale de l'autocatalyse [154] et l'application de la cinétique autocatalytique à la réticulation des thermodurcissables ont fait l'objet de nombreux travaux [32] [40] [155, 156]. Le caractère auto-catalytique est expliqué par l'accumulation de groupements hydroxyles formés lors de la réticulation : la première réaction entre la résine et le durcisseur génère un groupe hydroxyle ce qui provoque l'augmentation de la vitesse de réaction dans les premiers instants de la réticulation. En effet, les hydroxyles facilitent l'attaque nucléophile du groupe amine par la formation d'un complexe trimoléculaire et comme les alcools secondaires sont générés en continu la réaction époxy-amine est alors auto-catalysée [143].

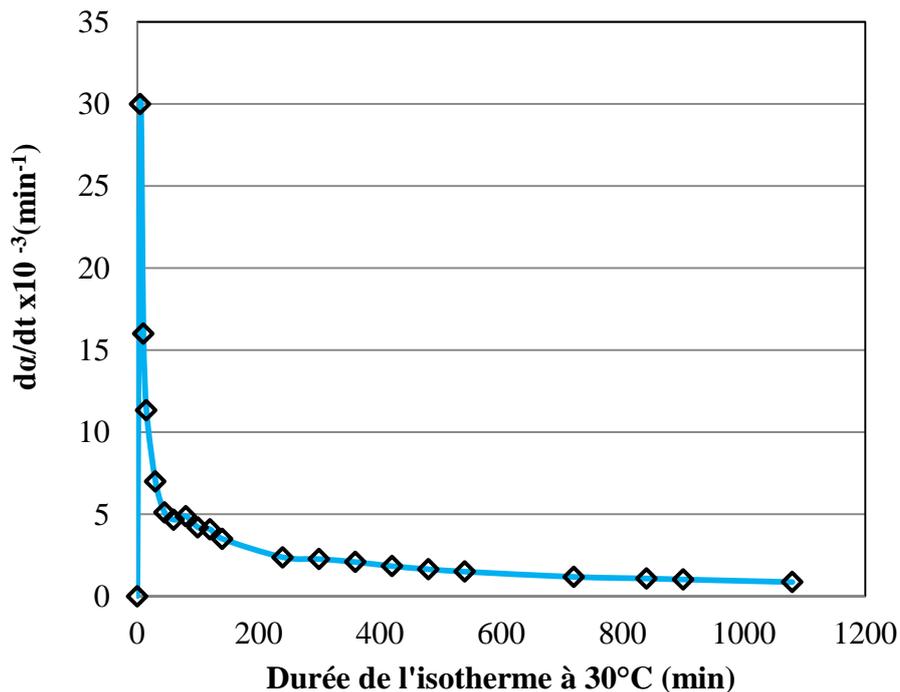


Figure III. 9 : Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C

2. Propriétés physico-chimiques et mécaniques du système époxy-amine à l'état durci

Des essais d'analyse dynamique mécanique (DMA) ont été réalisés sur la résine à l'état réticulé ; ils permettent de suivre l'évolution du module de conservation E' (MPa) et de $\tan \delta$ en fonction de la température. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure III. 10. La courbe de $\tan \delta$ montre deux types de relaxations : une relaxation α qui se rapporte à la rotation des segments de la chaîne principale du polymère et une relaxation β qui est attribuée aux mouvements des groupes pendants.

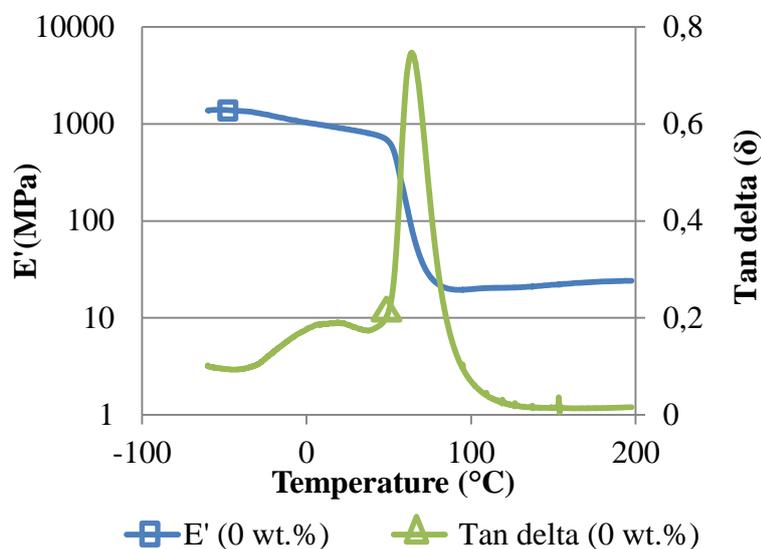


Figure III. 10 : Evolution du module de conservation (E') et $\tan \delta$ en fonction de la température

La température de transition vitreuse (T_g) peut être déterminée par DMA. En effet, elle correspond au pic observé au niveau de la courbe de $\tan \delta$ (relaxation α). Sa valeur est de 59 °C. Cette température a été également déterminée par DSC. La T_g enregistrée est de 52 °C. Les valeurs de transitions vitreuses obtenues par DMA sont toujours supérieures d'environ 6 à 10 °C aux valeurs obtenues par DSC.

La résistance à la traction du liant à l'état durci a été testée sur des éprouvettes à l'âge de 7 jours qui ont été conservées à 30 °C et une humidité relative de 48% RH. La Figure III. 11 présente la courbe contrainte-déformation (courbe correspondant à un essai représentatif

et non à une moyenne). Le comportement observé est linéaire élastique avec rupture fragile. La résistance moyenne à la traction est de 32,5 MPa.

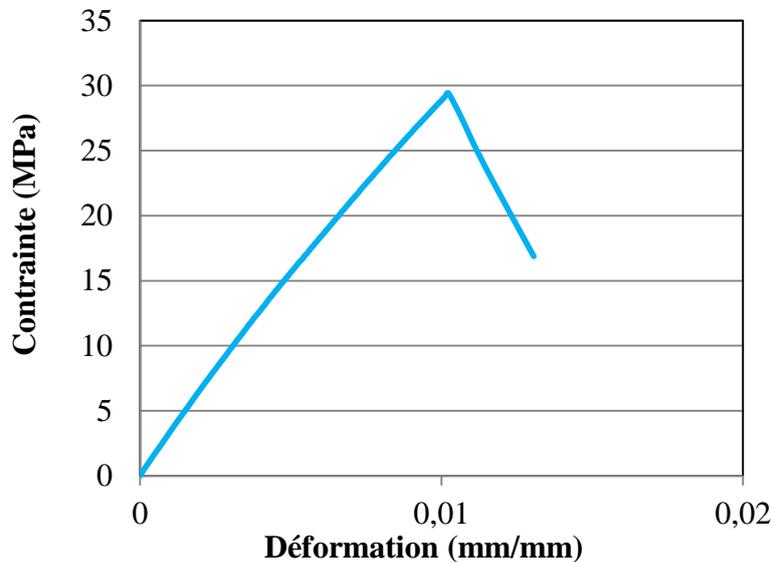


Figure III. 11 : Courbe contrainte-déformation du système époxy-amine pour la vitesse de traverse égale à 10 mm/min

3. Formulation des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques : influence de la substitution du sable normalisé par le sable recyclé

3. 1 Matériaux utilisés

Comme nous l'avons précisé, précédemment, le liant résineux est un système époxy-amine. Deux types de sables ont été utilisés, un sable naturel normalisé (SN) [125] et un sable recyclé (SR) fournis par le projet national Recybéton (Figure III. 12). La distribution granulométrique de ces sables est présentée par la Figure III. 13. Quelques caractéristiques physiques de ces sables sont consignées dans le Tableau III. 4.



Sable normalisé (SN)



Sable recyclé (SR)

Figure III. 12: Charges minérales utilisées pour la fabrication des mortiers résineux

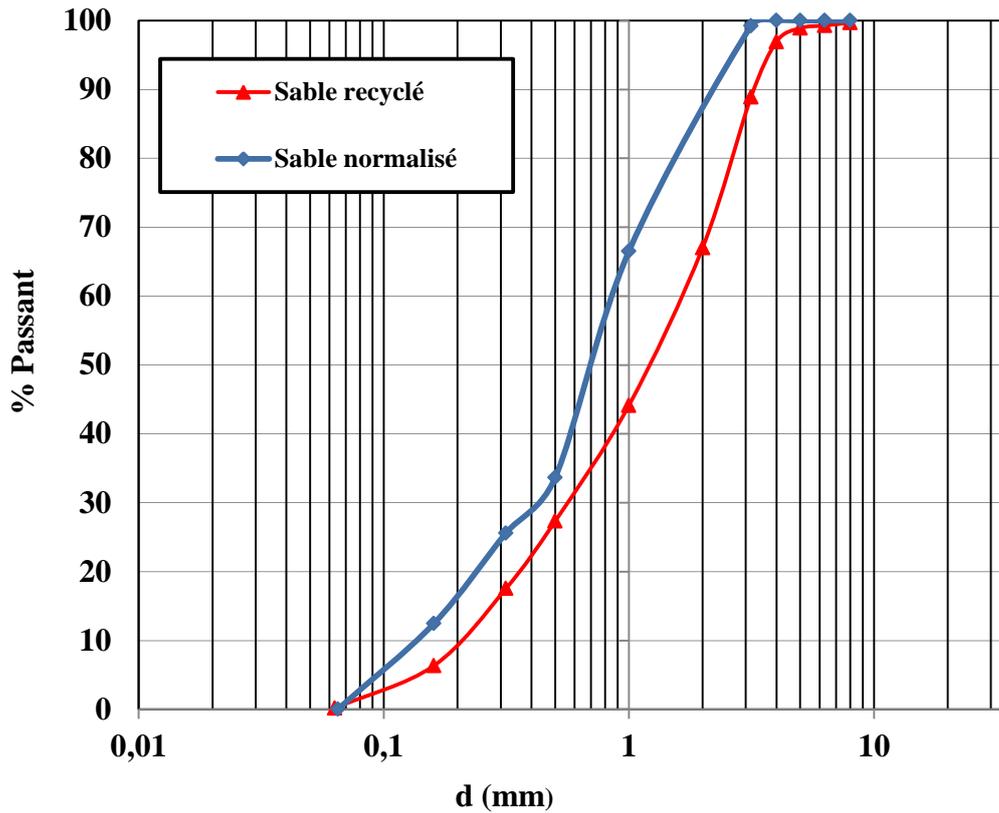


Figure III. 13 : Analyse granulométrique des sables utilisés

Tableau III. 4 : Caractéristiques physiques des charges minérales utilisées

Propriété	Sable normalisé	Sable recyclé
Masse volumique (Kg/m³)	2642,62	2443,28
Absorption d'eau (WA_{24h}) (%)	0,15	7,9
Porosité (%)	0,38	16,1

Le ciment utilisé dans cette étude est un CEM I 52,5 N CE CP2 NF commercialisé par Ciments Calcia. Il est essentiellement constitué de 98% de clinker et de 2% de fine de cru. Les principales caractéristiques physiques, mécaniques ainsi que la composition minéralogique de ce ciment sont fournies dans le Tableau III. 5.

Tableau III. 5 : Composition minéralogique et principales caractéristiques du ciment utilisé

Composition minéralogique	
C₃S	68
C₂S	10
C₃A	8
C₄AF	8
Propriétés physiques et mécaniques	
Résistance CEMI 28j (MPa)	63
Surface spécifique (cm²/g)	4060
Masse volumique (g/cm³)	3,1

C₃S: silicate tricalcique; C₂S : silicate bicalcique; C₃A : aluminate tricalcique ; C₄AF : alumio-ferrite tétracalcique. Les abréviations utilisées sont reportées dans le Tableau III- 6.

Tableau III. 6 : Abréviations utilisées pour citer les différents constituants du ciment

Oxyde	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Abréviation	C	S	A	F

Le mortier hydraulique normalisé a été fabriqué sans super-plastifiant contrairement au mortier hydraulique à sable recyclé afin de maintenir une ouvrabilité constante. Cet aspect sera expliqué en détail dans ce qui suit. Le super-plastifiant qui a été utilisé est le SIKA VISCOCRETE TEMPO 9, commercialisé par AXIM/SIKA. Il a une masse volumique de 1070 Kg/m³ à 20 °C, un pH de 4,5 et un extrait sec de 33%. Le dosage conseillé varie de 0,2 à 2 Kg par 100 Kg de ciment.

3. 2 Mode de préparation des mortiers résineux

Le processus de fabrication des mortiers de résine est conduit en respectant la méthodologie développé dans les travaux antérieurs de Murhaf HAIDAR et Oussama EL ALAOUI [157, 158]. Il est décrit comme suit (Figure III. 14):

- le pré-polymère et le durcisseur (proportions massiques 100/60) sont mélangés pendant trois minutes à l'aide d'un mélangeur à résine dont la vitesse de rotation est égale à 200 tr/min.

Chapitre III: Elaboration des mortiers de résine époxyde, caractérisation et comparaison avec les mortiers hydrauliques

- le malaxage du liant polymérique et du sable se fait à l'aide d'un malaxeur à mortier (dont la capacité est de 5 L). Le sable est introduit en trois prises sans arrêt de malaxage et chaque introduction est suivie d'un malaxage de 3 minutes. Nous obtenons ainsi un mortier résineux à l'état frais. Il faut préciser, qu'avant son utilisation, le sable recyclé est séché pendant au moins 48 heures à 105°C.

Avant de fabriquer les éprouvettes (prismatiques et cylindriques), les moules doivent être couverts d'une couche isolante qui permet de les séparer du mortier de résine, facilitant ainsi la phase de démoulage et évitant le risque d'exercer des contraintes parasites autres que les contraintes appliquées lors des essais mécaniques. Nous avons utilisé comme produit une graisse blanche de lithium fournie par CRC.

Les moules sont remplis en deux couches et chaque couche reçoit 100 coups avec une masse de 200 g. Cette phase se termine par l'arasement de la couche supérieure des éprouvettes à l'aide d'une truelle lisseuse.



Figure III. 14 : Les différentes étapes de fabrication des mortiers de résine

Nous avons montré d'après l'étude cinétique du système époxy-amine, que la réticulation complète de la résine nécessite 18 heures. Ainsi, les éprouvettes ont été démoulées après 24 heures. Les échantillons de mortiers ont été conservés dans une enceinte climatique réglée à une température de 30°C et une hygrométrie de 48 %RH (conditions proches de l'ambiante) jusqu'à l'échéance des essais à réaliser.

3. 3 Formulation des mortiers de résine

Une première approche a été adoptée pour déterminer les formulations des mortiers de résine à étudier. Elle consistait à étudier l'évolution de l'ouvrabilité en fonction du pourcentage de polymère époxy-amine, m_p (%), et du type de sable : naturel de type normalisé (SN) ou recyclé (SR).

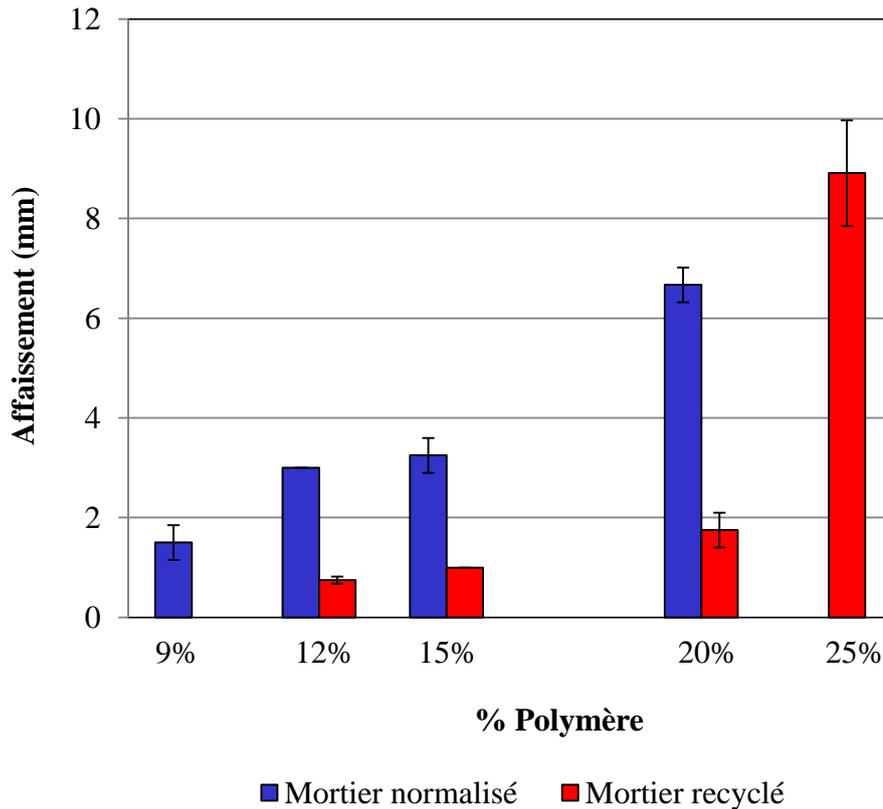


Figure III. 15 : Evolution de l'affaissement en fonction du pourcentage du polymère et du type de sable

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure III. 15. Il est à noter que plus le pourcentage de polymère augmente plus l'affaissement des mortiers à sable normalisé est important. Pour des valeurs de $m_p > 20\%$, un phénomène de ressuage est observé. Pour les mortiers fabriqués avec du sable recyclé, les essais n'ont pu être réalisés que pour $m_p \geq 12\%$. En effet, en dessous de 12% le sable recyclé très poreux absorbe et/ou adsorbe le mélange époxy-amine à l'état fluide pour former un sable (Figure III. 16) ayant une distribution granulaire proche de celle du sable recyclé comme l'illustre la Figure III. 17 dans laquelle le

taux de résine utilisé correspond à $m_p = 9\%$. La mesure du coefficient d'absorption WA à 24 heures et celle de la porosité conformément à la norme NF EN 1097-6 [123] montrent que l'ajout du polymère à de faibles taux a pour effet d'améliorer les caractéristiques du sable recyclé qui devient moins poreux et par conséquent caractérisé par un coefficient d'absorption plus faible (Tableau III. 7). On peut conclure qu'une partie de la résine est absorbée par les grains de sable recyclés ce qui génère une diminution de l'ouvrabilité.

Tableau III. 7 : Absorptions d'eau et porosités des différents types de sable

Type de sable	Absorption d'eau (%)	Porosité (%)
Sable normalisé	0,15	0,38
Sable recyclé	7,9	16 ,1
Sable recyclé + $m_p = 9\%$	3,44	7,76



Figure III. 16 : Sable recyclé + $m_p = 9\%$

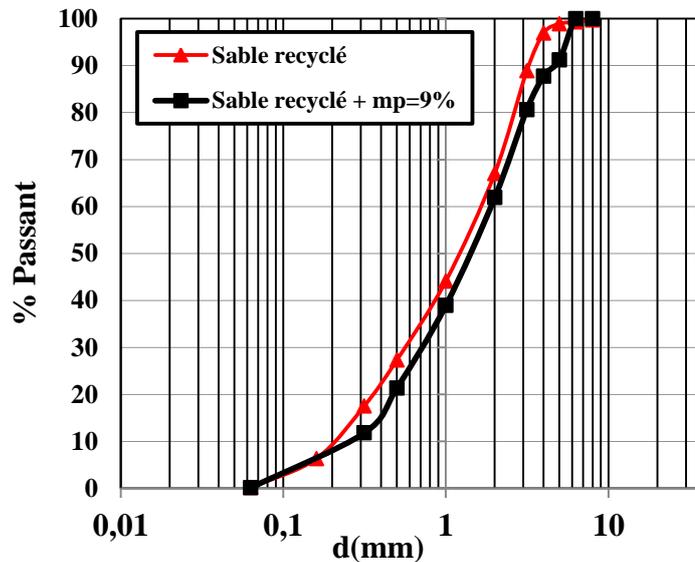


Figure III. 17 : Analyse granulométrique des sables recyclés

D'après les résultats obtenus, nous avons choisi comme pourcentages de polymère 9%, 12% et 20% pour les mortiers fabriqués avec du sable normalisé et 20% pour les mortiers fabriqués avec du sable recyclé. Les mortiers avec $m_p = 9\%$ et $m_p = 12\%$ seront destinés à

Chapitre III: Elaboration des mortiers de résine époxyde, caractérisation et comparaison avec les mortiers hydrauliques

la préfabrication d'éléments de structures alors que ceux avec $m_p = 20\%$ seront dédiés à la réparation. Les dosages des différentes formulations sont présentés dans le Tableau III. 8.

Tableau III. 8 : Les dosages des différentes formulations en Kg pour 1m^3 de mortier de résine

Mortier fabriqué avec 9% de polymère et du sable normalisé (mp = 9 %, SN)			
résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
138,48	83,09	2240,35	2461,93
Mortier fabriqué avec 12% de polymère et du sable normalisé (mp = 12 %, SN)			
résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
180,53	108,32	2118,21	2407,06
Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable normalisé (mp = 20 %, SN)			
résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
284	170,40	1817,63	2272,04
Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable recyclé (mp = 20 %, SR)			
résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
268,91	161,35	1721,05	2151,31

3. 4 Formulation des mortiers hydrauliques

Le mortier hydraulique à sable normalisé a été fabriqué selon la norme NF EN 196-1 [125]. Le rapport E_{tot}/C ($E_{\text{totale}}/\text{ciment}$) est égal à 0,5. L'eau et le ciment sont mélangés pendant 30 s à la première vitesse du malaxeur à mortier. Par la suite, tout le sable est introduit régulièrement sans arrêt de malaxage pendant une durée de 30 s. Le malaxage passe, alors, à la deuxième vitesse pendant 30 s. Il est ensuite, arrêté pendant 90 s afin d'enlever au moyen d'une raclette tout le mortier adhérent aux parois et au fond du bol et le placer au milieu de celui-ci. Finalement, le malaxage est repris pendant 60 s à la deuxième vitesse.

La mise en place dans les moules a lieu en deux couches. Un appareil à chocs permet d'appliquer 60 chocs par couche, aux moules, en faisant chuter ceux-ci d'une hauteur de 15mm à la fréquence d'une chute par seconde pendant 60 secondes. Les éprouvettes sont protégées par un film en plastique afin d'éviter toute évaporation de l'eau et tout échange avec l'extérieur. Après 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et elles sont conservées dans l'eau à température ambiante jusqu'à la réalisation des essais de caractérisation.

Chapitre III: Elaboration des mortiers de résine époxyde, caractérisation et comparaison avec les mortiers hydrauliques

La même méthode est utilisée pour fabriquer le mortier hydraulique à sable recyclé. Il est à préciser que pour que l'eau de gâchage ne soit pas absorbée pendant le malaxage par le sable recyclé très poreux, celui-ci a été introduit dans un état saturé, correspondant à une teneur en eau égale à son coefficient d'absorption (7,9%) + 1%. Initialement nous avons adopté la même composition que celle du mortier normalisé ainsi que le même rapport $\frac{E_{totale}}{C} = 0,5$. Mais étant donné que nous avons comme objectif l'obtention de la même classe de consistance pour les deux mortiers hydraulique avec un rapport $\frac{E_{totale}}{C} = 0,5$, nous avons ajusté le dosage en ciment et incorporé à la formulation un super-plastifiant. Les dosages des différents constituants sont rassemblés dans le Tableau III. 9.

Tableau III. 9: Dosage pour la fabrication de 1m³ de mortiers hydrauliques

Mortier	Dosage (Kg)					Masse volumique (Kg/m ³)
	Ciment	Eau de gâchage	Sable recyclé	Sable normalisé	Super-plastifiant	
Mortier hydraulique à sable recyclé (MHR)	731	250	1418	-	5	2403
Mortier hydraulique à sable normalisé (MHN)	511	255	-	1532	-	2299

4. Caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques

4.1 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau des mortiers a été déterminée selon la norme NF P 18-459 [122] sur des éprouvettes à l'âge de 28 jours pour toutes les formulations des mortiers étudiés. Les résultats obtenus, illustrés par la Figure III. 18, révèlent que plus le pourcentage du liant, m_p , augmente plus la porosité diminue. Pour les mortiers résineux formulés avec SN, la porosité totale est de 7,4% pour $m_p = 9\%$ et est négligeable pour $m_p = 20\%$ (égale 0,7%). Ce résultat s'explique par le fait qu'en diminuant la quantité du sable au détriment du liant, le polymère peut s'écouler plus facilement entre les grains et les envelopper et par conséquent remplir les vides du squelette granulaire. La substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé fait augmenter la porosité du mortier fabriqué avec $m_p = 20\%$

pour atteindre la valeur de 1,5%, valeur qui reste très faible comparée à celles obtenues généralement pour les mortiers hydrauliques. Cette augmentation de la porosité est expliquée par le fait que le liant résineux est absorbé en partie par la porosité des grains du sable recyclé provoquant ainsi un enrobage de la charge minérale de moins bonne qualité et conduisant à l'augmentation des vides. Cependant, il est très clair que les valeurs de porosité des mortiers de résine demeurent remarquablement inférieures à celle du mortier hydraulique normalisé (MHN) (19,5 %) ainsi qu'à celle du mortier hydraulique recyclé (MHR) (24 %).

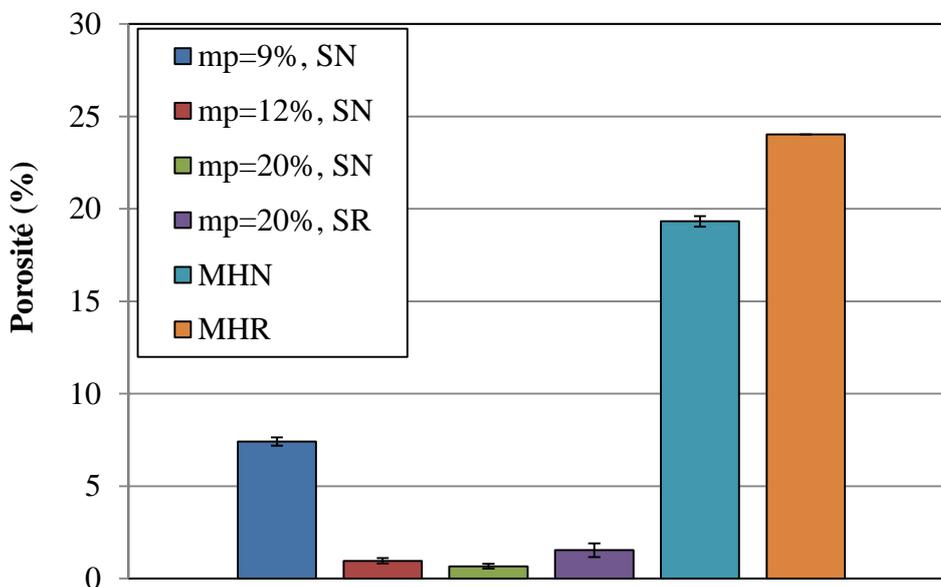


Figure III. 18: Evolution de la porosité en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable

4. 2 Masse volumique

La masse volumique des mortiers résineux et des mortiers hydrauliques a été déterminée selon la procédure décrite dans le paragraphe (1. 5) du chapitre II. Cet essai a été réalisé sur des éprouvettes à l'âge de 28 jours.

La Figure III. 19 présente l'évolution de la masse volumique en fonction de la fraction massique du polymère (m_p) ainsi que du type de sable SN et SR. Ces résultats sont comparés à ceux des mortiers hydrauliques à sable normalisé (MHN) et à sable recyclé (MHR). Nous remarquons que le mortier de résine à sable normalisé $m_p = 12\%$ est le plus dense. En augmentant la fraction massique du liant résineux à base d'époxy-amine la masse volumique (ρ) du mortier augmente et atteint une valeur maximale à 12%. La substitution totale du

sable normalisé par le sable recyclé engendre la diminution de ρ qui s'explique par le fait que SR est moins dense que SN et que la porosité totale du mortier $mp = 20\%$ à sable recyclé est plus élevée que celle du mortier $mp = 20\%$ à sable normalisé. La même évolution est obtenue pour les mortiers hydrauliques.

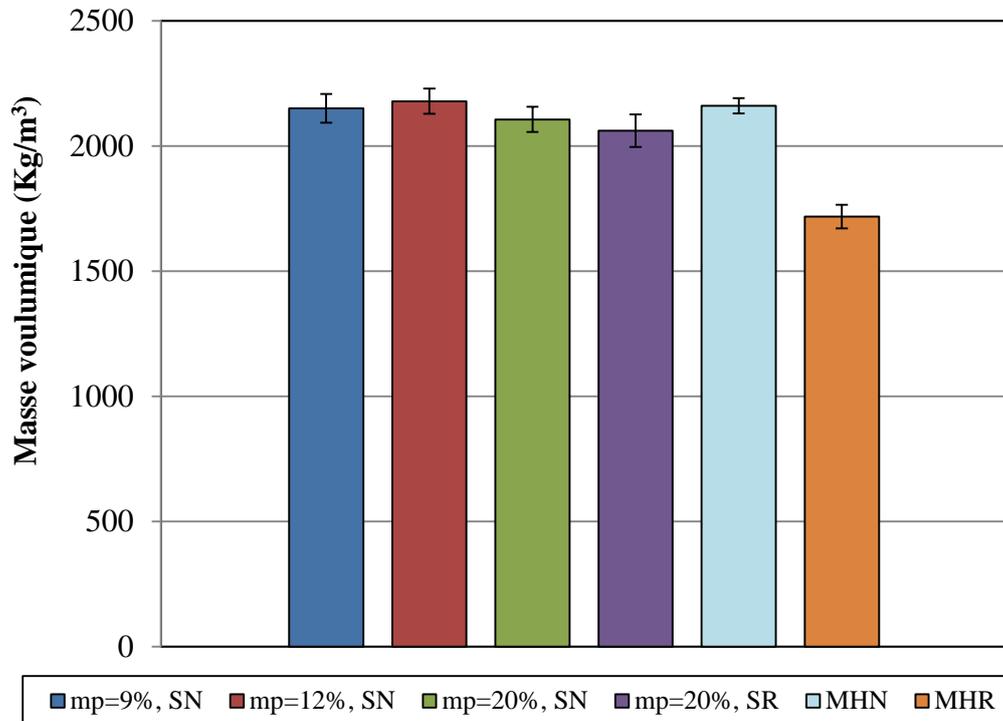


Figure III. 19 : Evolution de la masse volumique en fonction du type de liant, de la fraction massique du polymère et du type de sable

Les masses volumiques théoriques des mortiers résineux ont été calculées selon la loi des mélanges qui se traduit par la relation suivante :

$$\rho = (1-n) / \left(\frac{v_p}{\rho_p} + \frac{v_s}{\rho_s} \right)$$

(v_p, v_s) et (ρ_p, ρ_s) étant respectivement les fractions volumiques et les masses volumiques du polymère réticulé et du sable, n est la porosité totale mesurée expérimentalement de chaque mortier pour les différents pourcentages massiques étudiés.

La variation des masses volumiques théoriques et expérimentales en fonction du pourcentage massique du polymère est présentée dans la Figure III. 20. Nous pouvons

remarquer que les valeurs expérimentales obtenues sont très proches de celles calculées théoriquement et que la tendance de l'évolution de la masse volumique calculée est similaire à celle de l'expérimentale.

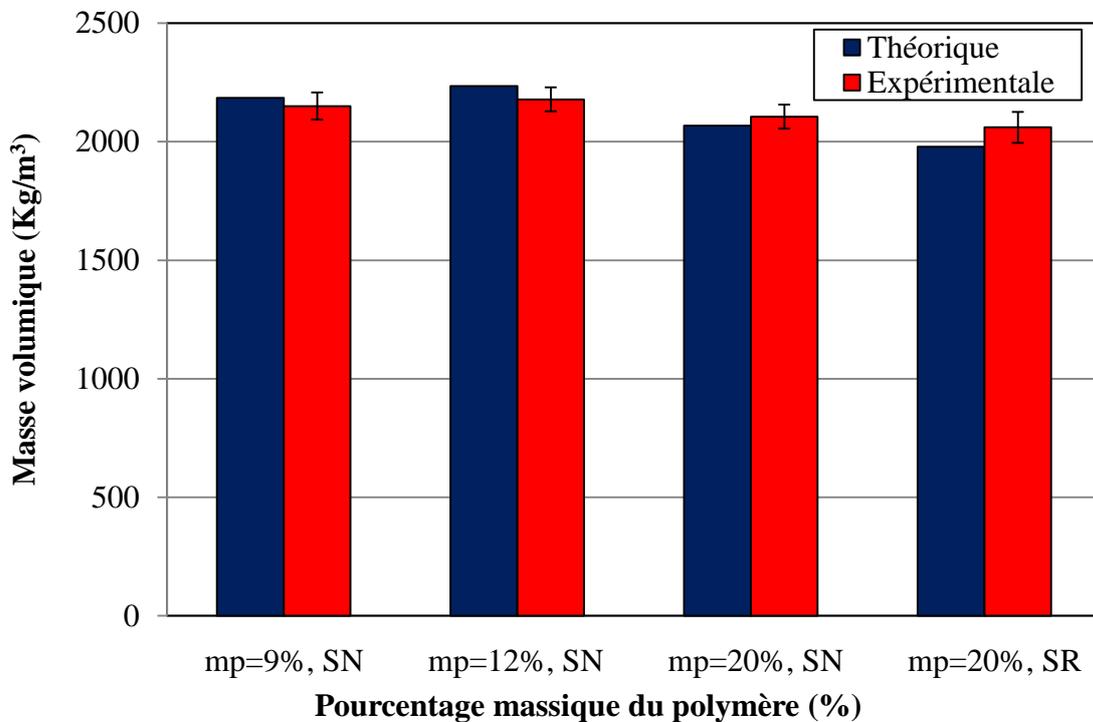


Figure III. 20: Evolution de la masse volumique en fonction de la fraction massique du polymère et du type de sable : valeurs théoriques et expérimentales

4. 3 Résistance à la flexion 3 points et à la compression

4. 3. 1 Résistance à la flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ à la température ambiante, selon la norme NF EN 196-1 [125], à différents âges de maturation (18 heures, 3, 7, 14 et 28 jours). Les éprouvettes ont été conservées dans une étuve régulée à une température de 30 °C et une hygrométrie de 48%RH.

D'après l'étude thermique par calorimétrie différentielle à balayage, la réaction de réticulation se termine après une durée de 18 heures. Afin d'estimer la résistance des mortiers à cette échéance (18 heures), des essais de flexion 3 point ont été réalisés. La Figure III. 21 illustre les courbes contrainte-flèche obtenues. Les mortiers résineux exhibent

un comportement non linéaire avec une rupture ductile. Ceci peut être expliqué par le fait que le liant n'est pas complètement réticulé.

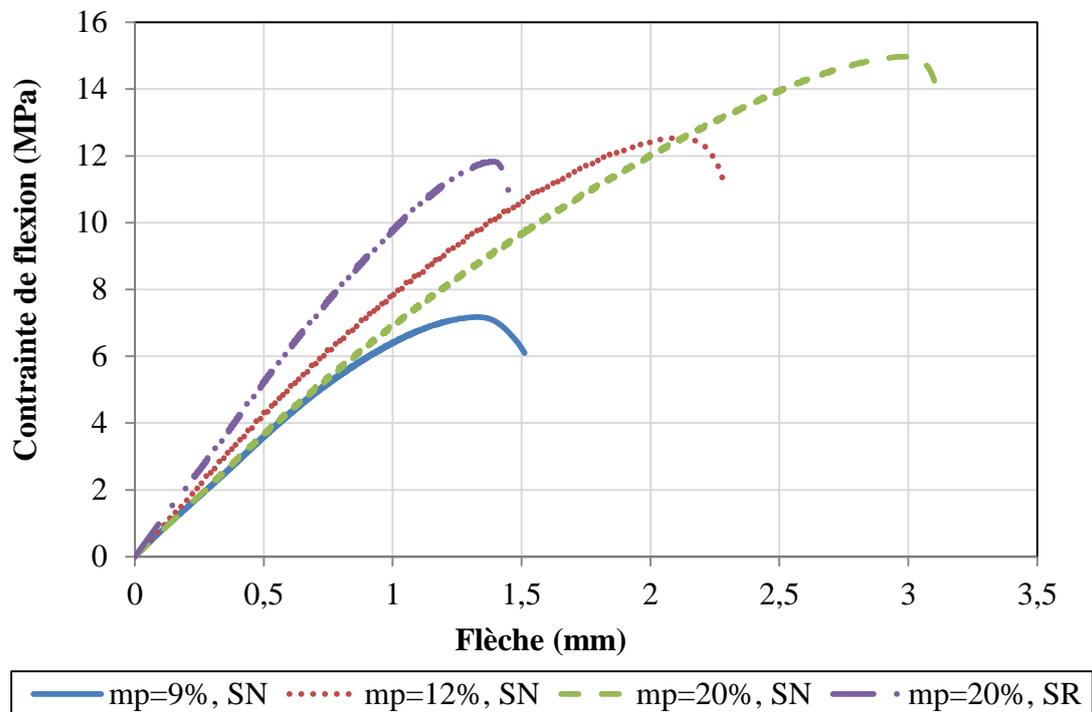


Figure III. 21 : Courbes contrainte-déformation des différentes formulations étudiées après 18 heures de durcissement

L'évolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage de polymère, m_p , et du type de sable (Figure III. 22) met en exergue une augmentation des résistances mécaniques avec la durée de conservation pour toutes les compositions étudiées. Cette augmentation devient non significative après 7 jours d'âge. Les histogrammes montrent, aussi, que cette résistance est d'autant plus importante que le pourcentage de résine est élevé. En effet, la résistance à la flexion à 28 jours pour les mortiers résineux élaborés avec du sable naturel normalisé est de 21 MPa pour $m_p = 9\%$ et de 31 MPa pour $m_p = 20\%$. En revanche, la substitution du sable normalisé (SN) par le sable recyclé (SR), pour $m_p = 20\%$ engendre une diminution de la résistance à la flexion qui atteint la valeur de 23 MPa. Cette diminution est due à une difficulté de mise en œuvre qui résulte en une augmentation de la porosité du mortier une fois durci. En effet, le sable recyclé absorbe le polymère par sa porosité diminuant ainsi l'ouvrabilité du mortier à l'état frais.

Mais force est de noter que les résistances à la flexion 3 points des différents mortiers polymériques sont beaucoup plus importantes que celles des mortiers hydrauliques. A 28 jours, le mortier avec SN et $m_p = 20\%$ présente une résistance 3 fois plus élevée que celle du mortier hydraulique normalisé. Les valeurs des résistances à la flexion obtenues sont proches de celles des bétons ultra-haute-performances.

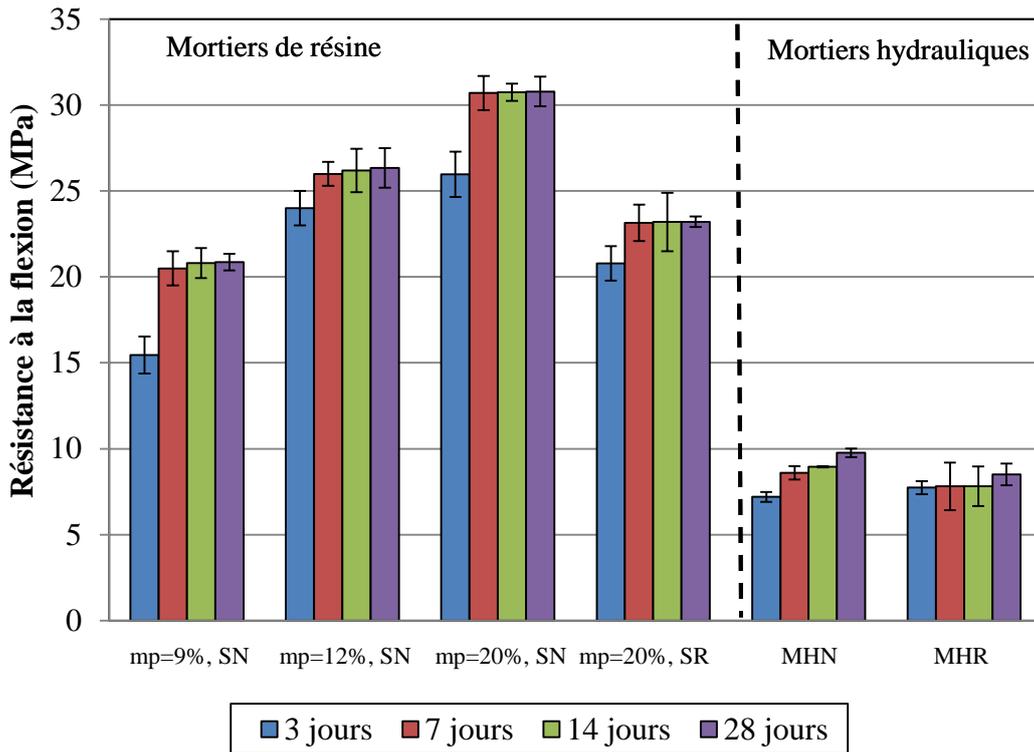


Figure III. 22: Evolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable

Les courbes contrainte-flèche des essais de flexion, à 7 jours, pour les différentes fractions du liant époxydique et les deux types de sable sont tracées dans la Figure III. 23. Le comportement des différents mortiers étudiés est quasi-linéaire élastique avec une rupture fragile. Le mortier avec $m_p = 20\%$ est caractérisé par la résistance à la flexion et la déformation à la rupture les plus élevées ; ceci est dû au pourcentage important de polymère. La ductilité est imputée au comportement ductile du liant et la contrainte élevée à la contribution de la charge siliceuse. Par ailleurs, l'adhésion forte entre les grains de sable et le liant permet un transfert des charges plus important dans le cas où le pourcentage de liant est important.

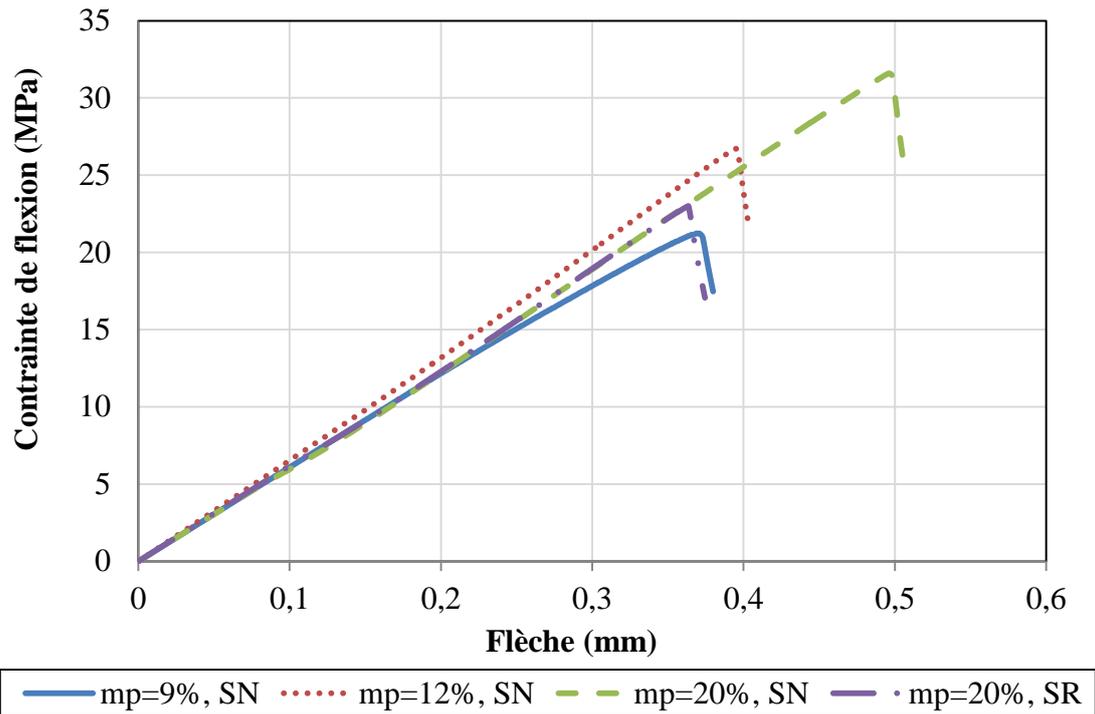


Figure III. 23 : Courbes contrainte-flèche des différents mortiers résineux à 7 jours

Nous avons tracé la courbe donnant la variation de la résistance à la flexion en fonction de la porosité des mortiers résineux (Figure III. 24). Nous remarquons que la résistance à la flexion diminue lorsque la porosité augmente. Une corrélation existe entre ces deux grandeurs:

$$R_f = 27n^{-0.14}.$$

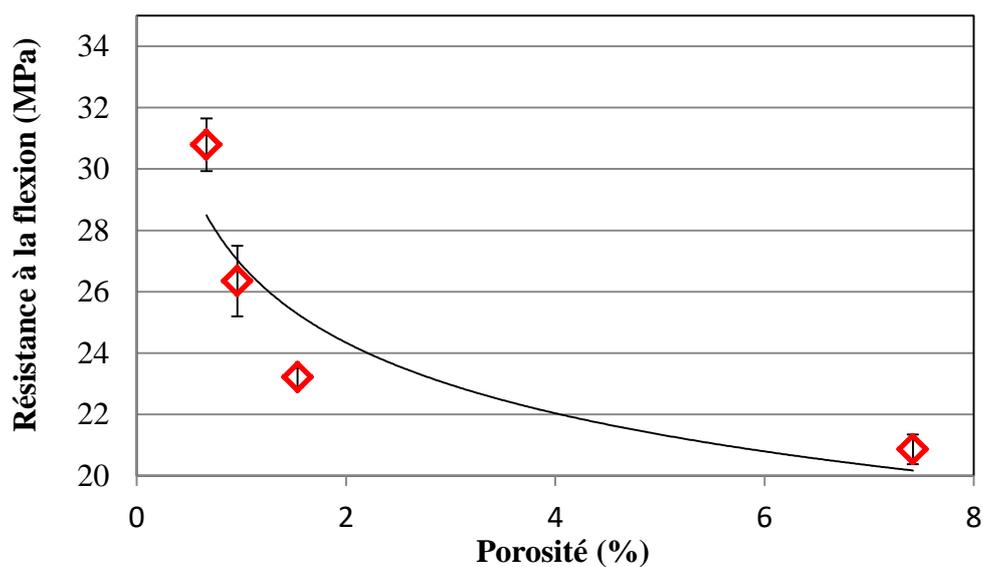


Figure III. 24 : Variation de la résistance à la flexion en fonction de la porosité

4. 3. 2 Résistance à la compression

Les essais de compression ont été réalisés sur des éprouvettes 4x4x4 cm³, à température ambiante, selon la norme NF EN 196-1 [125], à différents âges de maturation (18 heures, 3, 7, 14 et 28 jours).

La Figure III. 25 présente les courbes contrainte-déformation, après 18 heures de durcissement, des différents mortiers étudiés. Elles montrent que le comportement est fortement non linéaire avec rupture ductile. Le transfert des charges se fait grâce au liant qui à cette échéance (18 heures) se trouve dans un état où la réticulation n'est pas achevée ce qui implique un comportement du polymère qui s'apparente plus à celui d'un corps viscoplastique Newtonien. Il y a une grande mobilité des chaînes moléculaires due à la faible densité de réticulation.

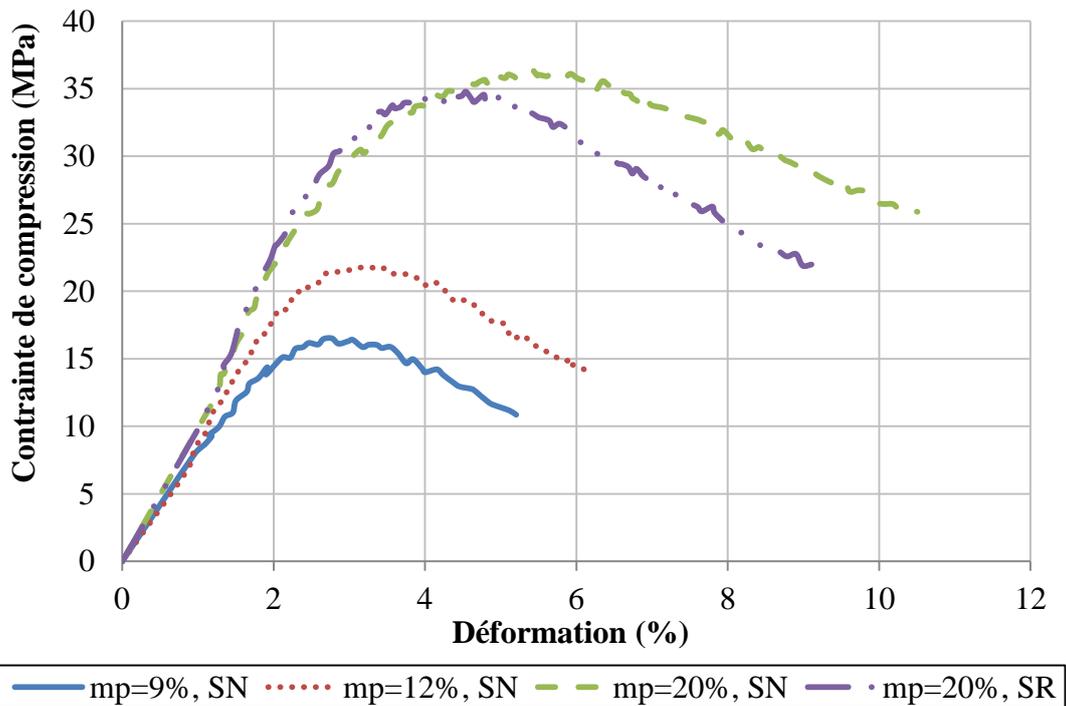


Figure III. 25 : Courbes contrainte-déformation des différentes formulations étudiées après 18 heures de durcissement

L'évolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable est présentée sur la Figure III. 26. Nous observons une augmentation de la résistance à la compression avec l'âge du mortier pour toutes les compositions étudiées. Comme nous l'avons observé pour la flexion 3 points, cette augmentation devient moins

importante après une maturation de 7 jours. Les résultats obtenus montrent que la résistance mécanique des mortiers résineux formulés avec SN est d'autant plus importante que le pourcentage du liant est élevé. A 28 jours, la résistance à la compression passe de 63 MPa pour $m_p = 9\%$ et de 112 MPa pour $m_p = 20\%$. Ces résistances sont comparables à celles des BHP et BUHP. La résistance à la compression des mortiers résineux se trouve diminuée par la substitution du sable normalisé par le sable recyclé pour $m_p = 20\%$ pour atteindre la valeur de 103 MPa, valeur qui reste malgré tout relativement élevée.

Nous avons également étudié l'évolution de la résistance à la compression des mortiers hydrauliques normalisé et recyclé en fonction de l'âge. Contrairement aux mortiers résineux, les mortiers hydrauliques nécessitent une durée plus importante pour atteindre leur résistance maximale. Les résistances obtenues sont nettement beaucoup plus faibles que celles des mortiers résineux quelle que soit la composition. A titre d'exemple, le mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec SN présente une résistance à la compression 2 fois plus élevée que celle de MHN. Ce rapport reste sensiblement le même en comparant la résistance du mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec SR à celle du MHR.

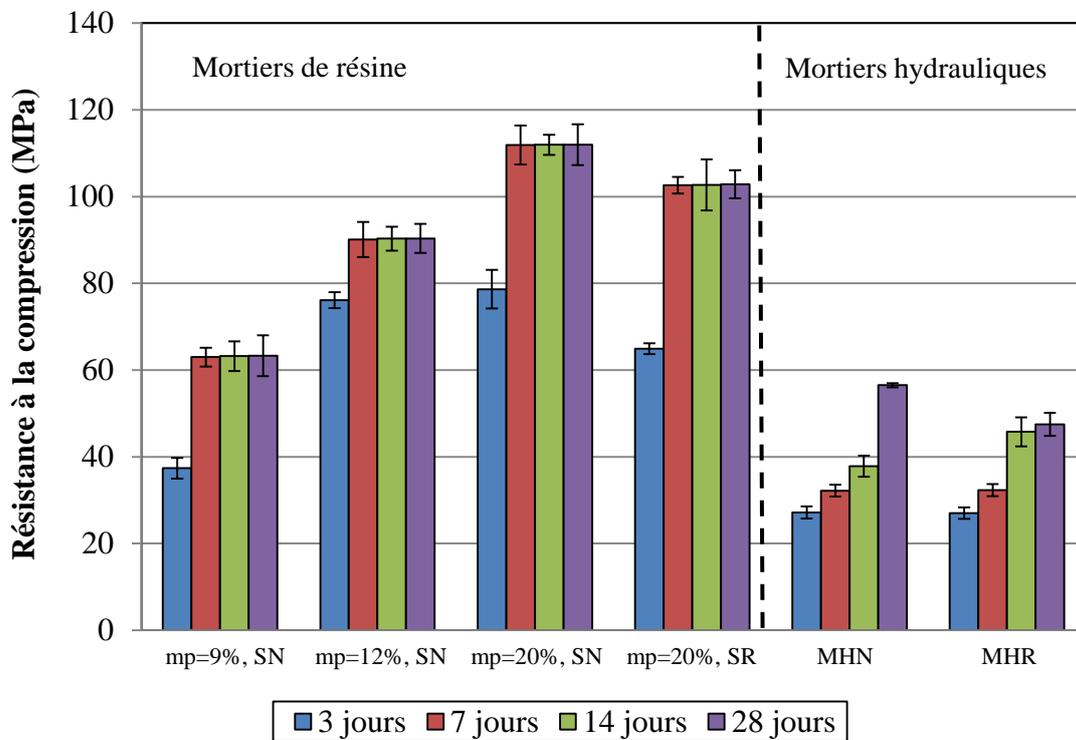


Figure III. 26 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de polymère et du type de sable

Les courbes contrainte-déformation des mortiers résineux lors de l'essai de compression à 7 jours sont présentés dans la Figure III. 27. Le comportement de tous les mortiers est non linéaire avec rupture ductile. Le mortier formulé avec SN et $m_p = 20\%$ présente la résistance mécanique la plus élevée. Ceci est expliqué par le fait que le liant résineux, qui assure le transfert de la charge, représente un pourcentage important. Par conséquent, la contribution de la charge minérale (sable normalisé) est plus marquée.

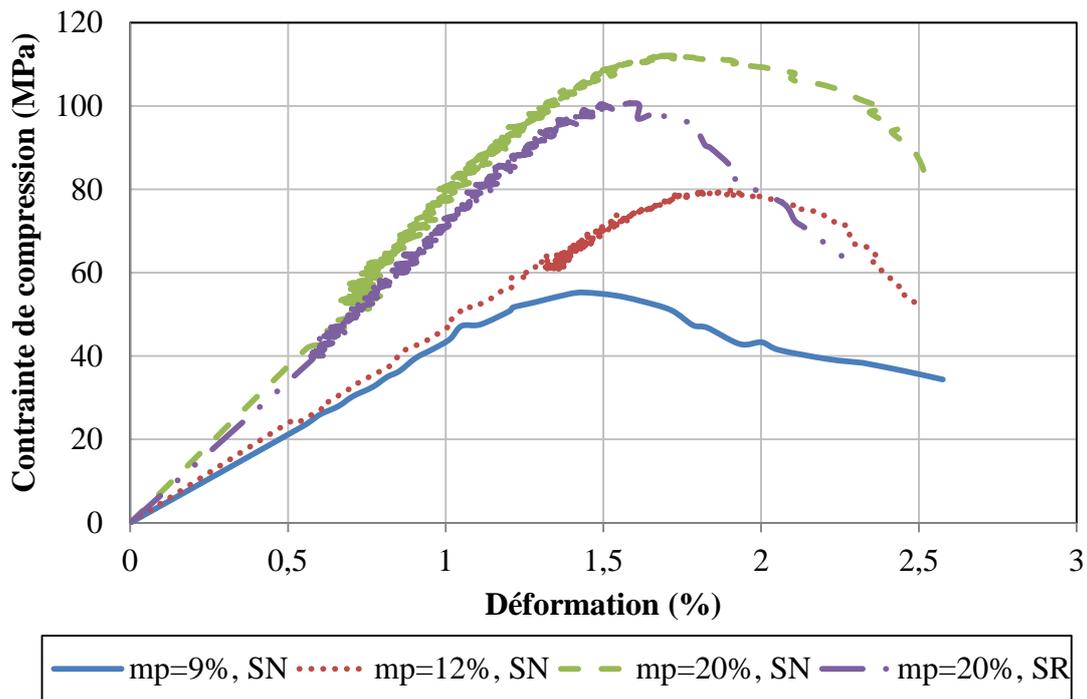


Figure III. 27 : Courbes contrainte-déformation des différents mortiers résineux à 7 jours

Nous avons tracé la courbe décrivant la variation de la contrainte de compression en fonction de la porosité des mortiers résineux (Figure III. 28). On remarque que la résistance à la compression diminue lorsque la porosité augmente sans qu'il y ait une relation claire entre les deux propriétés. Le tracé des contraintes à la flexion en fonction de celles de compression pour les mortiers résineux avec SN (Figure III. 28) montre une corrélation entre ces deux propriétés :

$$f_{flexion} = 1,24 f_{cm}^{2/3} .$$

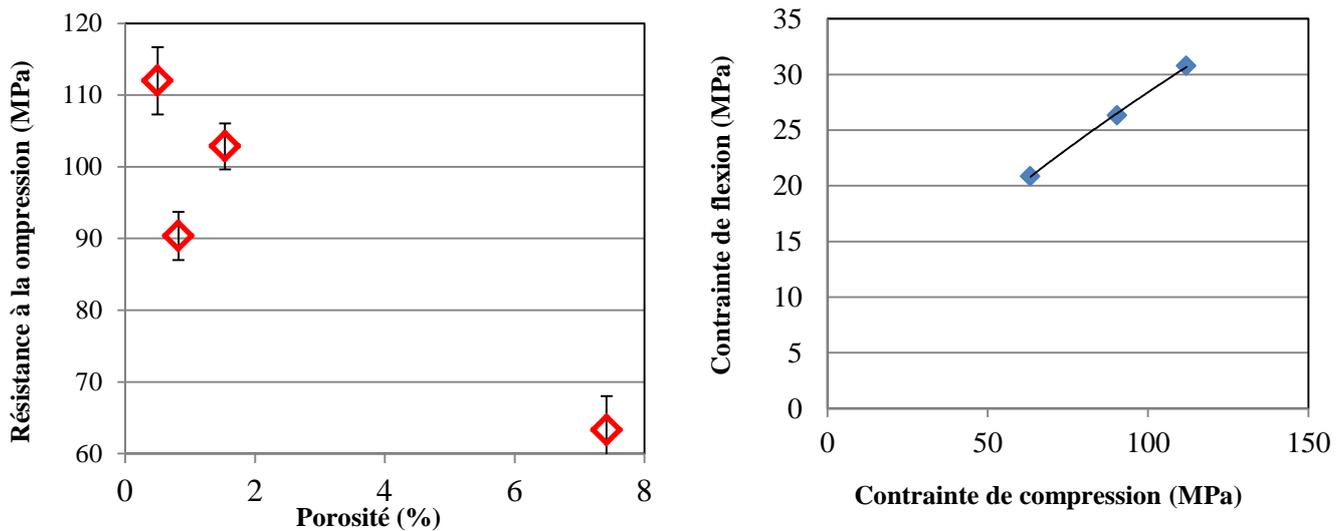


Figure III. 28: Variation de la résistance à la compression en fonction de la porosité

4. Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude permettent de dégager les points suivants :

- la caractérisation du système époxy-amine (liant) par les différentes méthodes utilisées a montré que le point de gel est obtenu après 5h et que la fin de réticulation est atteinte au bout de 18 heures. L'étude cinétique a permis de mettre en évidence le caractère autocatalytique de la réaction de réticulation.
- l'étude de l'évolution de l'ouvrabilité en fonction du pourcentage de polymère (m_p) et du type de sable (normalisé ou recyclé) a permis de sélectionner les pourcentages de polymère 9%, 12% et 20% pour les mortiers fabriqués avec du sable normalisé et 20% pour les mortiers fabriqués avec du sable recyclé. La formulation du mortier hydraulique recyclé a été établie de sorte que son ouvrabilité soit égale à celle du mortier normalisé. La résistance mécanique des mortiers résineux est d'autant plus importante que le pourcentage du liant est élevé. A 28 jours, la résistance à la compression passe de 63 MPa pour $m_p = 9\%$ et de 112 MPa pour $m_p = 20\%$. Cette valeur se trouve diminuée par la substitution du sable normalisé par le sable recyclé, pour $m_p = 20\%$, pour atteindre la valeur de 103 MPa. Pour les mortiers hydrauliques, les résistances obtenues sont nettement beaucoup plus faibles que celles des mortiers résineux quelle que soit la composition (sable normalisé ou recyclé). A titre d'exemple, le mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec SN présente une résistance à la compression 2 fois plus élevée que celle de

MHN. Ce rapport reste sensiblement le même en comparant la résistance du mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec SR à celle du MHR.

Chapitre IV

Effet du diluant sur les propriétés des mortiers de résine à l'état frais et à l'état durci

Les mortiers de résine époxyde se caractérisent par une ouvrabilité très faible rendant leur mise en œuvre très difficile et limitant ainsi leur développement dans le domaine du bâtiment et travaux publics essentiellement dans la confection des pièces préfabriquées et dans le domaine de la réparation. Cette faible ouvrabilité est due à la viscosité élevée du liant polymérique (système époxy-amine). Par conséquent, pour atteindre les propriétés désirées, on propose d'incorporer dans le système époxy-amine des additifs tels que des diluants réactifs et non réactifs [20-22] [159]. Ils sont généralement ajoutés avec un pourcentage inférieure à 10% par rapport la masse du mélange résine + durcisseur, pour ne pas affecter la qualité du produit final [22].

L'objectif principal de l'étude présentée dans ce chapitre est la recherche d'un diluant, respectueux de l'environnement, qui peut réduire la viscosité du système époxy-amine et par conséquent améliorer l'ouvrabilité du mortier sans pour autant altérer ses propriétés mécaniques.

La première partie sera consacrée à l'étude de l'effet des différents types de diluants sélectionnés sur les propriétés rhéologiques (point de gel et viscosité) du système époxy-amine. L'objectif de cette première partie est de choisir le diluant optimal et son taux permettant de réduire la viscosité du polymère sans affecter le point de gel, le temps de réticulation et les propriétés mécaniques de la résine époxyde à l'état réticulé.

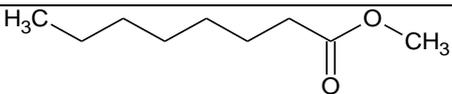
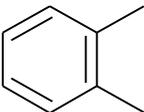
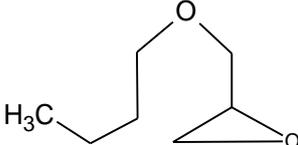
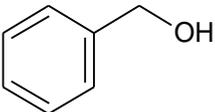
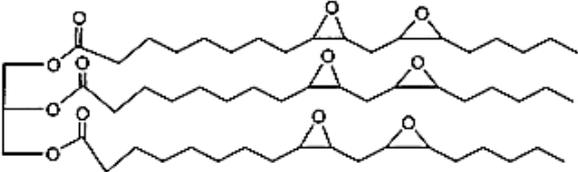
La deuxième partie sera dédiée à l'étude de l'effet du diluant sélectionné sur les propriétés du mortier de résine à l'état frais et à l'état durci.

1. Effet de l'incorporation d'un diluant sur les propriétés du système époxy-amine : choix du diluant

1. 1 Evolution du point de gel et de la viscosité en fonction du type du diluant

L'étude bibliographique que nous avons effectuée et présentée au Chapitre I, nous a permis de sélectionner certains diluants, réactifs ou non, pour étudier la possibilité de leur addition à la composition des mortiers résineux afin d'améliorer leur ouvrabilité. Ces diluants sont : l'octanoate de méthyle, l'o-xylène, le butyl glycidyl éther, l'alcool benzylique et l'huile de soja époxydée. Ces différents diluants ont été fournis par Aldrich. Leurs formules chimiques sont données dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : Les formules semi- développées des différents diluants utilisés

Diluant	Formule chimique
Octanoate de méthyle	
O-xylene	
Butyl glycidyl éther	
Alcool benzylique	
Huile de soja époxydée	

Dans le but de déterminer l'influence des différents types de diluants sur les propriétés rhéologiques du système époxy-amine (point de gel et viscosité), ils ont été ajoutés à un taux massique de 5 wt.% par rapport à la masse totale du mélange (résine + durcisseur).

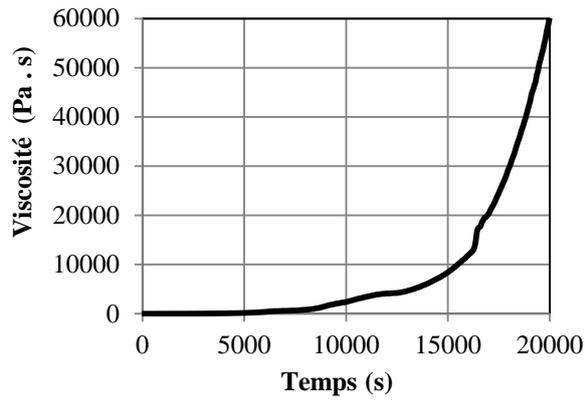
Le Tableau IV. 2 fournit les points de gel des différents systèmes époxy-amine étudiés; ils sont obtenus par la méthode de l'intersection des courbes de G' et G'' et par le point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe. Nous pouvons noter que la différence entre les résultats des deux méthodes est non significative: la différence maximale enregistrée correspond à 10%.

Les Figures IV. 1 et IV. 2 illustrent quelques exemples des courbes obtenues.

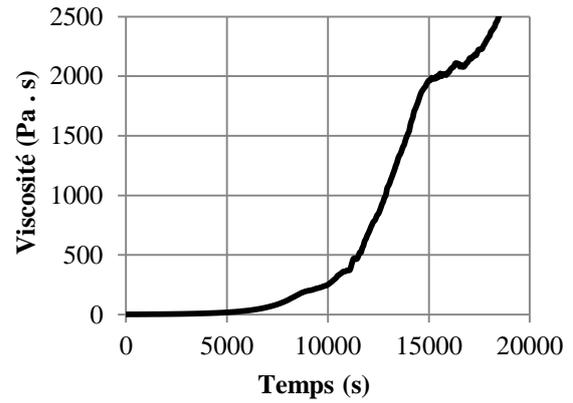
Tableau IV. 2: Points de gel obtenus par l'intersection des courbes de G' et G'' et par le point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe

Mélange étudié	Intersection des courbes de G' et G''	Point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe
époxy-amine sans diluant	5 h	4h30min
époxy-amine + 5 wt.% Octanoate de méthyle	3h20min	4h
époxy-amine + 5 wt.% Huile de soja époxydée	3h40min	3h34min
époxy-amine + 5 wt.% O-xylène	4h09min	4h21min
époxy-amine + 5 wt.% Butyl glycidyl éther	4h09min	3h21mi
époxy-amine + 5 wt.% Alcool benzylique	2h20min	2h07min

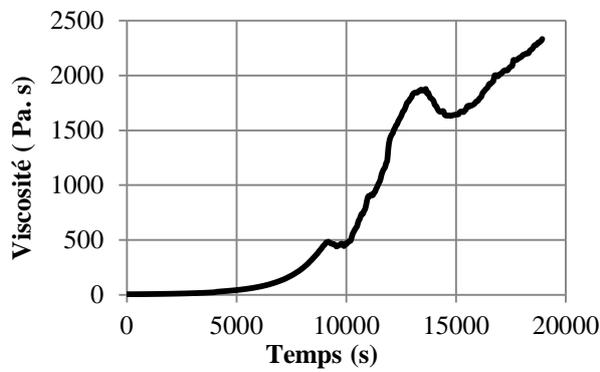
Le point de gel obtenu pour le système époxy-amine sans diluant est d'environ cinq heures. Nous remarquons d'après les résultats obtenus que l'ajout des différents diluants fait diminuer le point de gel du système époxy-amine. L'ajout de l'alcool benzylique donne le point de gel le plus bas (environ deux heures) ce qui est trop rapide pour permettre la transformation du mortier à la forme finale. Par conséquent, l'alcool benzylique n'a pas été considéré dans la suite de cette étude.



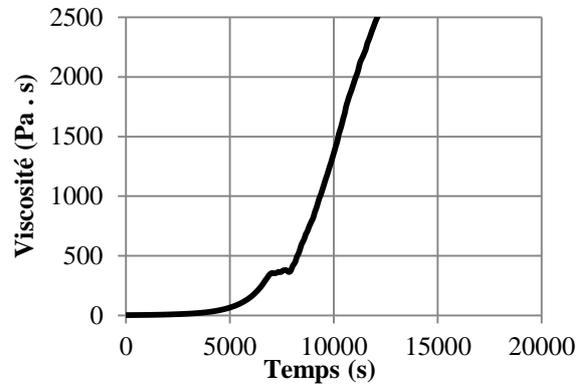
a) Sans diluant



b) Octanoate de méthyle

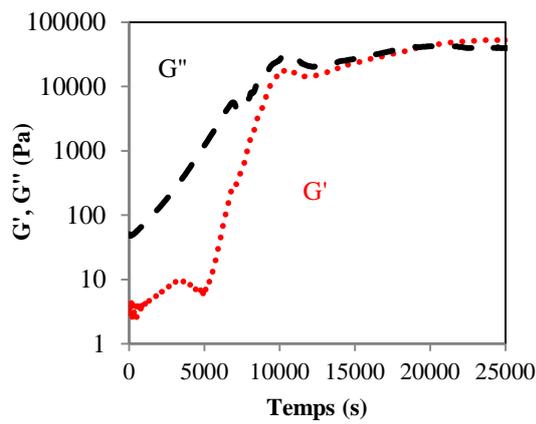


c) Huile de soja époxydée

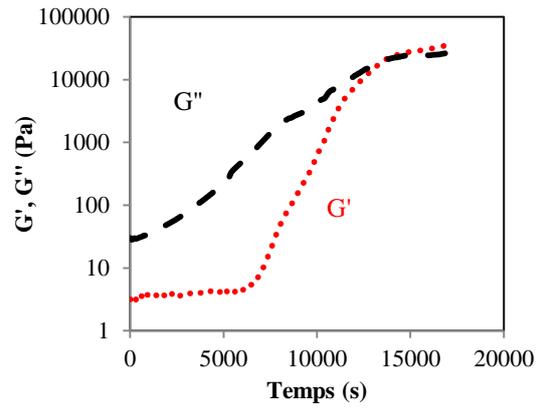


d) Alcool benzylique

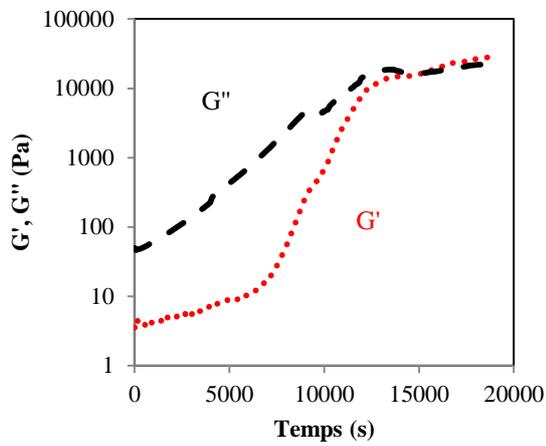
Figure IV. 1 : Evolution du point de gel en fonction de la nature du diluant ajouté à 5 wt.% par la méthode du point d'inflexion de la courbe de viscosité complexe



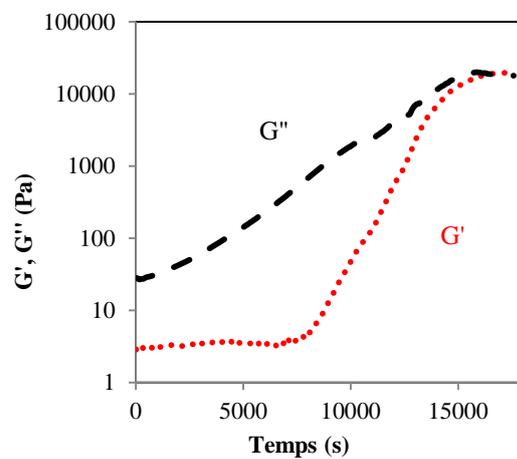
a) Sans diluant



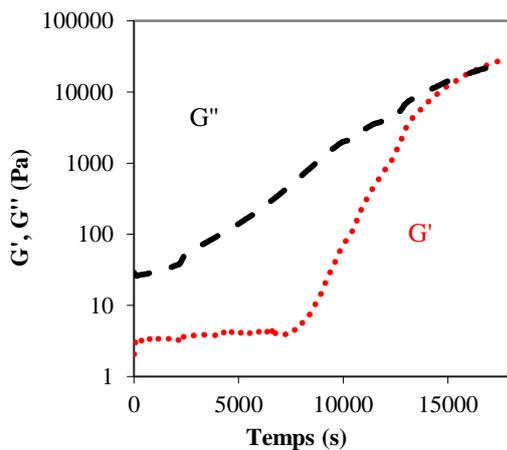
b) Octanoate de méthyle



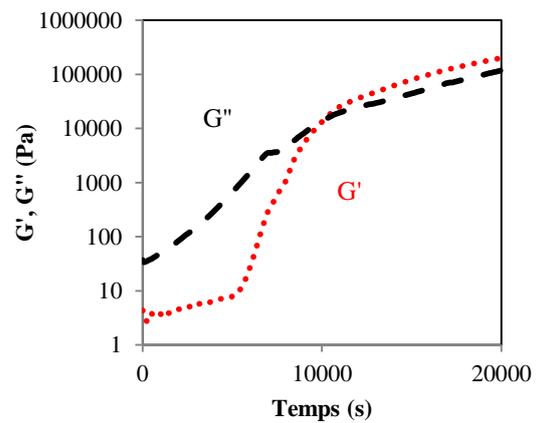
c) Huile de soja époxydée



d) O-xylène



e) Butyl glucidyl éther



f) Alcool benzylique

Figure IV. 2: Evolution du point de gel en fonction de la nature du diluant ajouté à 5 wt.% par la méthode d'intersection des courbes G' et G''

La viscosité du système époxy-amine a été mesurée au cours de la réaction de réticulation en utilisant le rhéomètre plan-plan. Les résultats obtenus (Figure IV. 3) montrent que l'introduction des différents diluants fait diminuer la viscosité. Ils sont classés, par ordre croissant, selon leur capacité à réduire la viscosité : alcool benzylique < huile de soja époxydée < octanoate de méthyle < o-xylène < butyl glycidyl éther.

Certes, l'o-xylène et le butyl glycidyl éther permettront d'améliorer l'ouvrabilité du mortier de résine, vu qu'ils diminuent de façon significative la viscosité du liant polymérique. Mais, étant donné que la mise en œuvre de ces mortiers se fait à l'air libre et que ces diluants sont toxiques et cancérigènes, leur utilisation présente un danger pour l'opérateur et pour l'environnement et n'est donc pas recommandée. Il est alors souhaitable d'utiliser des produits avec un minimum de risques. L'octanoate de méthyle et l'huile de soja époxydée sont des diluants d'origine végétale et sont considérés comme des produits respectueux de l'environnement. Leur faible toxicité et leur non-inflammabilité nous ont encouragés à étudier leurs performances dans l'amélioration de la maniabilité des mortiers de résine. Cependant, nous avons sélectionné uniquement l'octanoate de méthyle pour des raisons économiques. Quelques caractéristiques de ce diluant sont consignées dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3: Caractéristiques de l'octanoate de méthyle.

Caractéristique	
Couleur	Incolore
Point de fusion	-41 - -36,7 °C
Point d'ébullition	194 - 195 °C
Pression de vapeur saturante	1,33 hPa à 34,2 °C 2,66 hPa à 51,5 °C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Densité	0,877 g/cm ³ à 25 °C

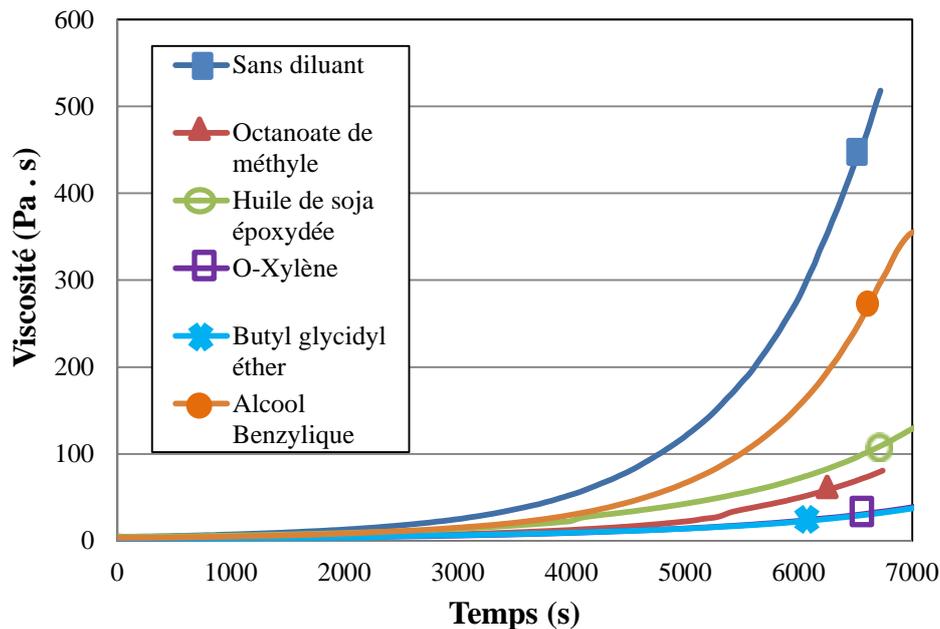


Figure IV. 3 : Evolution de la viscosité en fonction de la nature du diluant ajouté

1. 2 Etude de l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté

Pour un ajout de 5 wt.% d'octanoate de méthyle, les deux résultats donnant le point de gel du système époxy-amine obtenus par les deux méthodes (intersection des courbes de G' et G'' et le point d'inflexion au niveau de la courbe de viscosité complexe) diffèrent de 5%. Ainsi, pour des raisons d'ordre pratique, le point de gel sera considéré, dans ce qui suit, comme l'intersection des courbes des modules de conservation (G') et de perte (G'').

Après ce choix, nous avons étudié l'influence de l'octanoate de méthyle sur le point de gel et la viscosité pour différents pourcentages d'ajout par rapport à la masse totale du mélange (résine + durcisseur) (2 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.% et 9 wt.%). Les résultats obtenus montrent que ce diluant réduit le point de gel qui passe de cinq heures à trois heures indépendamment du taux d'ajout (Figure IV. 4).

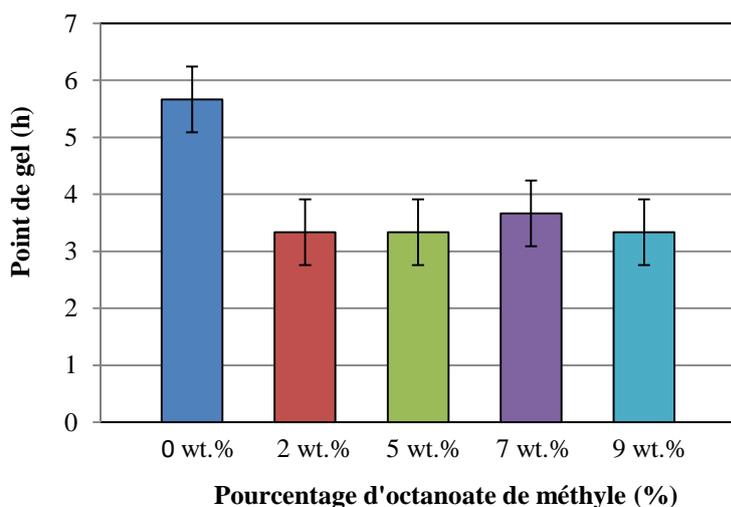


Figure IV. 4: Evolution du point de gel en fonction du pourcentage de l'octanoate de méthyle

Par ailleurs, la viscosité du système époxy-amine, mélangé à 30 °C avec l'octanoate de méthyle à différentes concentrations, a été mesurée au cours du temps de l'état liquide jusqu'après le point de gel. Les résultats obtenus (Figure IV. 5) révèlent que l'introduction de l'octanoate de méthyle comme diluant réduit significativement la viscosité de ce système. Il est à noter que cet effet est proportionnel à la concentration jusqu'à une addition de 7 wt.% au bout de laquelle la viscosité demeure pratiquement constante.

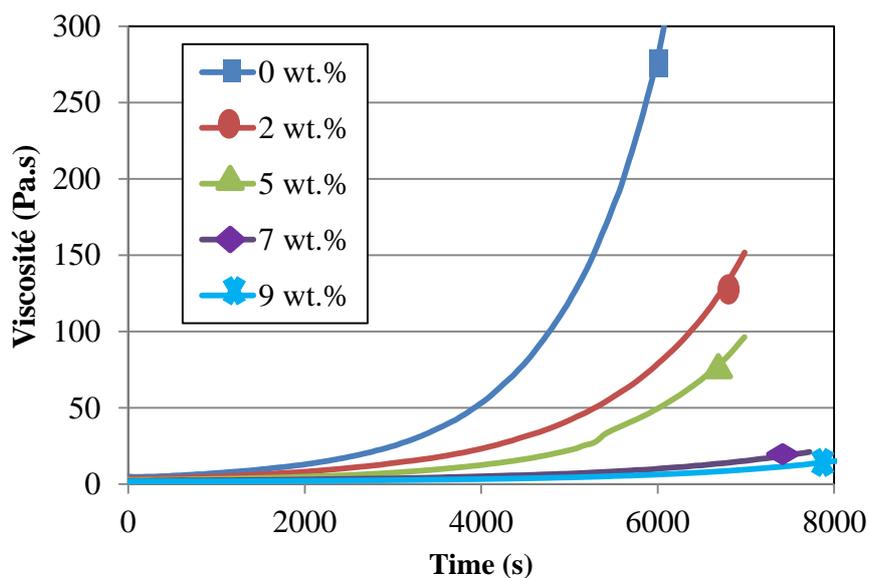


Figure IV. 5: Evolution de la viscosité au cours du temps en fonction du pourcentage de l'octanoate de méthyle ajouté

1. 3 Réactivité de l'octanoate de méthyle avec les constituants du système époxy-amine : Analyse par spectroscopie infrarouge

Après la préparation du mélange : résine (DGEBA) + durcisseur (amine aliphatique) + diluant (octanoate de méthyle), le système époxy-amine obtenu est laissé se réticuler à 30 °C et 48%RH pendant 7 jours. Différents mélanges ont été élaborés en faisant varier le pourcentage de diluant ajouté. Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin d'étudier la possibilité de réaction entre l'octanoate de méthyle et les constituants du système époxy-amine. Pour ce faire, nous avons choisi de suivre l'évolution du pic caractéristique le plus intense du diluant en fonction du pourcentage d'ajout. Ce pic est situé à 1745 cm^{-1} (Figure IV. 6, Tableau IV. 4) ; il correspond à l'élongation du groupe carbonyle (C=O). Nous avons également vérifié s'il y avait une apparition de nouveaux pics correspondant à de nouvelles fonctions.

Nous pouvons observer sur la Figure IV. 7 que les spectres IR sont tous identiques excepté l'apparition du pic situé vers 1745 cm^{-1} pour les systèmes contenant de l'octanoate de méthyle. Son intensité est d'autant plus importante que le pourcentage du diluant augmente. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'octanoate de méthyle ne réagit pas avec les constituants du polymère. D'après la littérature, la seule réaction possible est l'amidification : elle se produit entre un ester d'acide gras (l'octanoate de méthyle) et une amine (durcisseur). Cependant, cette réaction nécessite une température élevée (100°C), ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Par conséquent, nous pouvons confirmer que l'octanoate de méthyle n'a pas réagi avec les constituants du système époxy-amine.

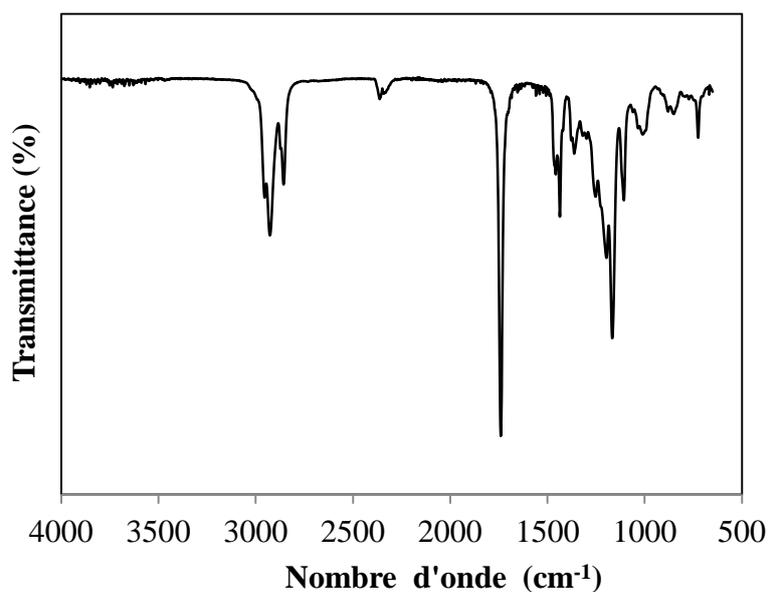


Figure IV. 6 : Spectre infrarouge de l'octanoate de méthyle

Tableau IV. 4: Attribution des principales bandes infrarouges de l'octanoate de méthyle [160]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2923	v (as) C-H
2860	v (s) C-H
1741	v C=O (ester)
1437	δ C-H (CH)
1193	v C-O (ester)
1164	v C-O (ester)
730	δ C-H (CH ₂) hors-plan

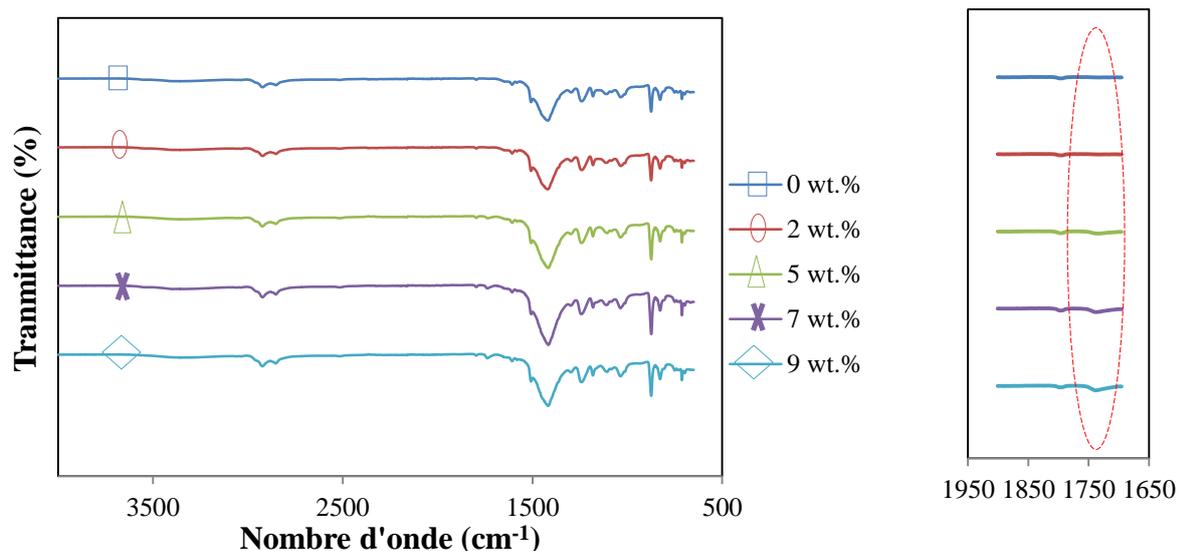


Figure IV. 7: Spectres IR superposés des systèmes époxy-amine réticulés avec 0 w.%, 2 w.%, 5 wt.%, 7 wt.% et 9 wt.% d'octanoate de méthyle

1. 4 Effet de l'octanoate de méthyle sur la réticulation du système époxy-amine

1. 4. 1 Suivi de la réticulation du système époxy-amine par calorimétrie différentielle à balayage en mode isotherme

Un des objectifs de cette étude est de quantifier l'effet de l'octanoate de méthyle sur la réaction de réticulation. Cinq systèmes époxy-amine, différant par le pourcentage d'octanoate de méthyle (0 wt.%, 2 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.% et 9 wt.%), ont été étudiés.

La Figure IV. 8 montre que l'enthalpie résiduelle de réticulation de tous les systèmes époxy-amine étudiés, diminue à mesure que la durée de l'isotherme augmente et que toutes les courbes ont la même allure.

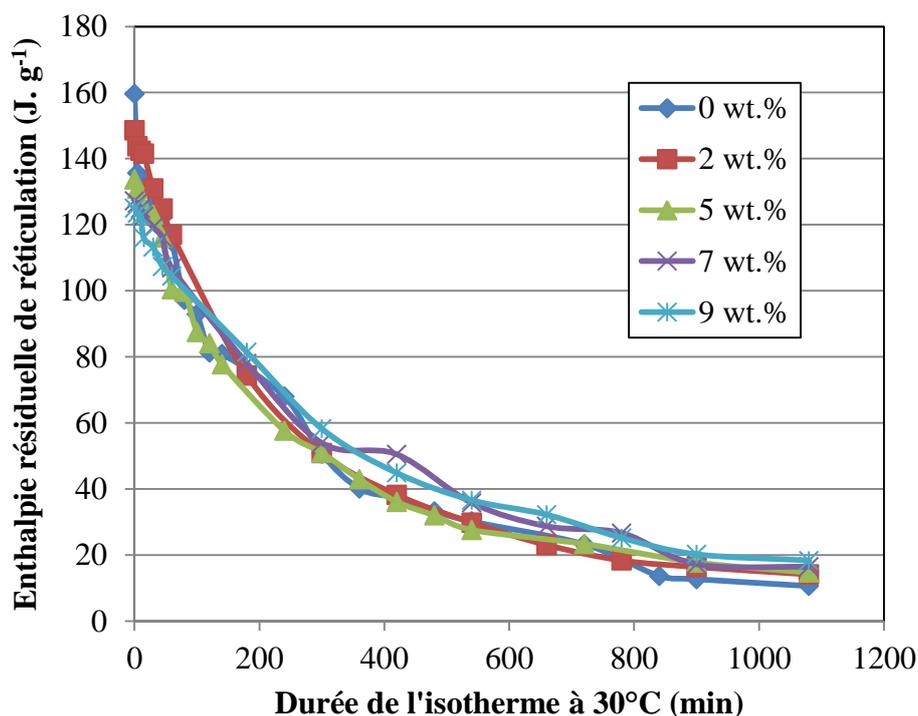


Figure IV. 8: Evolution de l'enthalpie résiduelle de réticulation en fonction de la durée de l'isotherme à 30°C

A partir des mesures des enthalpies résiduelles de réticulation, nous avons calculé le taux de conversion correspondant à chaque durée d'isotherme. Les résultats présentés dans la Figure IV. 9. Toutes les courbes obtenues se caractérisent par une allure sigmoïde. Ainsi, malgré la présence d'une fraction d'octanoate de méthyle, le système époxy-amine étudié conserve un caractère auto-catalytique.

Nous pouvons remarquer également que pour chaque système époxy-amine la valeur du degré de conversion α se stabilise autour d'une valeur limite en fin d'essai. Cette valeur notée α_{\max} correspond à l'avancée finale de la réticulation à une température donnée.

Le taux de conversion de tous les systèmes époxy-amine étudiés tend pratiquement vers une valeur asymptotique de l'ordre de 0,9 après 18 heures de réticulation à 30 °C. Il faut souligner, cependant, que cette valeur est légèrement plus élevée pour le système époxy-amine sans diluant. La réticulation de l'ensemble des systèmes tend donc vers sa fin au bout de 18 heures. Par conséquent, nous pouvons admettre que l'addition de l'octanoate de méthyle, jusqu'à 9wt.%, ne modifie pas de manière significative la durée de réticulation du système époxy-amine, ainsi que le degré de réticulation correspondant.

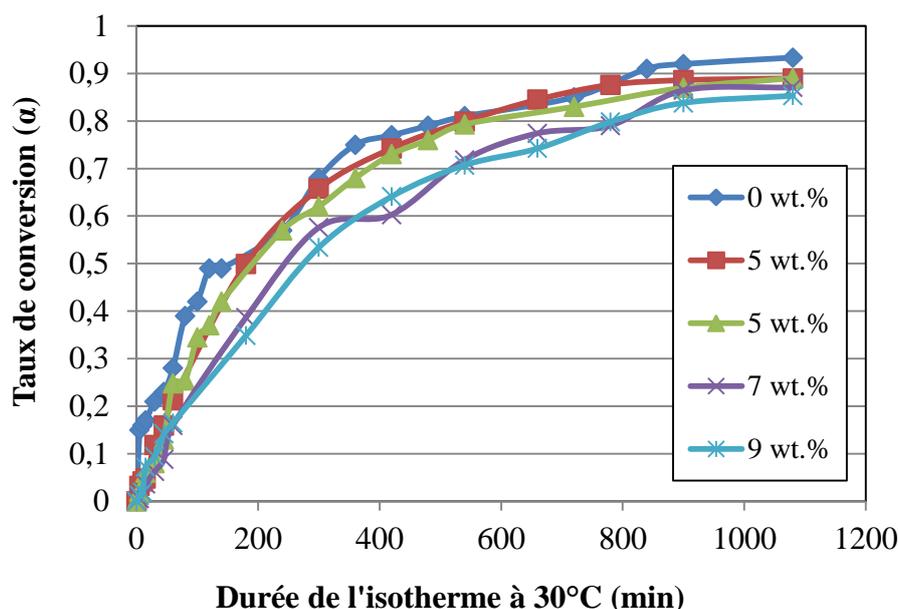


Figure IV. 9: Evolution du degré de conversion en fonction de la durée de l'isotherme à 30°C

La Figure IV. 10 présente la variation de la vitesse de la réaction de réticulation en fonction de la durée de l'isotherme à 30 °C. Elle révèle que le maximum de vitesse n'apparaît que peu de temps après le début de l'essai, ce qui met en évidence le mécanisme auto-catalytique de la réaction. Cette caractéristique est d'une part, conservée même en présence de l'octanoate de méthyle mais il faut noter, d'autre part, que l'introduction de ce diluant dans le système époxy-amine fait diminuer la vitesse maximale de la réaction. Par conséquent, l'octanoate de méthyle provoque le ralentissement de la vitesse seulement dans les premiers instants de la réticulation.

En résumé, l'étude de l'effet de l'octanoate de méthyle sur les propriétés rhéologiques et sur la réaction de réticulation a montré que ce diluant provoque la diminution du point de gel du système époxy-amine, indépendamment du taux d'ajout, cependant il n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de la réaction de réticulation. Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, il a été démontré que la gélification représente une modification des propriétés mécaniques, mais ne conduit pas à un changement dans le taux de conversion [53] [161].

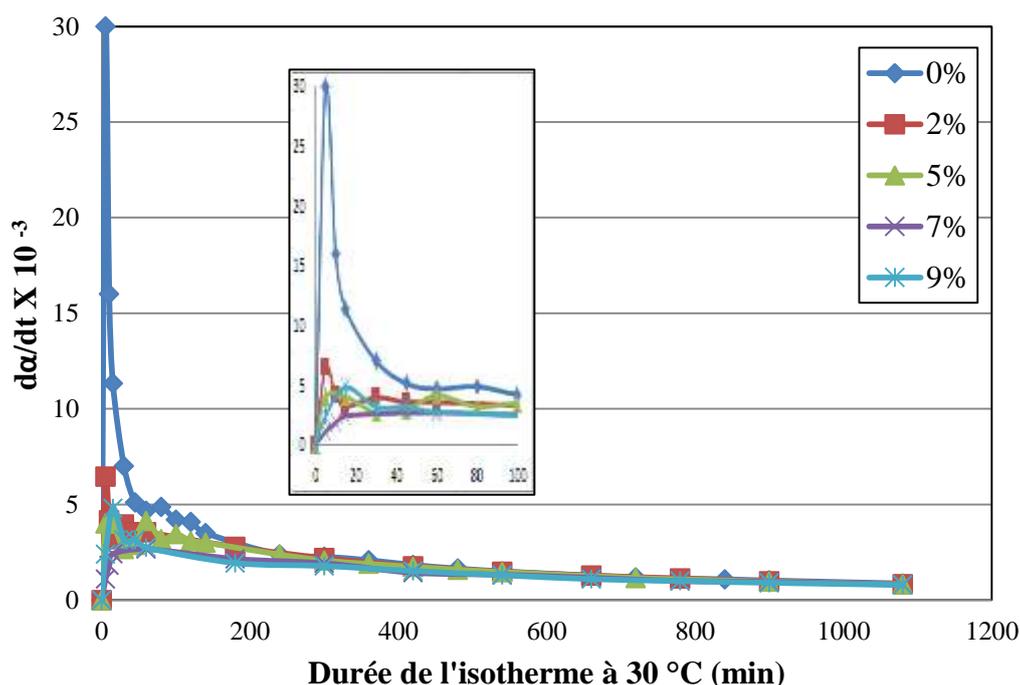


Figure IV. 10: Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la durée de l'isotherme à 30°C

1. 4. 2 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'ocatnoate de méthyle ajouté

Le suivi des modifications structurales des matériaux peut être effectué par la détermination de la température de transition vitreuse. Dans notre travail, la mesure de cette température a été réalisée sur les systèmes époxy-amine réticulés à différents taux d'ajout d'ocatnoate de méthyle (0 wt.%, 2 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.% et 9 wt.%) par rapport à la masse totale du mélange (résine + durcisseur). Après préparation, les échantillons sont, d'abord, introduits dans une étuve régulée à une température de 30 °C et une humidité de 48%RH pour les laisser se réticuler pendant 48 heures. Ensuite, l'essai est réalisé par un balayage en mode dynamique : après stabilisation à -30 °C, le chauffage s'effectue avec une vitesse de 20 °C/min jusqu'à la température de 150 °C. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure IV. 11.

Il est clair que l'ajout de ce diluant entraîne une diminution de la température de transition vitreuse (T_g). Les valeurs de T_g diminuent graduellement avec l'augmentation du pourcentage de l'ocatnoate de méthyle. Cette évolution traduit une modification au niveau

de la structure de la résine à l'état durci et donc une modification de sa densité de réticulation. En effet, la loi de Di Marzio [162] relie la T_g des réseaux thermodurcissables à leur densité de réticulation, x :

$$T_g = \frac{T_g l}{1 - kFx} \quad (\text{IV-1})$$

où $T_g l$ est la température de transition vitreuse du polymère linéaire équivalent,

K est une constante égale à 2,91 dans le cas de nœuds trifonctionnel,

F est un paramètre de flexibilité égale à 18,9 g.mol⁻¹.

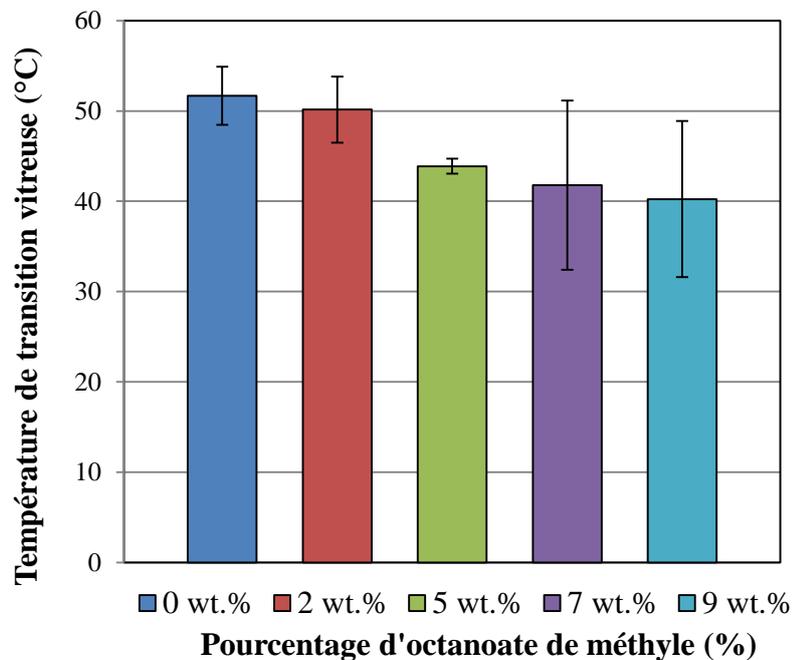


Figure IV. 11: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle

1. 5 Caractérisation mécanique des différents systèmes époxy-amine à l'état durci

1. 5. 1 Analyse dynamique mécanique (DMA)

Les essais d'analyse dynamique mécanique ont été réalisés sur des échantillons de taille 30 mm x 10 mm x 1 mm, sollicités en traction, sur une gamme de température (-60 – 200 °C). Les mesures ont été effectuées dans le but d'étudier l'influence de l'ajout de l'octanoate de méthyle sur la structure du réseau tridimensionnel de la résine à l'état réticulé (densité de réticulation) ainsi que les répercussions sur la réponse aux sollicitations mécaniques. Les propriétés viscoélastiques (module de conservation E' (MPa), module de perte E'' (MPa) et $\tan \delta$), des différents systèmes époxy-amine, ont été déterminées.

La Figure IV. 12 illustre la variation du module de conservation E' et de $\tan \delta$ en fonction de la température de la résine réticulée sans diluant et celle réticulée avec 7 wt.% d'octanoate de méthyle. Les courbes de $\tan \delta$ montrent deux types de relaxations : une relaxation α qui se rapporte à la rotation des segments de la chaîne principale du polymère et une relaxation β qui est attribuée aux mouvements des groupes pendants. Nous pouvons remarquer que le pic correspondant à la relaxation α est décalé vers la gauche lors de l'ajout de 7 wt.% de diluant. Cela traduit une diminution de la température de transition vitreuse. L'intensité de ce pic se trouve aussi diminuée. Par ailleurs, la courbe de $\tan \delta$ correspondant à la résine réticulée en présence d'octanoate de méthyle, présente un pic de relaxation β plus large. À l'échelle macroscopique, ces changements induisent une meilleure ténacité et un comportement ductile pendant les essais mécaniques [21] [163].

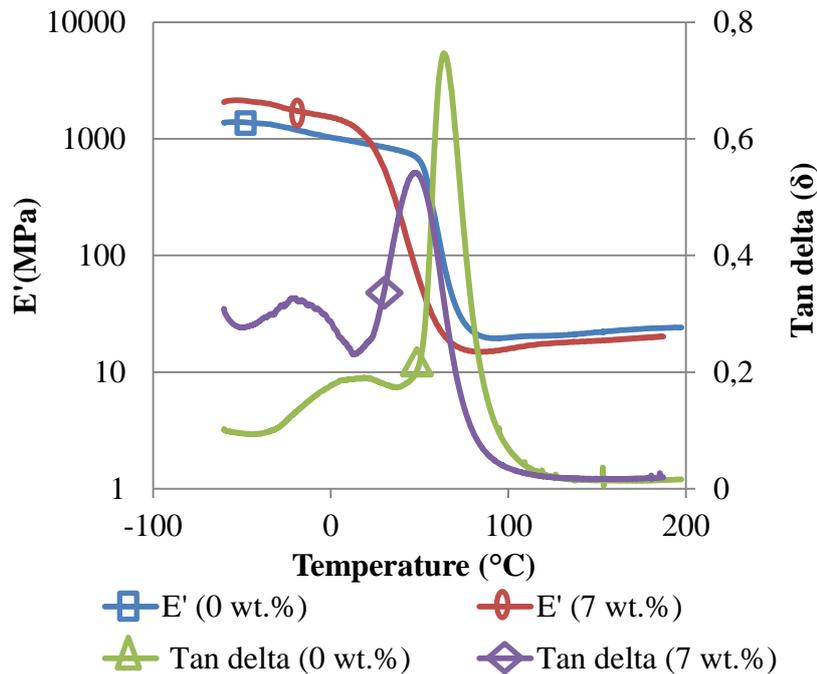


Figure IV. 12 : Evolution du module de conservation (E') et $\tan \delta$ en fonction de la température pour les résines réticulées sans et avec 7% d'octanoate de méthyle

La mesure de E' dans la région du plateau caoutchoutique permet de déterminer la densité de réticulation de la résine époxy. En effet, E' est directement lié à cette grandeur selon la relation de Flory (IV-2) [164]:

$$E' = 3 \cdot x \cdot R \cdot T \quad (\text{IV-2})$$

Avec :

E' : Module élastique au plateau caoutchoutique (Pa),

x : densité de réticulation de la résine époxy (mol/cm^3),

R : constante molaire des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),

T : température (K).

Les valeurs du module élastique au plateau caoutchoutique obtenus pour les différents systèmes époxy-amine étudiés sont reportées dans le Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5: Evolution du module E' en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle

Pourcentage d'octanoate de méthyle	0 wt.%	2 wt.%	5 wt.%	7 wt.%	9 wt.%
E' (MPa)	21,97	20,89	20,49	18,48	17,26

L'évolution de la densité de réticulation en fonction du pourcentage d'ajout de l'octanoate de méthyle est présentée par la Figure IV. 13. Elle montre que l'augmentation du pourcentage d'octanoate de méthyle fait diminuer la densité de réticulation du système époxy-amine.

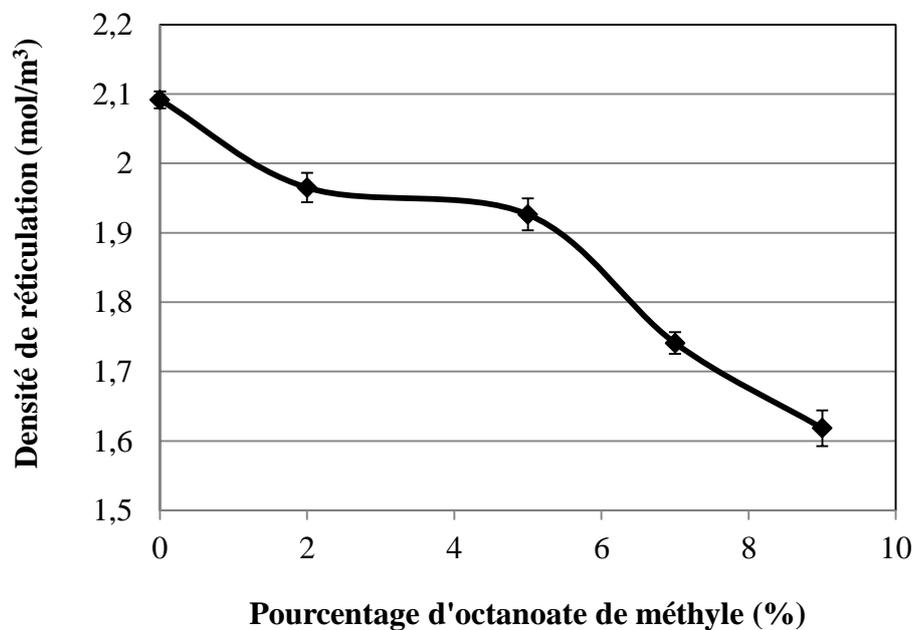


Figure IV. 13: Evolution de la densité de réticulation en fonction du pourcentage d'ajout de l'octanoate de méthyle

La diminution de la densité de réticulation justifie bien les résultats obtenus pour la température de transition vitreuse (paragraphe 1. 4. 2). Cette température a été, également, déterminée par analyse mécanique dynamique. En effet, elle correspond au pic observé au niveau de la courbe de $\tan \delta$ (relaxation α). $\tan \delta$ est définie par la relation (IV-3):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{(IV-3)}$$

Les températures de transition vitreuse obtenues par DMA sont reportées dans le Tableau IV. 6 et comparées à celles déterminées par DSC.

Tableau IV. 6: Température de transition vitreuse

Pourcentage d'octanoate de méthyle (wt.%)	Tg (DSC) (°C)	Tg (DMA) (°C)
0	52	59
2	50	57
5	44	56
7	42	48
9	40	49

Les valeurs de transition vitreuse obtenues par DMA sont toujours supérieures d'environ 6 à 10 °C aux valeurs obtenues par DSC.

D'après les résultats trouvés, nous pouvons conclure que l'octanoate de méthyle a un effet plastifiant sur le système époxy-amine étudié. En effet, la densité de réticulation diminue, le réseau devient beaucoup plus lâche, le degré de liberté des chaînes macromoléculaires augmente alors, décalant ainsi la transition vitreuse vers des températures plus basses.

1. 5. 2 Essai de traction directe

L'essai de traction a été effectué dans le but de déterminer l'influence de l'octanoate de méthyle sur la résistance à la traction de la résine époxy réticulée. Le test a été conduit à trois différentes vitesses de traverse (1 mm/min, 10 mm/min et 20 mm/min). Les courbes contrainte-déformation, pour la vitesse de traverse égale à 10 mm/min, sont tracées dans la Figure IV. 14.

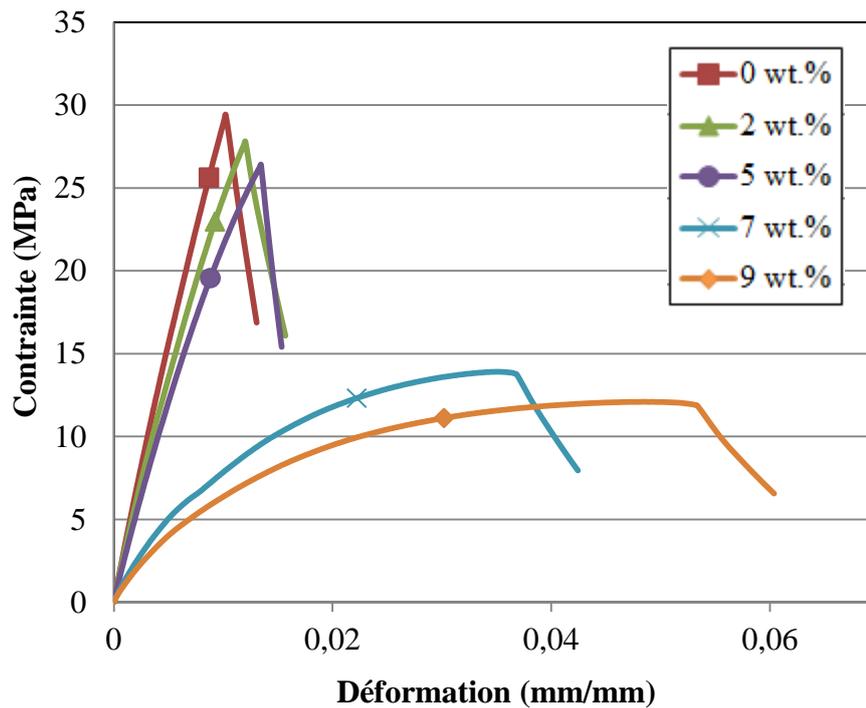


Figure IV. 14: Courbes contrainte-déformation en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle pour la vitesse de traverse égale à 10 mm/min

Il est très clair que la déformation à la rupture augmente et que la résistance à la traction diminue en augmentant le pourcentage d'octanoate de méthyle et ceci est vrai pour toutes les vitesses étudiées. Le comportement devient ductile en ajoutant des quantités de diluant supérieures ou égales à 7 wt.% par rapport à la masse totale du mélange (résine + durcisseur). En effet, le comportement est fragile avant ce pourcentage. Ainsi, une addition de 7 wt.% marque une transition fragile-ductile. Ce résultat peut être justifié par le fait que la présence de l'octanoate de méthyle crée des volumes libres dans le réseau de la résine époxy réticulée, ce qui conduit à la diminution de la densité de réticulation et par conséquent la diminution de la résistance mécanique. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par DMA (Figure IV. 13).

Par ailleurs, on peut noter (Figure IV. 15) que l'augmentation de la vitesse de traverse induit une augmentation de la résistance à la traction et une diminution de la déformation à la rupture du système époxy-amine durci. Ce comportement est observé pour toutes les compositions étudiées.

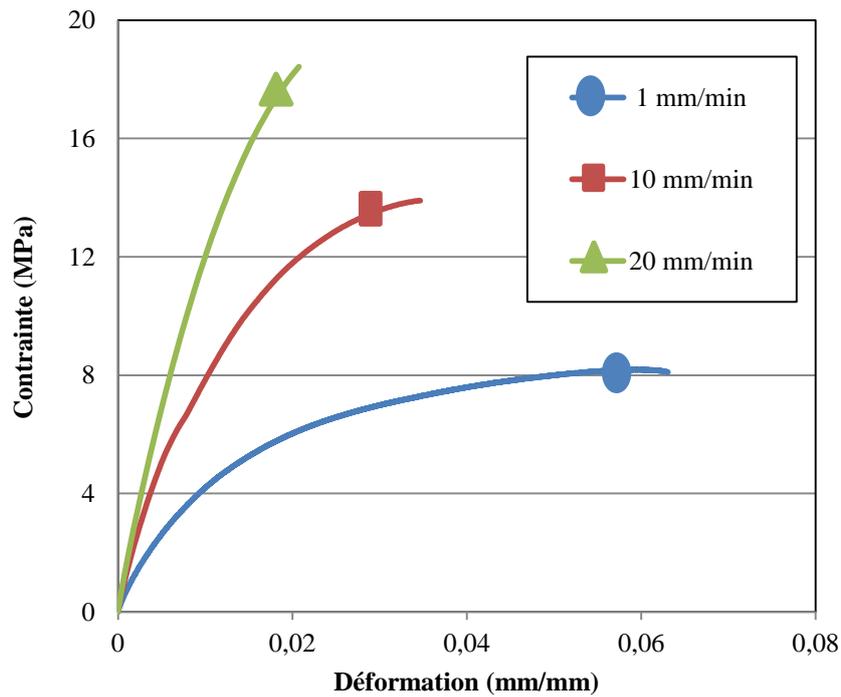


Figure IV. 15: Courbes de contrainte-déformation en fonction de la vitesse de traverse de la résine réticulée en présence de 7 wt.% d'octanoate de méthyle

2. Effet de l'incorporation du diluant optimal sur les propriétés des mortiers : choix du taux optimal

L'octanoate de méthyle a été introduit dans la composition des mortiers ; les pourcentages d'ajout sont 2wt.%, 5wt.%, 7 wt.% et 9 wt.% par rapport à la masse totale du liant polymérique. Les dosages des différentes formulations sont rassemblés dans le Tableau IV. 7.

Tableau IV. 7: Les dosages des différentes formulations en Kg pour 1m³ de mortier de résine

Mortier fabriqué avec 9% de polymère et du sable normalisé (mp = 9%, SN, d=x%)					
% Diluant (x)	Diluant	Résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
0	0	138,48	83,09	2240,35	2461,93
2	4,42	138,02	82,81	2228,40	2453,64
5	10,99	137,32	82,39	2210,62	2441,32
7	15,33	136,87	82,12	2198,86	2433,18
9	19,64	136,41	81,85	2187,18	2425,08

Mortier fabriqué avec 12% de polymère et du sable normalisé (mp = 12%, SN, d=x%)					
% Diluant (x)	Diluant	Résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
0	0	180,53	108,32	2118,21	2407,06
2	5,75	179,74	107,84	2103,18	2396,51
5	14,29	178,56	107,14	2080,88	2380,87
7	19,91	177,79	106,67	2066,17	2370,55
9	25,49	177,02	106,21	2051,59	2360,32

Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable normalisé (mp = 20%, SN, d=x%)					
% Diluant (x)	Diluant	Résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
0	0	284	170,40	1817,63	2272,04
2	9,03	282,05	169,23	1796,11	2256,42
5	22,33	279,17	167,50	1764,37	2233,38
7	31,06	277,29	166,37	1743,57	2218,28
9	39,66	275,42	165,25	1723,05	2203,39

Mortier fabriqué avec 20% de polymère et du sable recyclé (mp = 20%, SR, d=x%)					
% Diluant (x)	Diluant	Résine	Durcisseur	Sable	Masse volumique (Kg/m³)
0	0	268,91	161,35	1721,05	2151,31
2	8,55	267,23	160,34	1701,74	2137,86
5	21,18	264,75	158,85	1673,22	2118,00
7	29,47	263,12	157,87	1654,51	2104,97
9	37,66	261,51	156,91	1636,02	2092,09

2. 1 Comportement rhéologique des mortiers à l'état frais : évolution de l'ouvrabilité en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté

Pour les différents pourcentages de liant et les différents types de sable, l'ouvrabilité des mortiers a été étudiée en fonction de la teneur en octanoate de méthyle. Les résultats obtenus au mini-cône sont illustrés par la Figure IV. 16. Nous remarquons que les mortiers de résine sont très fermes. Par ailleurs, ils sont d'autant plus maniables que le taux de polymère est important. L'introduction du diluant, l'octanoate de méthyle, engendre une amélioration de l'ouvrabilité. Cette amélioration est d'autant plus importante que le pourcentage d'octanoate de méthyle est important. Toutefois, les mortiers de résine formulés avec 9% et 12% de polymère et du sable normalisé et 20% de polymère et du sable recyclé demeurent fermes. L'affaissement est relié à la contrainte seuil d'écoulement du mortier, τ_0 , contrainte en dessous de laquelle le mortier ne s'écoule pas. D'un point de vue physique, τ_0 , est contrôlée par le nombre et la nature des contacts entre les grains et donc par la compacité du squelette granulaire, ici très importante, alors que la viscosité plastique, η , est reliée à la circulation de la phase liquide dans les porosités inter-grains.

Ainsi τ_0 représente la contribution de la phase solide et η celle de la phase liquide. Au-delà du seuil d'écoulement, τ_0 , la contrainte appliquée est suffisante pour vaincre les frottements internes des grains solides et pour entraîner l'écoulement qui se traduit par des mouvements relatifs des grains solides et par la circulation de la phase liquide dans la porosité inter-granulaire. Nous avons montré que l'introduction du diluant, octanoate de méthyle, dans le système epoxy-amine est à l'origine d'une diminution notable de sa viscosité. Son incorporation dans la formulation des mortiers résineux provoque, alors, une amélioration de leur ouvrabilité. Cette amélioration est très remarquable pour le mortier formulé avec du sable normalisé et 20% de polymère (diminution de la compacité du squelette granulaire et de la viscosité du liant polymérique). En effet, le mortier passe de la classe de consistance S1 à la classe S4 avec l'introduction de 5% d'octanoate de méthyle. Nous remarquons également que lorsque le sable normalisé est substitué par le sable recyclé, l'ouvrabilité des mortiers de résine diminue.

Nous déduisons que le mortier résineux le plus adapté pour les travaux de réparation est celui formulé avec $m_p = 20\%$ et un taux de diluant $d \geq 5\%$.

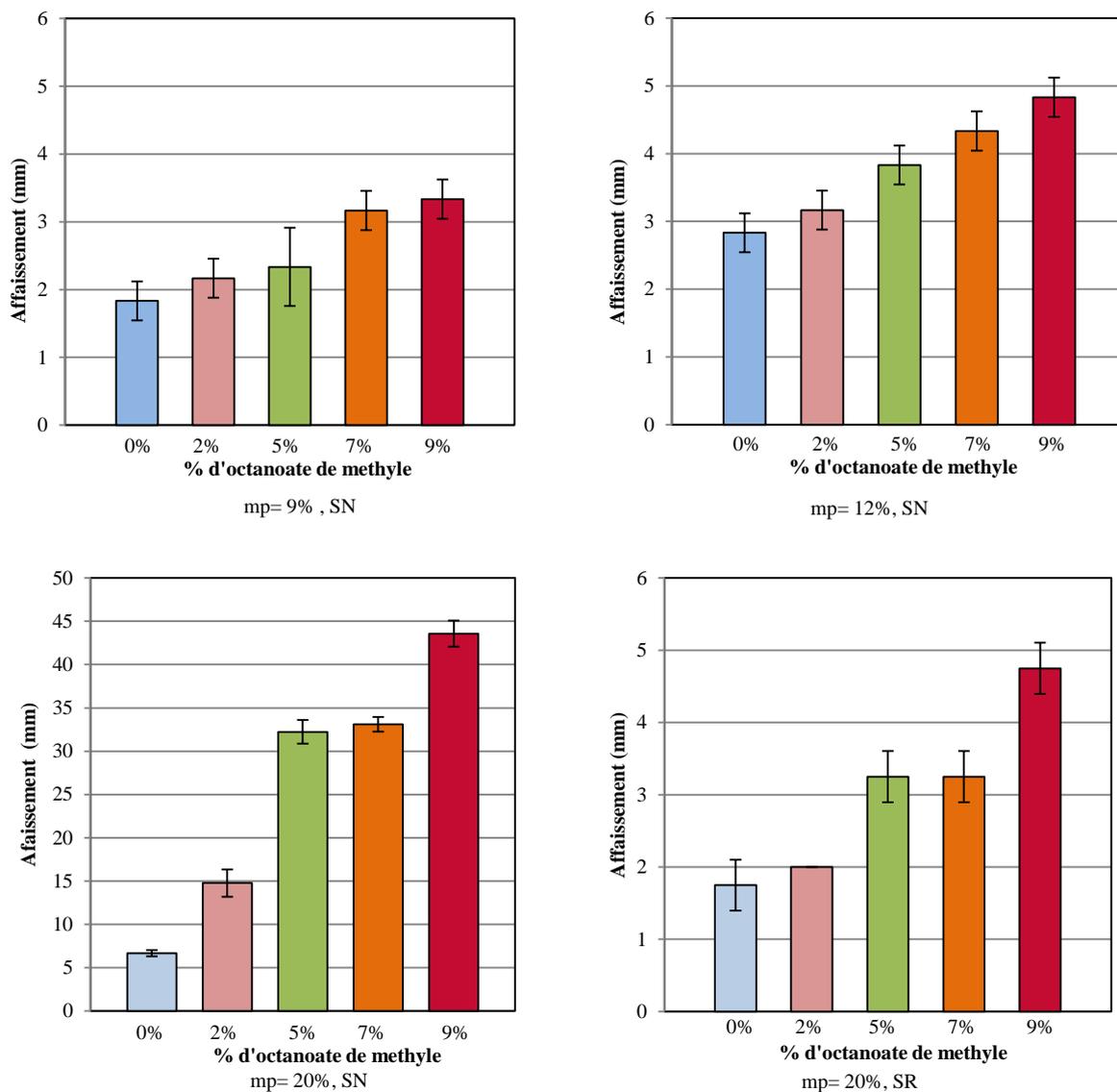


Figure IV. 16: Evolution de l'affaissement en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et du pourcentage d'octanoate de méthyle

2. 2 Evolution des caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers de résine en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté

2. 2. 1 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau des mortiers a été déterminée selon la norme NF P 18-459 [122] sur des éprouvettes à l'âge de 28 jours pour toutes les formulations des mortiers

étudiés. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV. 17. Ils révèlent que l'ajout de l'octanoate de méthyle permet de diminuer de façon significative la porosité des mortiers de résine. Par ailleurs, la porosité des mortiers hydrauliques est nettement plus élevée que celle des mortiers de résine quel que soit le taux de liant et la nature de sable.

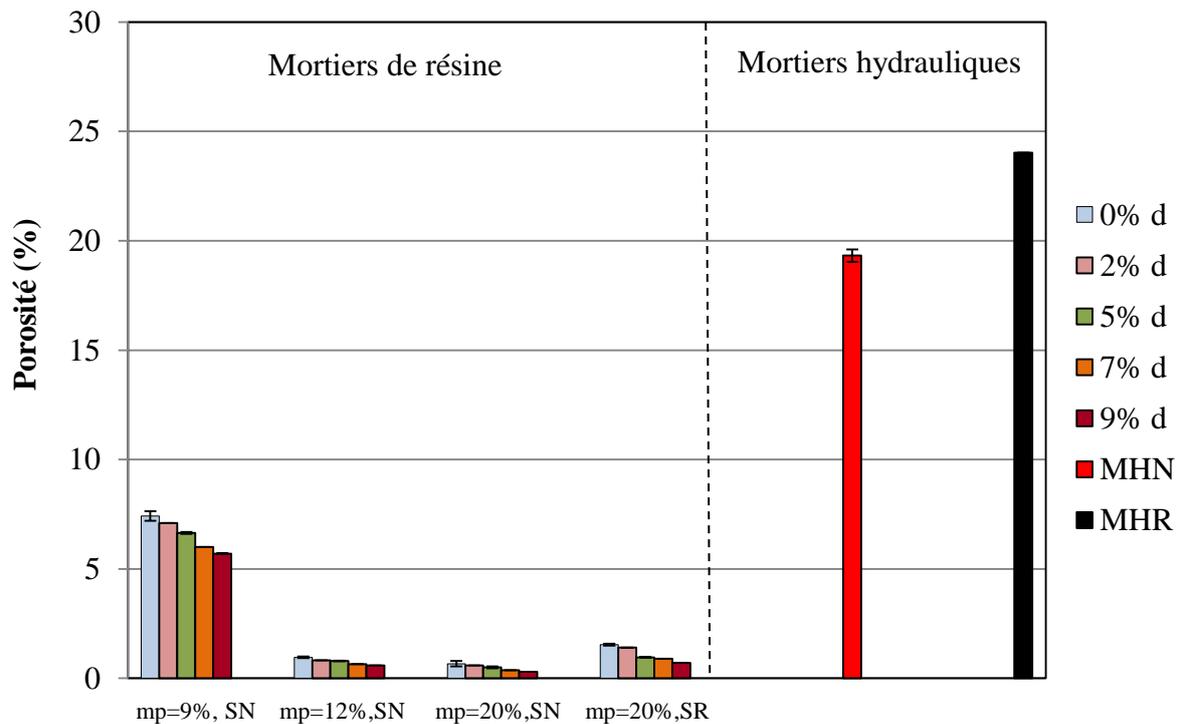


Figure IV. 17: Variation de la porosité en fonction du pourcentage de polymère, du pourcentage d'octanoate de méthyle et du type de sable

2. 2. 2 Masse volumique

Afin d'étudier l'influence de l'ajout du diluant à la composition du mortier de résine sur sa masse volumique, des essais ont été réalisés sur des éprouvettes ayant l'âge de 28 jours.

La Figure IV. 18 décrit l'évolution de la masse volumique en fonction de la fraction massique du polymère, le taux d'ajout de l'octanoate de méthyle ainsi que le type de sable. Ces résultats ont été comparés à ceux des mortiers hydrauliques formulés avec sable normalisé et sable recyclé. Nous remarquons que plus le pourcentage de diluant augmente plus la masse volumique (ρ) des mortiers résineux diminue.

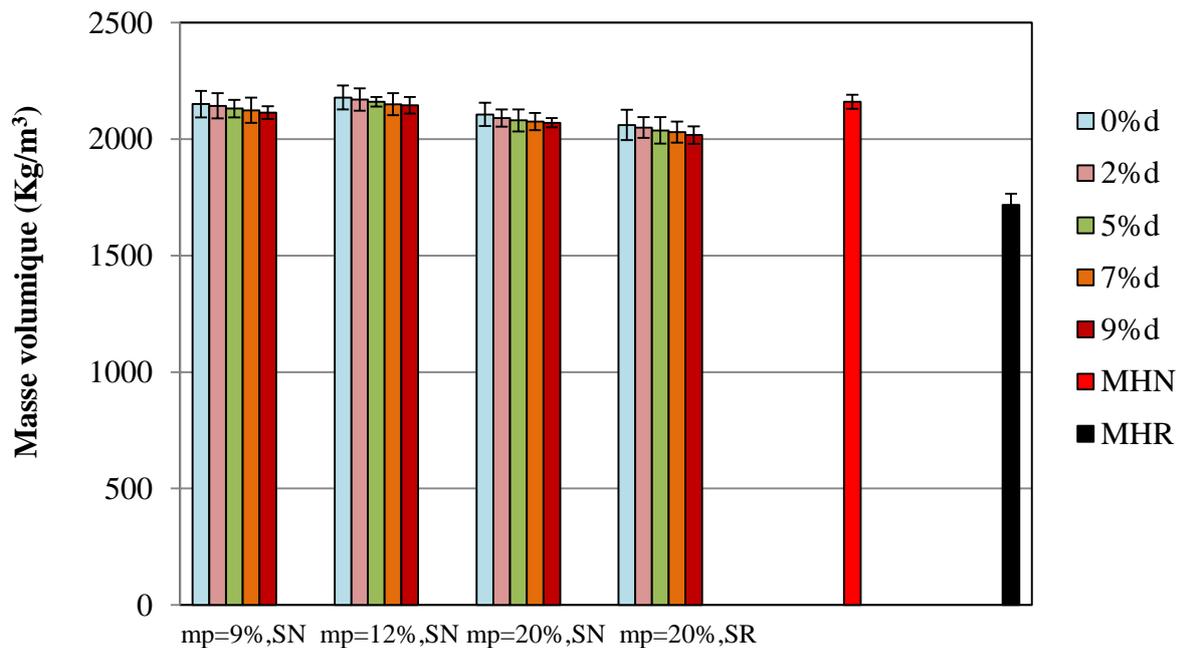


Figure IV. 18: Evolution de la masse volumique en fonction du pourcentage de polymère, du pourcentage d'octanoate de méthyle et du type de sable

2. 2. 3 Résistance à la flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ à température ambiante, selon la norme NF EN 196-1 [125], à différents âges de maturation (18 heures, 3, 7, 14 et 28 jours).

D'après l'étude cinétique réalisée sur les différents systèmes époxy-amine qui se différencient par le pourcentage d'octanoate de méthyle ajouté, nous avons trouvé que ce diluant n'a pas une influence significative sur la durée de la réaction de réticulation qui est de 18 heures. Des essais de flexion 3 points ont été, alors, réalisés à cette échéance. Les Figures IV. 19 et IV. 20 présentent les courbes contrainte-flèche des différents mortiers étudiés. D'après les résultats obtenus nous remarquons que tous les mortiers résineux manifestent un comportement non linéaire avec une rupture ductile. La ductilité est d'autant plus prononcée que le pourcentage d'octanoate de méthyle augmente. Ce résultat peut être imputé d'une part à une réticulation non complète du liant polymérique et d'autre part à l'effet plastifiant du diluant.

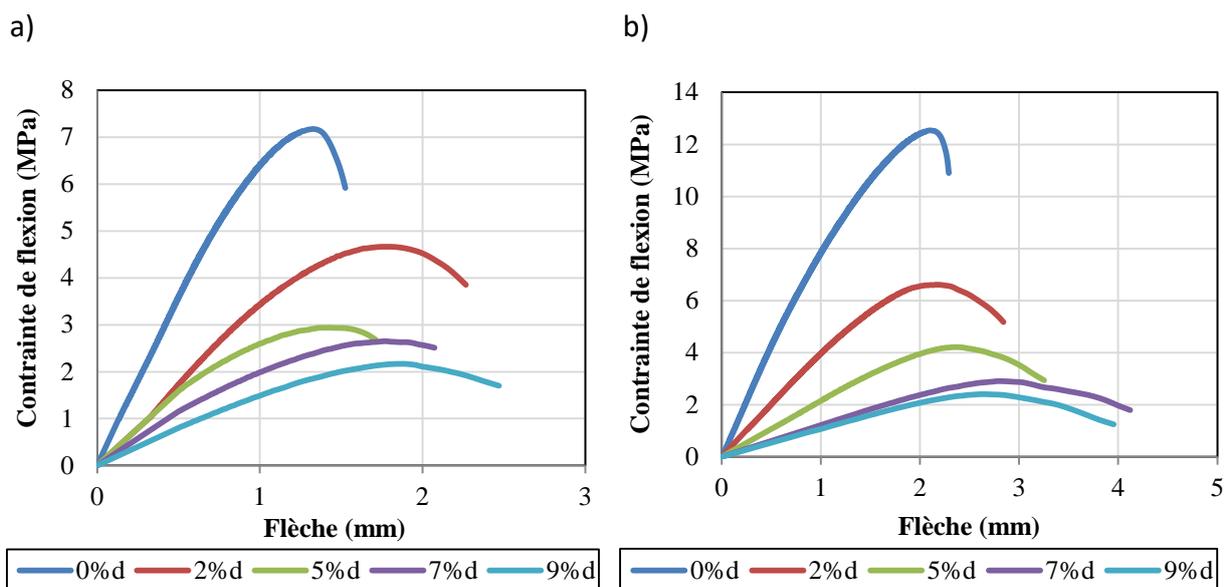


Figure IV. 19 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 18 heures des mortiers a) mp = 9%, SN et b) mp = 12%, SN pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle

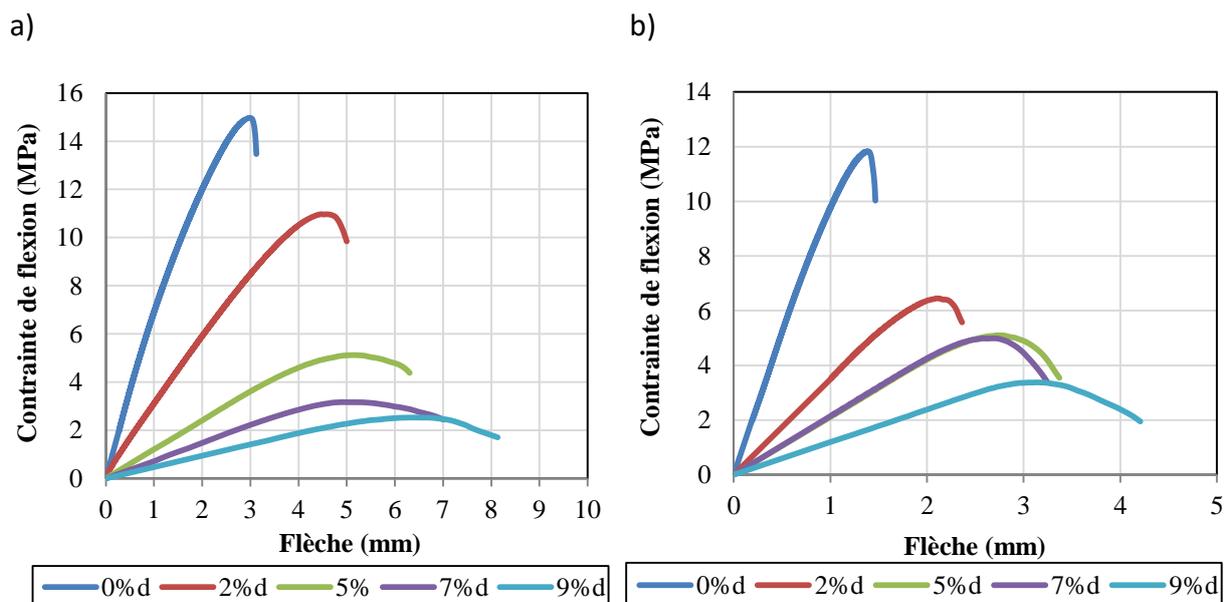


Figure IV. 20 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 18 heures des mortiers a) mp = 20%, SN et b) mp = 20%, SR pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle

Les Figures IV. 21 et IV. 22 présentent l'évolution des résistances à la flexion des différents mortiers étudiés en fonction du pourcentage du polymère, du taux d'octanoate de méthyle, du type de sable ainsi que de l'âge des mortiers. Nous remarquons que le maximum de résistance est obtenu après 7 jours de conservation à 30°C et 48% RH. L'influence de l'ajout de l'octanoate de méthyle à la composition des différents mortiers résineux est

remarquable. En effet, une diminution de la résistance à la flexion est observée pour les différentes formulations avec l'augmentation du taux d'ajout de ce diluant. A 7 jours, la résistance du mortier élaboré avec $m_p = 20\%$ et du sable normalisé passe de 31 MPa à 25 MPa avec l'addition d'octanoate de méthyle à un taux $d = 5\%$, soit une perte de 20%. Cette diminution atteint 35% pour $d = 9\%$.

Il est à noter que $d = 5\%$ correspond à un point d'inflexion au niveau des courbes des résistances à la flexion-taux de diluant.

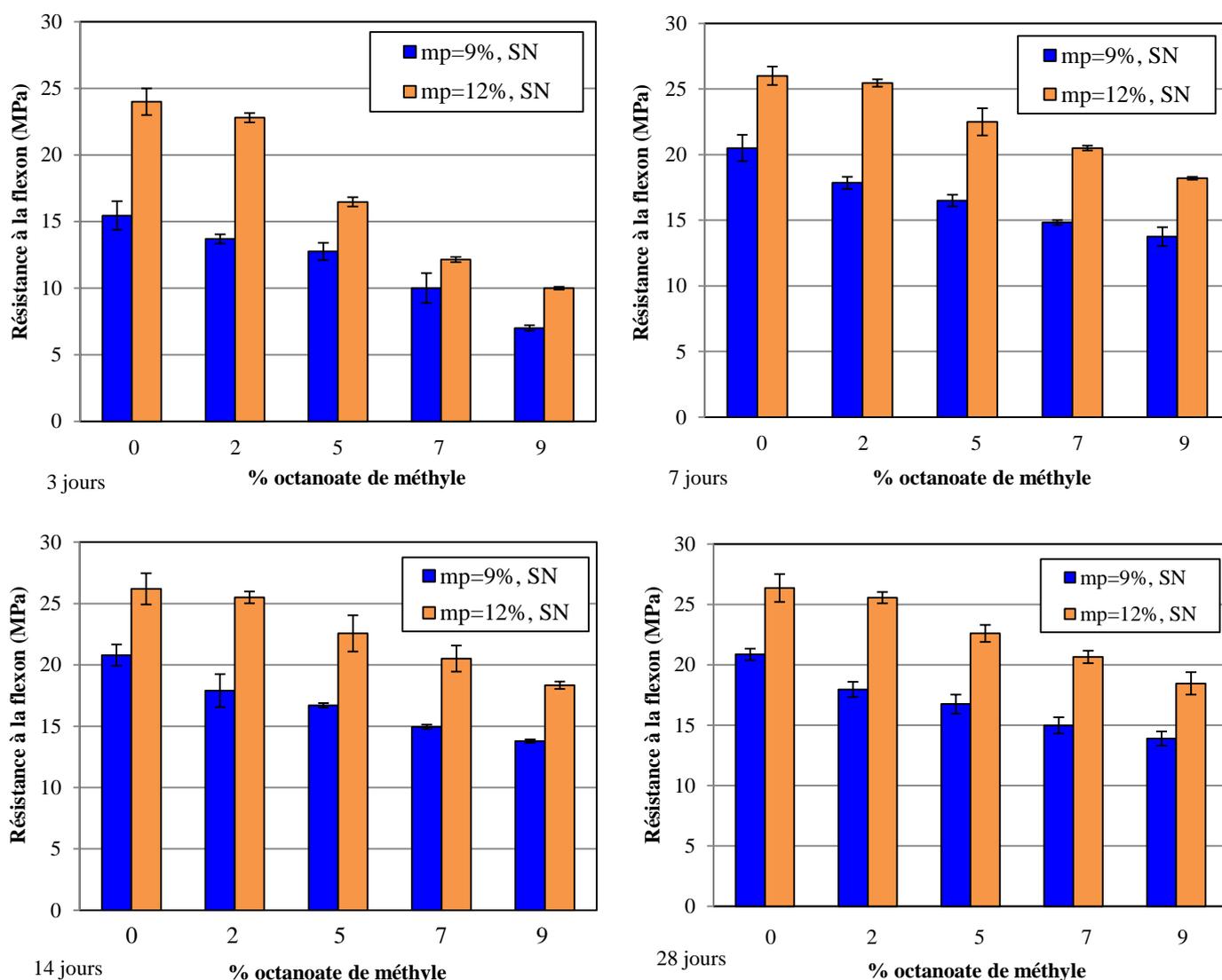


Figure IV. 21 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers mp=9%, SN et mp=12%, SN

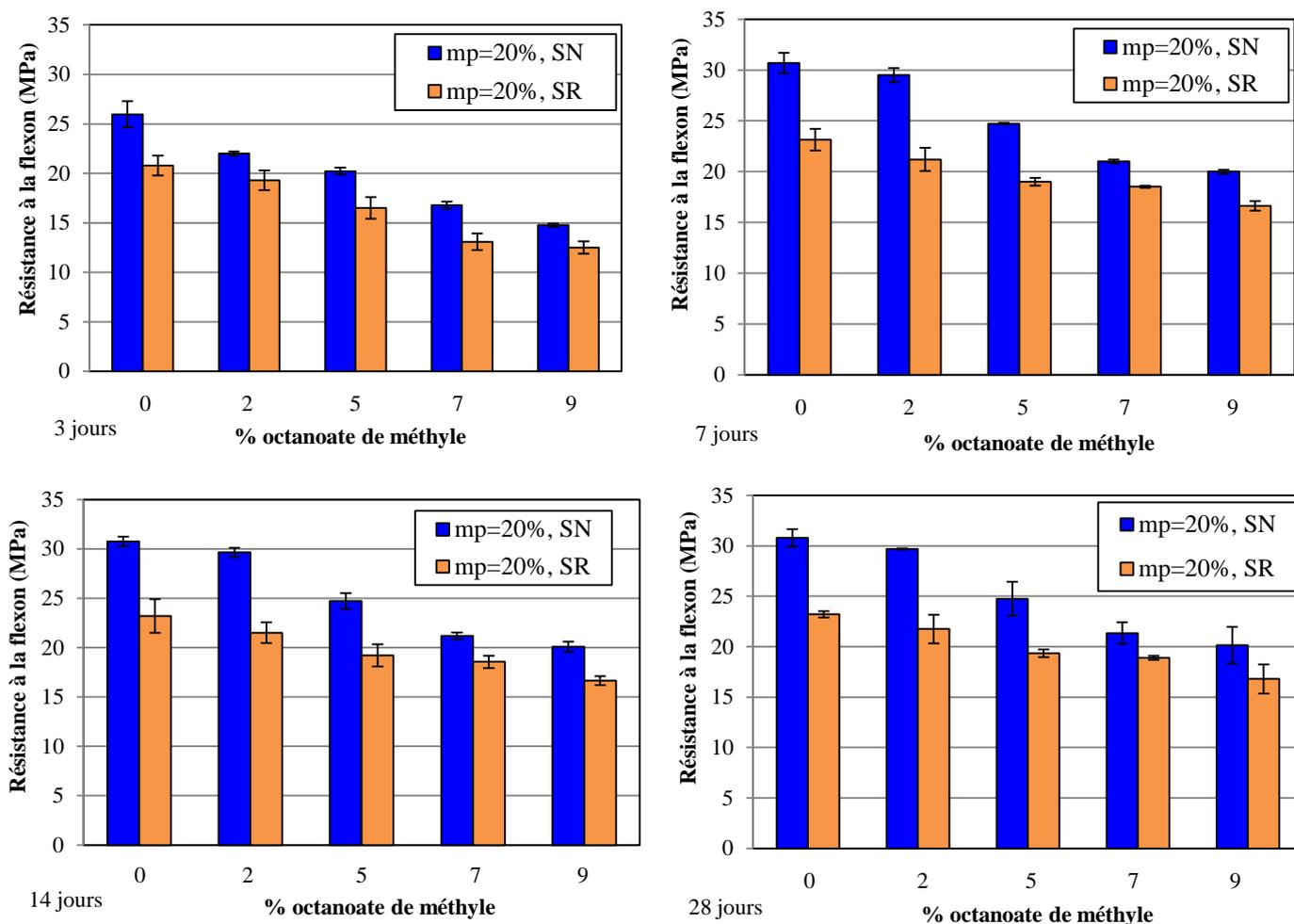


Figure IV. 22 : Evolution de la résistance à la flexion en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers mp=20%, SN et mp=20%, SR

Les courbes contrainte-flèche à l'âge de 7 jours, des différents mortiers étudiés (Figures IV. 23 et IV. 24), montrent que toutes les formulations sans diluant présentent un comportement quasi-linéaire avec une fracture fragile. Ce comportement devient ductile lorsque l'octanoate de méthyle est introduit à leur composition. Une diminution de la contrainte à la rupture est également observée.

La ductilité est d'autant plus prononcée que le pourcentage de diluant augmente. Cette ductilité peut être expliquée par la modification du réseau tridimensionnel du liant polymérique. En effet, comme nous l'avons démontré dans le paragraphe 1. 5. 1, la densité de réticulation du système époxy-amine diminue avec l'augmentation du pourcentage de diluant. La diminution de la densité de réticulation s'est traduite par un comportement

ductile de la résine réticulée ainsi que par une diminution de sa résistance mécanique (essai de traction directe). L'octanoate de méthyle joue le rôle d'un plastifiant.

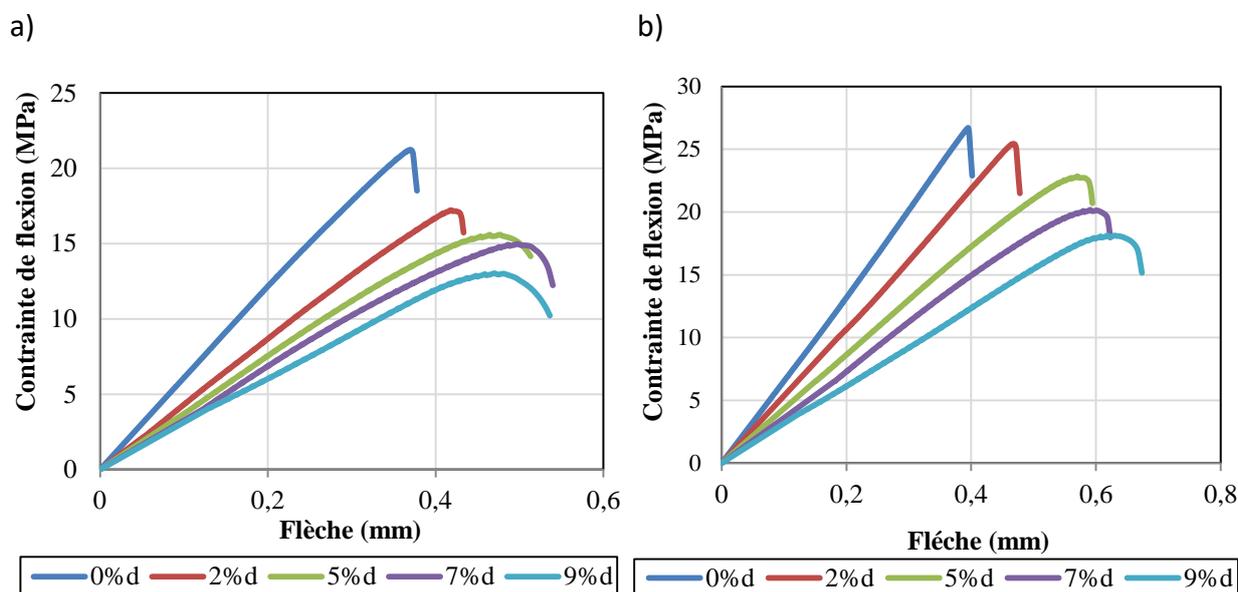


Figure IV. 23 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 7 jours des mortiers a) mp = 9%, SN et b) mp = 12%, SN pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle

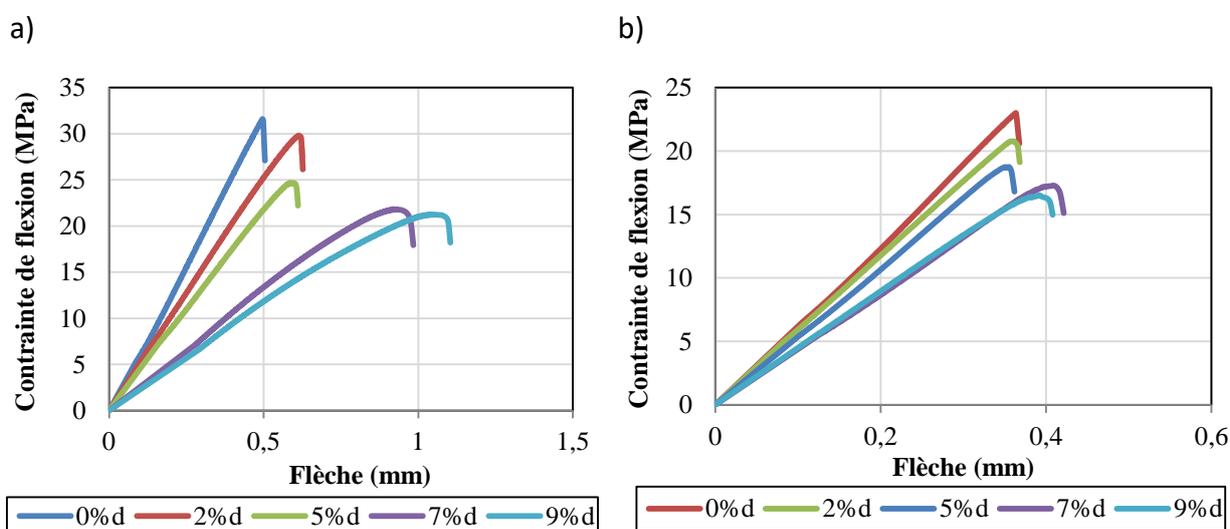


Figure IV. 24 : Courbes contrainte-déformation en flexion 3 points à 7 jours des mortiers a) mp = 20%, SN et b) mp = 20%, SR pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle

Des observations au MEB (Figure IV. 25) ont été réalisées sur les mortiers de résine sans et avec l'ajout de 5% d'octanoate de méthyle. L'imagerie par électrons rétrodiffusés permet de distinguer les différentes phases existantes dans le mortier. Les zones claires correspondent aux atomes lourds et les zones sombres à des atomes plus légers. Le sable est caractérisé par

la couleur la plus claire, le liant polymérique apparaît en gris foncé (le système époxy-amine contient des charges en silice et en calcite), la couleur noire représente les pores du mortier (les pores sont remplis par la résine d'imprégnation).

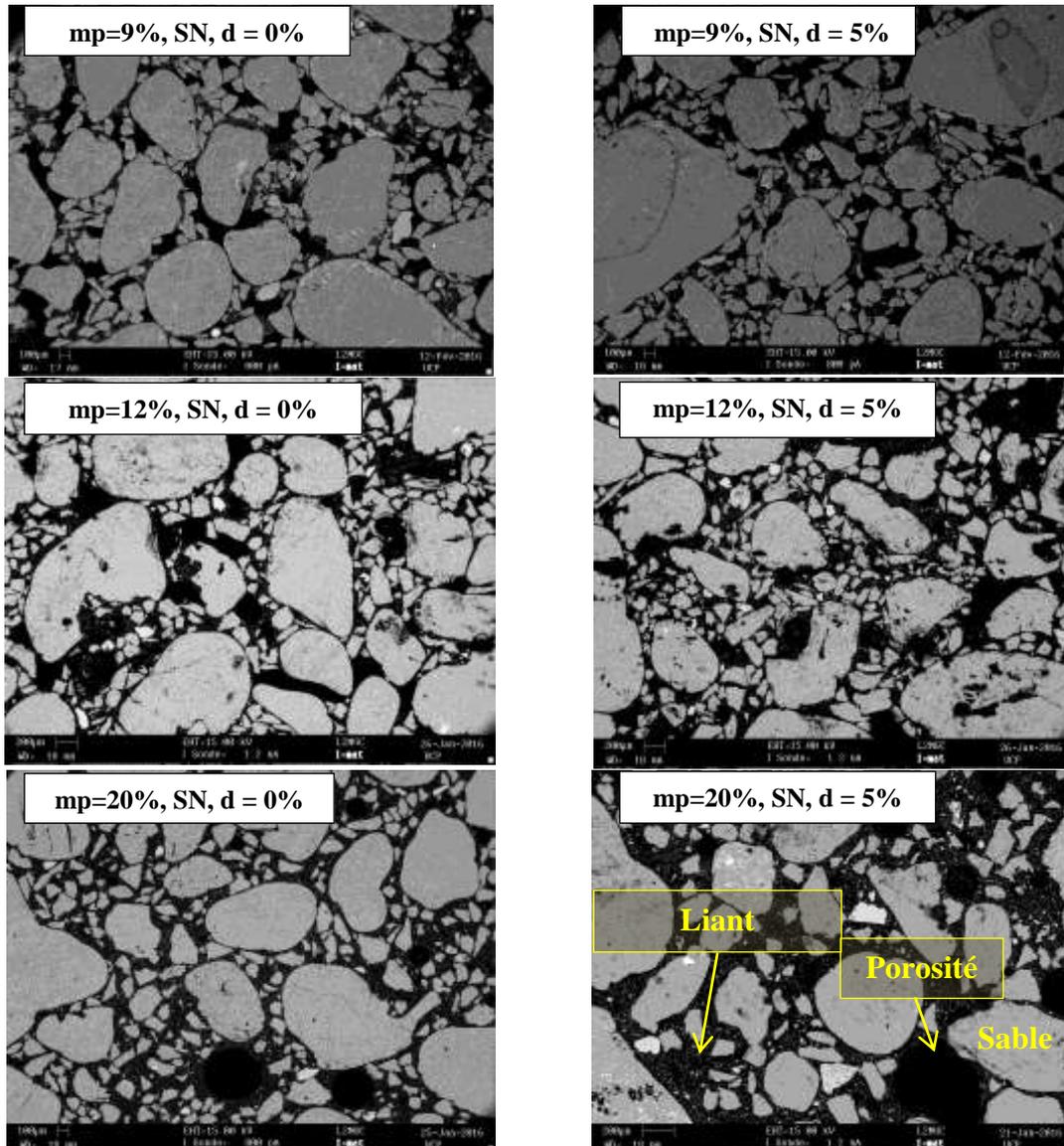


Figure IV. 25 : Images MEB des mortiers de résine à 28 jours

Nous remarquons que l'introduction de ce diluant dans la composition des mortiers résineux conduit à un changement de la distribution spatiale des granulats. En effet, en augmentant le taux du diluant, le pourcentage volumique du liant augmente alors que celui des porosités diminue, conduisant à un volume des granulats plus faible. Nous observons que l'espace entre les gros grains augmente avec une insertion des plus petits grains et un bon enrobage

par le liant de l'ensemble des charges. Il semble donc que l'effet plastifiant du diluant est prédominant.

2. 2. 4 Résistance à la compression

Les essais de compression ont été réalisés sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$, à température ambiante, selon la norme NF EN 196-1 [125], à différents âges (3, 7, 14 et 28 jours).

Les Figures IV. 26 et IV. 27 présentent l'évolution des résistances à la compression des différents mortiers étudiés en fonction du pourcentage du liant, du taux de diluant, du type de sable ainsi que de la durée de conservation à 30°C et 48%RH. Les résultats obtenus montrent qu'à partir de 7 jours les résistances à la compression n'évoluent plus. Avec l'incorporation du diluant les résistances à la compression se trouvent diminuées. L'analyse des courbes montre que $d = 5\%$ constitue un point d'inflexion quel que soit la valeur de m_p . Ainsi, à 7 jours, la résistance à la compression du mortier $m_p = 12\%$ passe de 90 MPa à 62 MPa avec l'ajout de 5% d'octanoate de méthyle. Cette diminution s'explique par le fait que le diluant plastifie le réseau tridimensionnel de la résine à l'état réticulé (durci). De ce fait la rigidité et la résistance du liant à base d'époxyde s'en trouvent réduites alors que sa ductilité augmentée.

Chapitre IV : Effet du diluant sur les propriétés des mortiers de résine à l'état frais à l'état durci

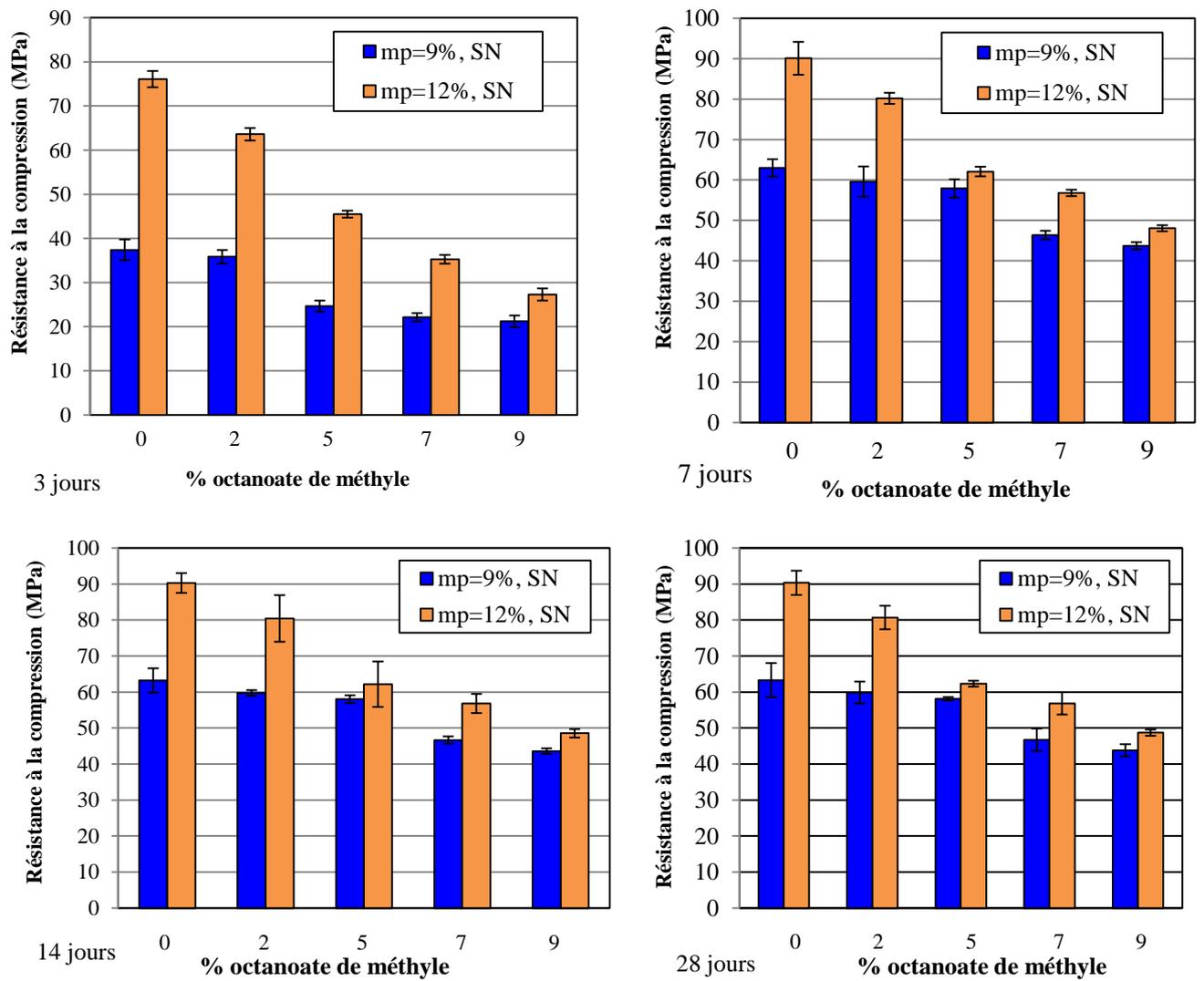


Figure IV. 26 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers mp=9%, SN et mp=12%, SN

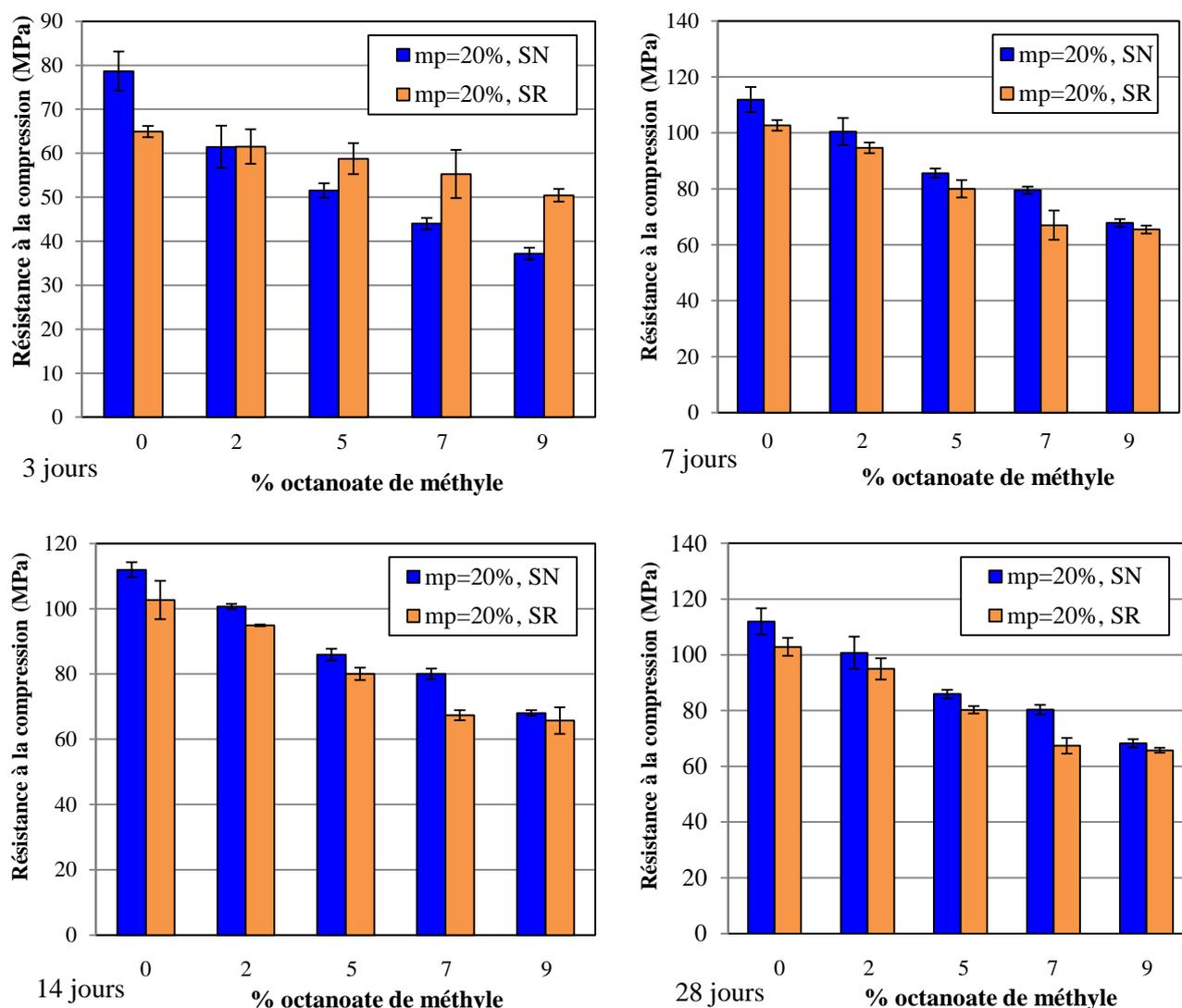


Figure IV. 27 : Evolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage d'octanoate de méthyle et de l'âge de maturation des mortiers mp=20%, SN et mp=20%, SR

Les courbes contrainte-déformation en compression, à 7 jours, des différents mortiers étudiés (Figures IV. 28 et IV. 29), montrent que toutes les formulations sans diluant présentent un comportement non linéaire avec rupture ductile. La non linéarité ainsi que la ductilité deviennent plus prononcées lorsque l'octanoate de méthyle est introduit à la composition des mortiers de résine. Ainsi la déformation au pic augmente avec le taux de diluant (Figure IV. 30). Cependant on remarque que pour $mp \leq 12\%$ la déformation reste sensiblement la même pour $d \leq 5\%$.

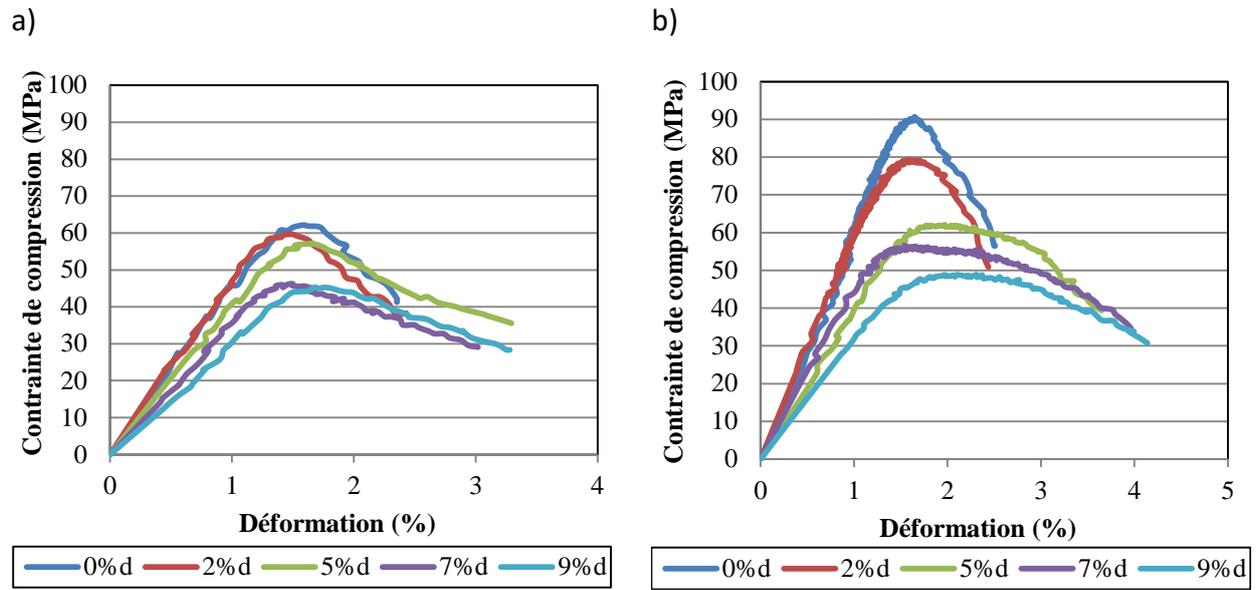


Figure IV. 28 : Courbes contrainte-déformation en compression à 7 jours des mortiers a) mp = 9%, SN et b) mp = 12%, SN pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle

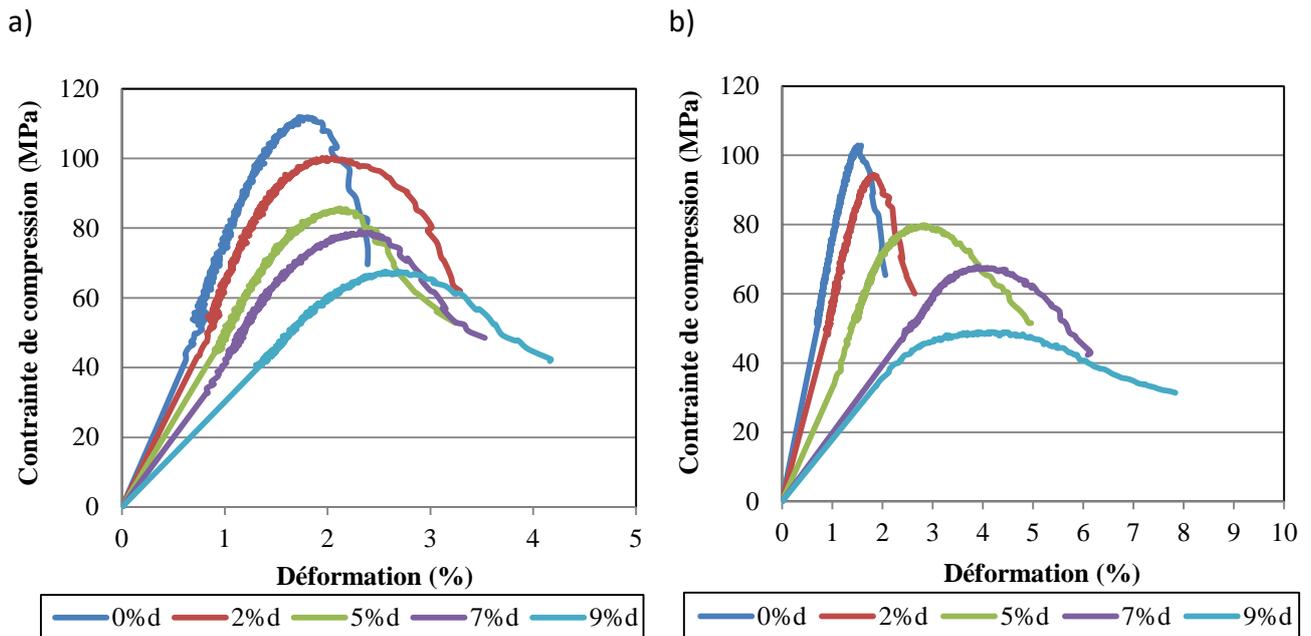


Figure IV. 29 : Courbes contrainte-déformation en compression à 7 jours des mortiers a) mp = 20%, SN et b) mp = 20%, SR pour les différents ajouts d'octanoate de méthyle

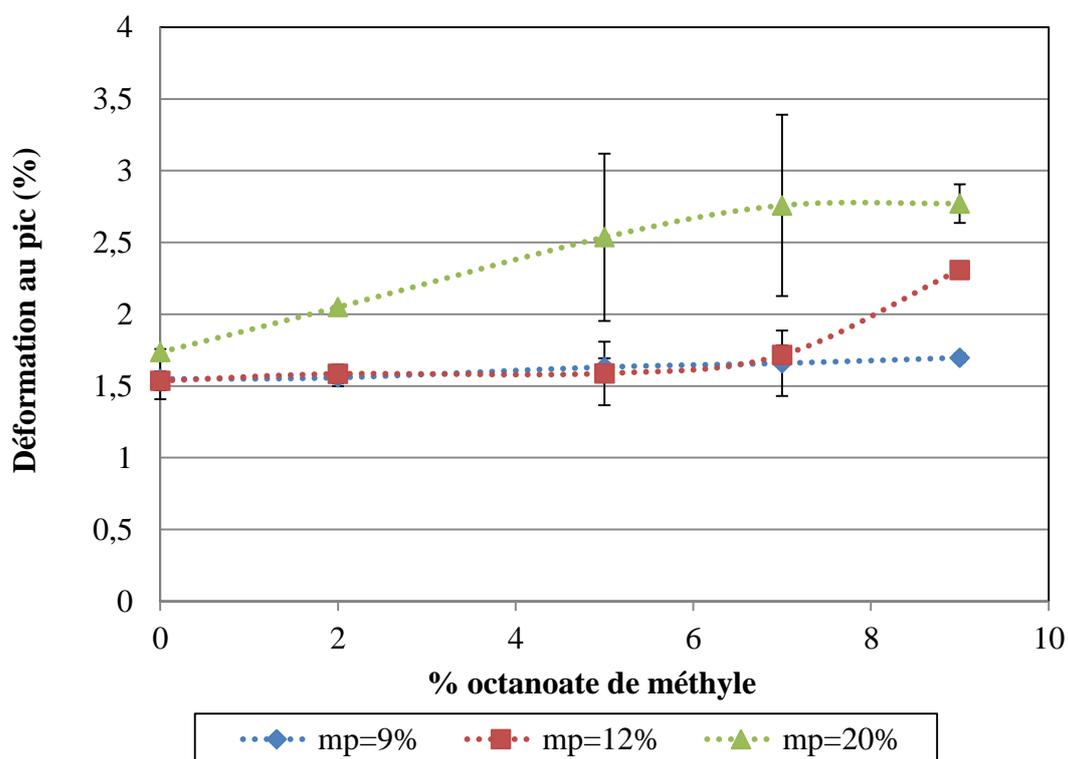


Figure IV. 30 : Evolution de la déformation au pic en fonction du pourcentage d'ajout de l'octanoate de méthyle pour les mortiers résineux à sable normalisé

3. Conclusion

Les mesures rhéologiques ont été réalisées pour étudier l'effet de différents diluants sur le point de gel et sur la viscosité du système époxy-amine. Elles ont montré que les différents diluants engendrent une diminution du temps de gélification et ont manifesté une capacité à réduire la viscosité.

L'octanoate de méthyle a été choisi comme diluant optimal pouvant améliorer l'ouvrabilité des mortiers de résine époxy tout en étant respectueux de l'environnement. Les mesures rhéologiques ont montré que son addition réduit le point de gel du système époxy-amine indépendamment du pourcentage ajouté. Cependant, la viscosité du mélange diminue avec l'augmentation du taux de diluant jusqu'à la valeur de 7% en masse. Une étude thermique par DSC du système époxy-amine a montré que la fin de réticulation, à 30°C, est atteinte après 18 heures. La mesure du taux de réticulation a révélé que la réaction suit un mécanisme auto-catalytique pour tous les mélanges.

A l'état durci, il a été démontré par des mesures de DMA que l'addition d'octanoate de méthyle réduit la densité de réticulation des systèmes époxy-amine. On a également observé que l'addition de ce diluant a affectée la résistance à la traction de la résine durcie. L'addition de 7% en masse d'octanoate de méthyle a marqué la transition d'un comportement élastique fragile à un comportement ductile.

L'octanoate de méthyle a été introduit, à différents pourcentages, à la composition des mortiers de résine. Ce diluant a permis d'améliorer leur mise en œuvre, en effet, l'ouvrabilité de ces mortiers à l'état frais est d'autant plus importante que le pourcentage d'octanoate de méthyle augmente.

A l'état durci, les résistances mécaniques des mortiers résineux enregistrent une baisse lors de l'ajout de ce diluant. A 7 jours, la résistance à la flexion du mortier élaboré avec $m_p = 20\%$ et du sable normalisé passe de 31 MPa à 25 MPa avec l'addition d'octanoate de méthyle à un taux $d = 5\%$, soit une perte de 20%. Cette diminution atteint 35% pour $d = 9\%$. La diminution des résistances mécaniques est également accompagnée par l'apparition d'un comportement ductile.

Au terme de cette étude, nous pouvons conclure que l'ajout de 5% d'octanoate de méthyle représente un optimum. Ainsi, les mortiers de résine formulés avec 5% de diluant ont été sélectionnés pour la suite.

Pour la préfabrication nous retiendrons les mortiers résineux élaborés avec $m_p = 9\%$ ou $m_p = 12\%$ avec et sans diluant et pour la réparation nous retiendrons les mortiers résineux élaborés avec $m_p = 20\%$ $m_p=20\%$ et $d = 5\%$.

Chapitre V

Durabilité des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques à la diffusion des ions chlorures

Les structures en béton sont souvent exposées à des environnements agressifs (environnement marin ou environnements pollués, sels de déverglaçage ...). La pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les ions chlorures, conduit à l'amorçage et au développement du processus de corrosion des armatures. La durabilité d'un ouvrage caractérise sa capacité à conserver les fonctions d'usage, pour lesquelles il a été conçu et à maintenir son niveau de fiabilité et son aspect esthétique dans son environnement. Elle est très souvent liée à la capacité du béton à empêcher les agents agressifs de pénétrer dans sa porosité. Cette problématique présente un enjeu technologique et économique important et incite les maîtres d'ouvrages à chercher des solutions efficaces de réparation. Parmi ces solutions figure la réparation par mortier. Il existe trois catégories de mortiers à savoir des mortiers classiques, des mortiers modifiés aux polymères et des mortiers à base de résine. Dans ce travail, nous nous intéressons à la dernière catégorie. Nous avons montré que les mortiers résineux avec $m_p = 20\%$ et $d = 5\%$ présentent une très bonne ouvrabilité avec un temps de réticulation du liant non chargé de 18 heures. Nous proposons, donc, d'étudier leur résistance à la diffusion des ions chlorures dans le but de leur éventuelle utilisation dans la réparation de bâtiments et d'ouvrages d'art exposés à un milieu marin. Une comparaison systématique est faite avec les hydrauliques normalisés et les mortiers résineux destinés à la préfabrication ($m_p = 9\%$ et $m_p = 12\%$).

1. Mécanismes de transfert des chlorures

La pénétration des ions chlorures est une des origines de la corrosion prématurée des armatures métalliques et de l'écaillage des surfaces en béton. Ils pénètrent dans le béton par diffusion ou par capillarité. La pénétration de ces ions dépend des caractéristiques du matériau et des conditions climatiques subies (fréquence des cycles d'humidification/séchage, la température etc...). En milieu saturé en chlorure de sodium, tel que le cas de structures exposées à un milieu marin, les ions chlorures pénètrent dans le béton par diffusion, sous un gradient de concentration entre la surface contenant des chlorures en grande quantité et le cœur qui en est exempt [165]. Lorsque la structure en béton est soumise à des cycles d'humidification/séchage, les chlorures peuvent pénétrer dans le béton par absorption capillaire et migrer au travers de la phase liquide par advection au sein de la zone considérée par les cycles.

1. 2 La diffusion moléculaire

Les réactions qui se déroulent au cours de l'hydratation du ciment produisent un béton poreux contenant une solution interstitielle (situé dans les pores du béton). Pour les faces extérieures des ouvrages submergées en environnement marin ou soumis à des sels de déverglaçage, les ions Cl^- pénètrent par absorption capillaire puis migrent dans la phase liquide interstitielle. La progression se fait ensuite par diffusion au sein du béton.

La loi de Fick décrit ce phénomène en considérant les ions Cl^- comme des particules neutres et la solution liquide des pores comme étant idéale (infiniment diluée) ; elle définit le flux unidimensionnel global qui s'écrit :

$$J_e = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{V- 1})$$

avec J_e le flux effectif ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), D_e le coefficient de diffusion de l'espèce considérée qui dépend de l'espèce diffusante, du solide poreux et de la solution contenue dans les pores ($m^2.s^{-1}$). C est la concentration de l'espèce diffusante ($mol.m^{-3}$) et x la position (m).

1. 3 La diffusion ionique

1. 3. 1. Potentiel chimique

Pour les constituants (i) (moléculaires ou ioniques) le potentiel chimique μ_i est relié à la concentration C_i ($mol.L^{-1}$) suivant l'équation (V-2):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT.Log a_i = \mu_i^0 + RT.Log \gamma_i C_i \quad (V-2)$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique standard fonction uniquement de la température, a_i représente l'activité du constituant considéré et γ_i le coefficient d'activité, tel qu'à dilution infinie on ait $a_i = C_i$ (soit $\gamma_i = 1$). La valeur du potentiel chimique règle le sens des transferts spontanés de la matière : une entité chimique peut passer spontanément d'une phase (α) où son potentiel $\mu_i(\alpha)$ est le plus élevé à la phase (β) où il est le plus bas. Le transfert s'arrête lorsque $\mu_{ieq}(\alpha) = \mu_{ieq}(\beta)$. L'expérience montre que pour les espèces chimiques non chargées (i) $\gamma_i \approx 1$ jusqu'à des concentrations $C_i \leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$; la relation (V-1) devient :

$\mu_i = \mu_i^0 + RT.Log C_i$ d'où si $\mu_i(\alpha) > \mu_i(\beta)$ pour $C_i(\alpha) > C_i(\beta)$, le déplacement spontané se fait des régions de forte concentration vers les régions de concentration plus faible jusqu'à un éventuel état d'équilibre où : $\mu_{ieq}(\alpha) = \mu_{ieq}(\beta)$

1. 3. 2. Relation de Nersnt-Planck

La loi de Fick basée sur des approximations (particule neutre et solution idéale) conduit à un modèle trop simple du transport des chlorures. En effet, la concentration ionique totale de la solution interstitielle des bétons est très élevée. Un potentiel électrique interne ϕ s'établit au sein de cette solution, il est dû aux interactions électrostatiques que les ions exercent les uns sur les autres. Chaque espèce ionique (i) de nombre de charge Z_i va acquérir une énergie potentielle égale à $Z_i F \phi$ ($F = 9,65.10^4 \text{ C/mol}$ est la constante de Faraday); elle est caractérisée par un potentiel électrochimique. Ainsi, le potentiel électrochimique se met sous la forme de l'équation (V-3):

$$\tilde{\mu} = \mu_i + Z_i F \phi = \mu_i^0 + RT.Log \gamma_i C_i + Z_i F \phi \quad (V-3)$$

Le flux de l'espèce ionique s'exprime alors par le gradient de $\tilde{\mu}$ (équation (V-4)):

$$J_i = -D_i C_i \nabla \tilde{\mu} \quad (V-4)$$

avec $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$, D_i son coefficient de diffusion et C_i sa concentration. Pour un flux

unidimensionnel, l'équation (V-4) devient :

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[RT \frac{\partial \text{Log} \gamma_i C_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (\text{V-5})$$

Ou encore :

$$J_i = -D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial x} + \frac{Z_i F C_i}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (\text{V-6})$$

Dans l'équation (V-5), le flux est lié à trois termes : le gradient de diffusion, l'activité chimique et le gradient de potentiel électrique, tous n'influant pas dans le même sens. L'influence de l'activité chimique (solution non idéale) reste négligeable sur le flux ionique. En conservant cette dernière hypothèse, l'équation (V-6), plus connue sous le nom de relation de Nernst-Planck, peut s'écrire pour un milieu poreux saturé:

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{Z_i F C_i}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (\text{V-7})$$

avec $J_{e,i}$, le flux effectif de l'espèce i , $D_{e,i}$ son coefficient de diffusion effectif. On remarque que si les interactions électrostatiques entre ions sont négligées (solution très diluée) le potentiel électrique interne ϕ est négligé, la première loi de Fick (relation (V-1)) est retrouvée.

2. Fixation des ions chlorures par la matrice cimentaire

Les chlorures peuvent se présenter sous différents états dans la structure interne du béton [166, 167]: les chlorures chimiquement liés et les chlorures libres.

Les phénomènes d'interactions ions-matrice entraînent la fixation d'une partie des ions chlorures ; en effet, ces derniers interagissent avec les ions de la solution interstitielle par des réactions physico-chimiques. Par conséquent, le transport ionique est fortement influencé par la fixation des ions par le matériau. Une forte interaction avec le solide ralentit la progression des ions chlorures jusqu'aux armatures [166] [168]. Ces ions peuvent se fixer de deux façons : soit se lier chimiquement avec des produits anhydres n'ayant pas réagi lors de la maturation afin de former de nouveaux composés à base de chlorures, soit se lier physiquement, en effet, ils sont adsorbés dans les pores de la paroi solide. Plusieurs études menées ont montré que les chlorures réagissent avec les constituants du ciment et que leur

fixation dépend de la teneur totale en aluminates qui sont les aluminates tricalciques (C_3A) et les alumino-ferrites tétracalciques (C_4AF) [169], pour donner respectivement des monochloroaluminates de calcium hydratés (ou sel de Friedel $C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et des monochloroferrites de calcium hydratés $C_3F.CaCl_2.10H_2O$.

3. Résistance des mortiers résineux et hydrauliques à la diffusion des ions chlorures

Pour comprendre davantage le comportement du béton soumis à divers types d'agressions selon l'environnement où il est employé, il est primordial de bien connaître les principales caractéristiques de la microstructure du béton pouvant influencer sa durabilité, en particulier, sa résistance à la pénétration des ions chlorures. Le béton est un matériau composite caractérisé par une microstructure poreuse avec des pores de différentes tailles. Cette structure poreuse et la distribution des pores au sein du béton jouent un rôle très important sur la résistance mécanique, sur les phénomènes de transport qui gouvernent la durabilité et notamment la diffusion des ions chlorures. Les propriétés de transfert des mortiers résineux et hydrauliques ont été appréhendées à travers des mesures de porosité totale, de distribution de la taille des pores et de résistivité électrique. Cette étude est essentielle pour appréhender la durabilité des mortiers de résine pour leur éventuelle utilisation dans la réparation.

3. 1 Détermination du coefficient de diffusion des ions chlorures des mortiers résineux et hydrauliques

Afin d'étudier la durabilité des mortiers de résine à la diffusion des ions chlorures nous avons réalisé un essai de migration en régime transitoire (Non Steady State Migration). Cet essai, développé par Tang et Nilsson [170], présente l'avantage de fournir un résultat au bout de 24 heures ; il permet de calculer le coefficient de diffusion apparent D_{nssm} . Tang et al. [170] se sont basés sur la relation de Nernst-Planck.

$$J_i = -D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial x} + \frac{Z_i F C_i}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (\text{V-6})$$

Nous considérons que les réactions chimiques et les chlorures fixé sont négligés, ce qui se justifie en partie par le fait que le champ électrique rend la vitesse de transport des chlorures très rapide et atténue donc grandement l'influence de ces réactions. Il n'y a donc plus d'évolution de la microstructure et, par conséquent, la porosité reste constante dans le temps.

De plus, nous émettons l'hypothèse que le champ électrique appliqué est suffisamment fort pour que l'activité chimique et le couplage électrochimique entre les différents ions soient négligés. Cette dernière simplification nous permet de prendre en compte une variation linéaire du potentiel électrique de telle sorte que son gradient soit constant :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta \phi_{ext}}{L} = \frac{U}{L} = -E_{ext} = cste \quad (\text{V-8})$$

avec U est la tension appliquée à l'échantillon (V), L l'épaisseur de l'échantillon (m) et E_{ext} le champ électrique local correspondant (V/m). L'équation de bilan (V-6) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{nssm} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{Z_i F E_{ext}}{RT} \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (\text{V-9})$$

Une première façon simple de résoudre l'équation (V-9) consiste à négliger le flux diffusif. L'équation (V-9) s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{nssm} \left[\frac{F E_{ext}}{RT} \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (\text{V-10})$$

La solution de l'équation (V-10) qui est utilisée dans la norme NT Build 492 pour évaluer en migration le coefficient de diffusion apparent en régime transitoire est alors la suivante :

$$D_{nssm} (10^{-12} m^2 / s) = \frac{0,0239(273+T)L}{(U-2)t} \left(X_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273+T)LX_d}{U-2}} \right) \quad (\text{V-11})$$

où U la valeur absolue de la tension appliquée, $T(^{\circ}C)$ la valeur moyenne des températures initiale et finale de la solution anolyte, $L(mm)$ l'épaisseur de l'échantillon, $X_d(mm)$ la valeur moyenne des profondeurs de pénétration et $t(h)$ la durée de l'essai.

L'évolution du coefficient de diffusion apparent D_{nssm} a été étudiée en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et de la teneur en octanoate de méthyle. La Figure V. 1 montre que l'augmentation du pourcentage du liant fait diminuer significativement la profondeur de diffusion des ions Cl^- dans l'échantillon. Ceci se traduit par une diminution nette du coefficient de diffusion des ions chlorures. Par ailleurs, il est à noter que l'ajout de l'octanoate de méthyle dans la composition des mortiers permet d'améliorer leur résistance à la diffusion des ions Cl^- . Toutefois, il est à noter que cette diminution est peu significative pour les mortiers destinés à la réparation ($m_p = 20\%$). Nous remarquons également que la substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé, pour le mortier de réparation altère la durabilité vis à vis de la diffusion des ions chlorures. En effet, la valeur du coefficient de diffusion apparent augmente et passe de $0,14 \times 10^{-12} m^2 / s$ à $0,75 \times 10^{-12} m^2 / s$.

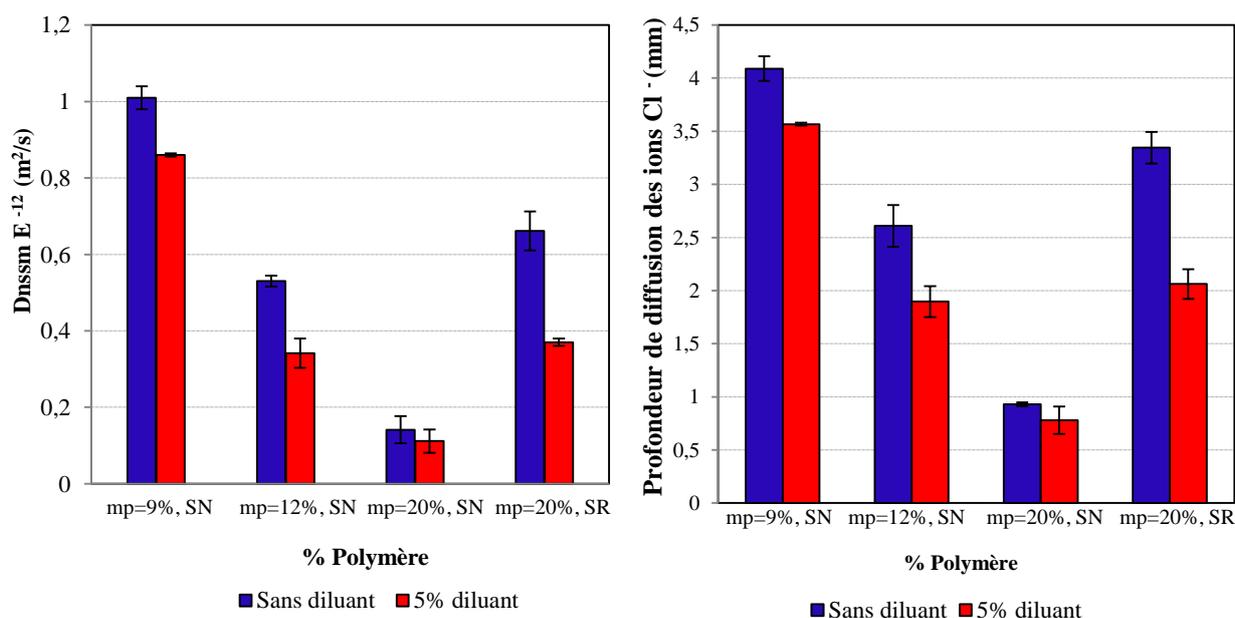


Figure V. 1 : Evolution du coefficient de diffusion et de la profondeur de diffusion des ions chlorures en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et de la contenance en diluant

La durabilité vis-à-vis de la diffusion des ions chlorures des mortiers de résine a été comparée à celle des mortiers hydrauliques. Nous notons (Figure V. 2) que les coefficients de diffusion apparents D_{nssm} des mortiers résineux sont nettement plus faibles que ceux des mortiers cimentaires. Le mortier hydraulique normalisé (MHN) est caractérisé par un

coefficient égal à $10,66 \times 10^{-12} m^2 / s$. Cette valeur se trouve augmentée quand le sable normalisé est substitué par le recyclé (MHR) pour atteindre la valeur de $19 \times 10^{-12} m^2 / s$. Cette meilleure résistance à la diffusion des ions chlorures est expliquée par la faible porosité des mortiers de liant résineux d'une part et la non présence de produits anhydres et par conséquent l'inexistence d'interactions ions-matrice.

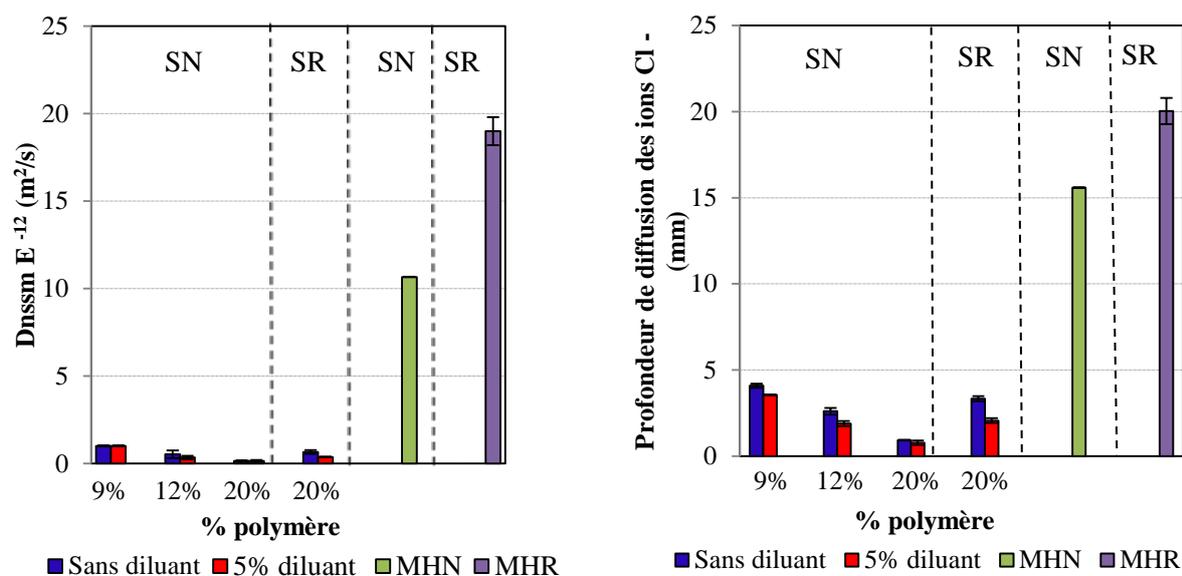


Figure V. 2 : Evolution du coefficient de diffusion et de la profondeur de diffusion des ions chlorures en fonction du pourcentage de polymère, du type de sable et de la contenance en diluant

3. 2 Relation structure poreuse/diffusion des ions chlorures

3. 2. 1 Porosité accessible à l'eau

La Figure V. 3 présente l'évolution du D_{nssm} en fonction de la porosité totale accessible à l'eau. Il faut noter que plus la porosité est élevée, plus la capacité des ions chlorures à diffuser dans le mortier est importante. Cette tendance est observée indépendamment de la composition du mortier tant que la nature physico-chimique du liant est la même (sans ou avec diluant pour le liant époxyde). Différentes études réalisées sur des mortiers modifiés aux polymères ont montré que la diffusion des ions chlorures est dépendante de la structure poreuse. L'évolution de la diffusion des ions Cl^- a été étudiée en fonction du rapport polymère/ciment (P/C). Aggarwal [87] a affirmé que l'ajout d'un polymère acrylique à la composition de la pâte cimentaire, avec un rapport P/C égal à 20%, réduit de 40% la

profondeur de diffusion des ions chlorures. Saija [82] a révélé que la durabilité aux ions Cl^- s'améliore en augmentant le rapport P/C pour les mortiers modifiés au polymère acrylique. Benosman [83] a étudié l'effet de la substitution du ciment par le polyéthylène téréphtalate (PET), à différents pourcentages, sur la diffusion des ions chlorures. Il a montré que les profondeurs de pénétration des ions Cl^- dans les mortiers modifiés aux polymères sont plus faibles que celles des mortiers non modifiés. La diffusion de ces ions est inhibée par l'incorporation du PET. Ce polymère densifie la matrice cimentaire qui devient moins poreuse une fois durci. Gao [84] a étudié l'influence du rapport P/C et de la fumée de silice sur le coefficient effectif de diffusion des ions chlorures. Le polymère utilisé est le polyacrylique ester (PAE). Les résultats révèlent que ce coefficient diminue lorsque le rapport P/C et la quantité de fumée de silice augmentent. Yang [73] a obtenu le même résultat avec le styrène-butadiène ; en effet, il a montré que pour un rapport P/C supérieure ou égale à 10%, la microstructure du mortier modifié devient plus dense ainsi que la porosité et la taille des pores sont réduites.

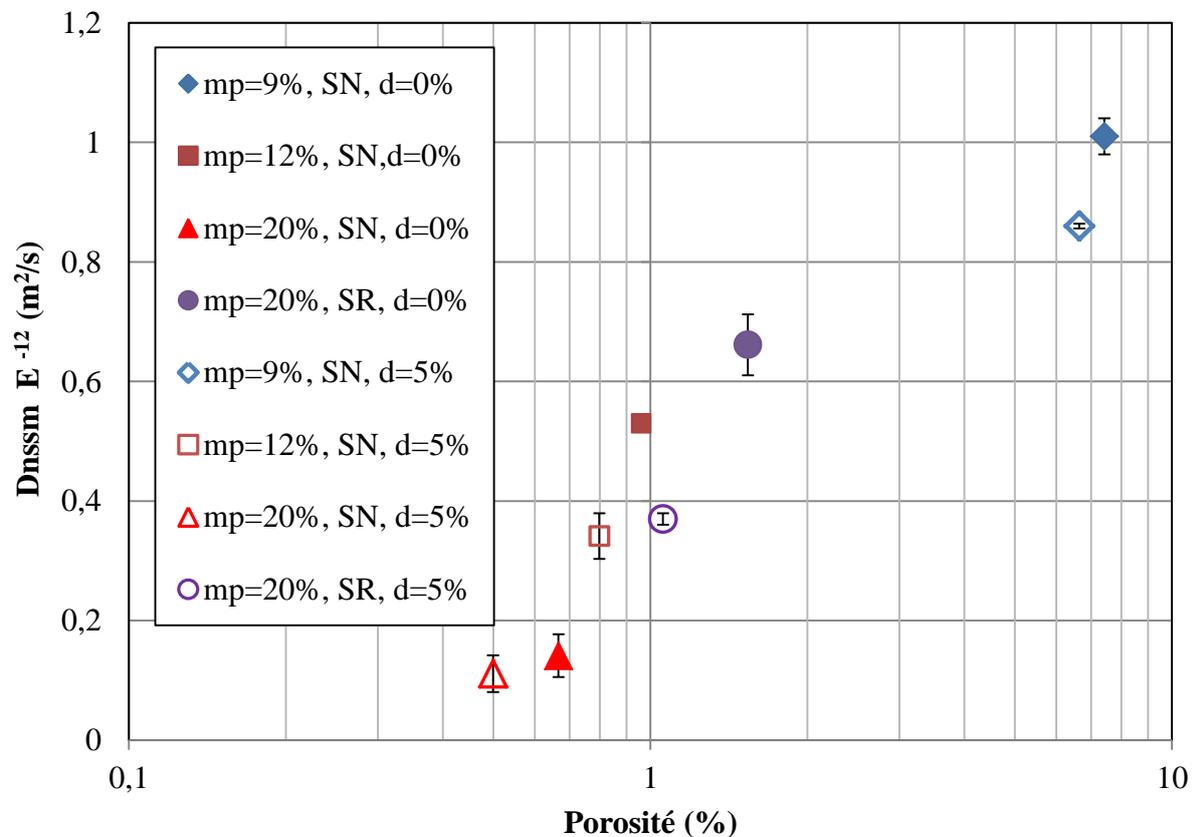


Figure V. 3 : Evolution du coefficient de diffusion des ions chlorures en fonction de la porosité

3. 2. 2 Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

La mesure de la porosité accessible à l'eau ne fournit pas d'informations sur la taille des pores. Les observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées pour étudier la structure poreuse des mortiers étudiés. L'imagerie par électrons rétrodiffusés permet de distinguer les différentes phases existantes dans le mortier. Les zones claires correspondent aux atomes lourds et les zones sombres à des atomes plus légers.

Dans la Figure V. 4 (mortiers MHN et MHR), la pâte de ciment est caractérisée par un gris clair, les grains de sable sont en gris foncé et les pores apparaissent en noir.

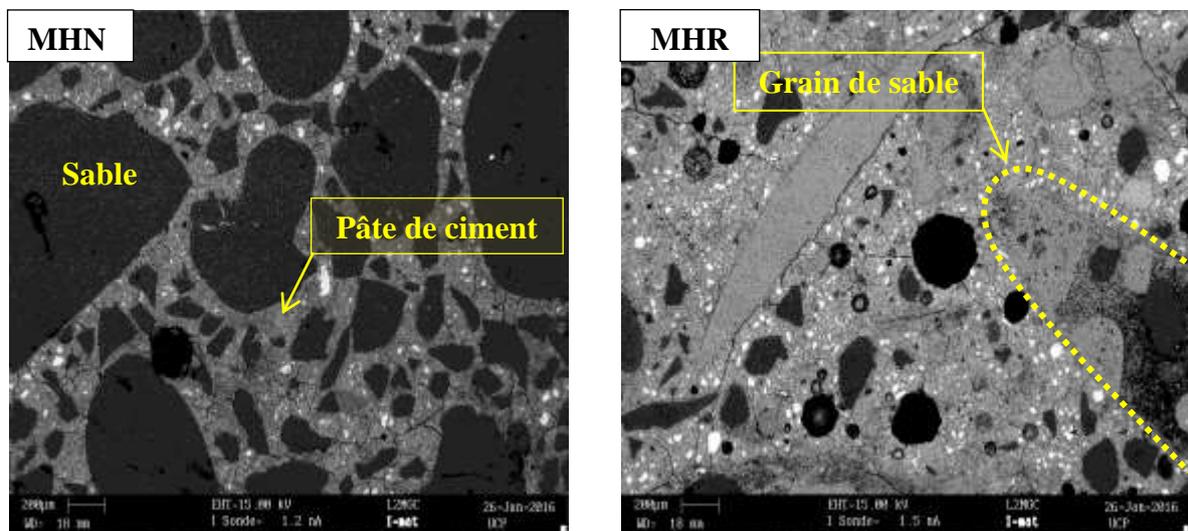


Figure V. 4 : Images MEB de fractures fraîches de mortier hydraulique normalisé (MHN) et mortier hydraulique à sable recyclé (MHR)

Dans la Figure V. 5, le sable est représenté par la couleur la plus claire, le liant polymérique apparaît en gris foncé (le système époxy-amine contient des charges en silice et en calcite), la couleur noire représente les pores du mortier (les pores sont remplis par la résine d'imprégnation).

Les images MEB montrent que les mortiers fabriqués avec 9% de polymère possèdent une porosité beaucoup plus importante que les autres mortiers (Figure V. 5). Lorsque le pourcentage du liant augmente le mortier résineux devient plus dense et sa porosité diminue.

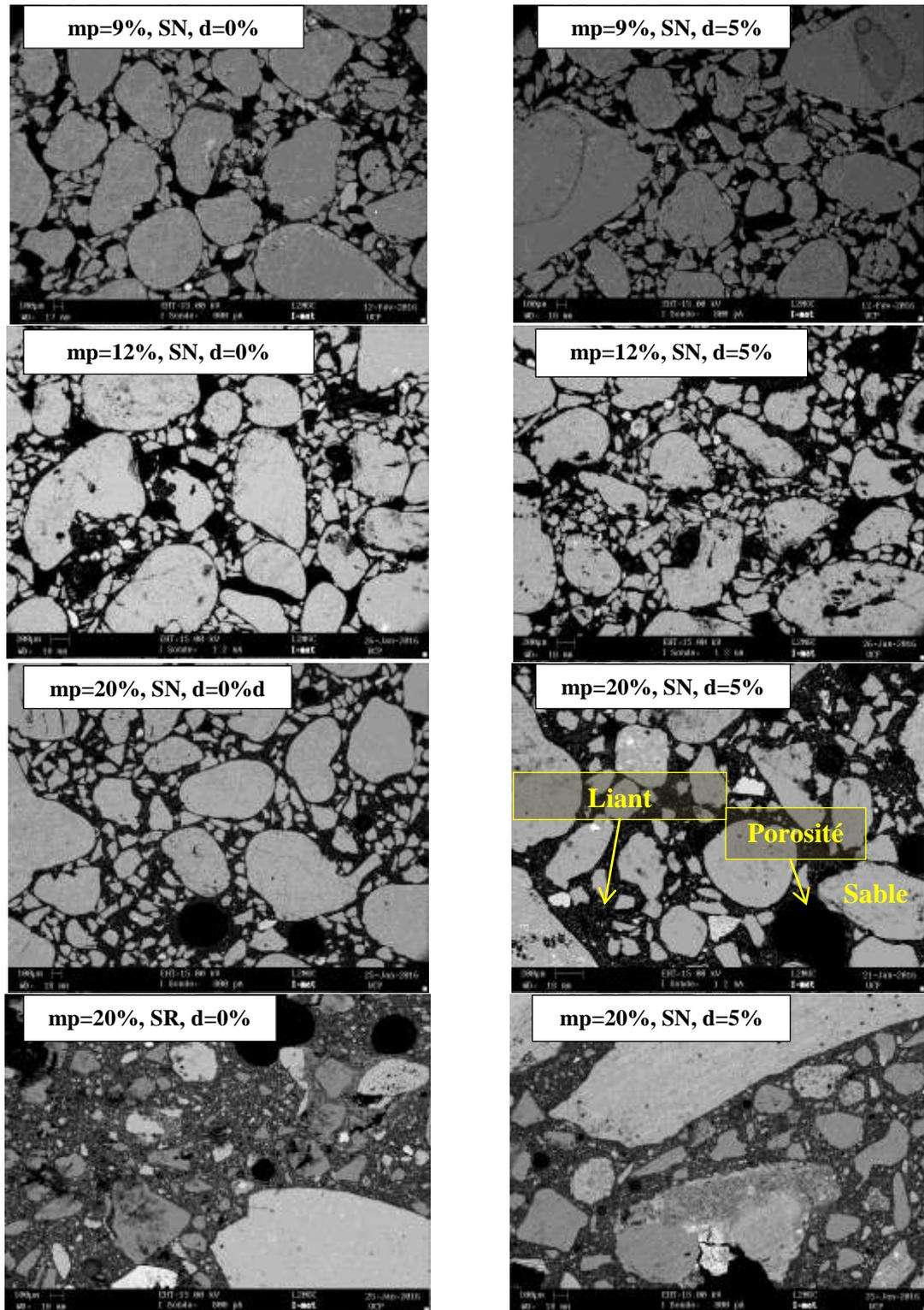


Figure V. 5 : Images MEB des mortiers de résine étudiés

Un logiciel de traitement d'image a permis d'accéder à la distribution porale. Pour chaque type de mortier nous avons analysé 9 images (3 échantillons par type de mortier et 3 images

par échantillon) ayant chacune une surface de $0,15 \text{ cm}^2$. Les résultats présentés dans les Figures V. 6, V. 7, V. 8, V. 9 et V. 10 permettent de dégager les remarques suivantes :

- La taille des pores les plus distribués des mortiers résineux varie entre 100 et 400 μm pour les mortiers destinés à la préfabrication ($m_p=9\%$ et $m_p=12\%$) alors qu'elle est plus faible et se situe entre 50 et 200 μm pour les mortiers résineux de réparation ($m_p=20\%$). Ces derniers sont caractérisés par un coefficient apparent de diffusion des ions chlorures plus faible.
- L'addition de 5% d'octanoate de méthyle, dans la composition des mortiers de résine, conduit à un décalage de la distribution porale vers les petits pores. De même on observe un resserrement de la distribution porale qui est étalée pour les mortiers sans diluant
- Les mortiers de résine ($m_p = 20\%$) fabriqués avec du sable recyclé possèdent des pores de plus grand diamètre que les mortiers à sable normalisé.
- Les mortiers hydrauliques sont caractérisés par des pores dont les diamètres varient entre 10 et 300 μm : ils sont caractérisés par une structure poreuse plus fine que celle des mortiers résineux, néanmoins, leur porosité totale accessible à l'eau est beaucoup plus importante.
- La substitution du sable normalisé par le sable recyclé conduit à l'augmentation de la taille des pores des mortiers hydrauliques.

Ces observations nous conduisent à penser que la porosité totale joue un rôle plus prépondérant sur coefficient apparent de diffusion des ions chlorures que la taille des pores pour les mortiers étudiés.

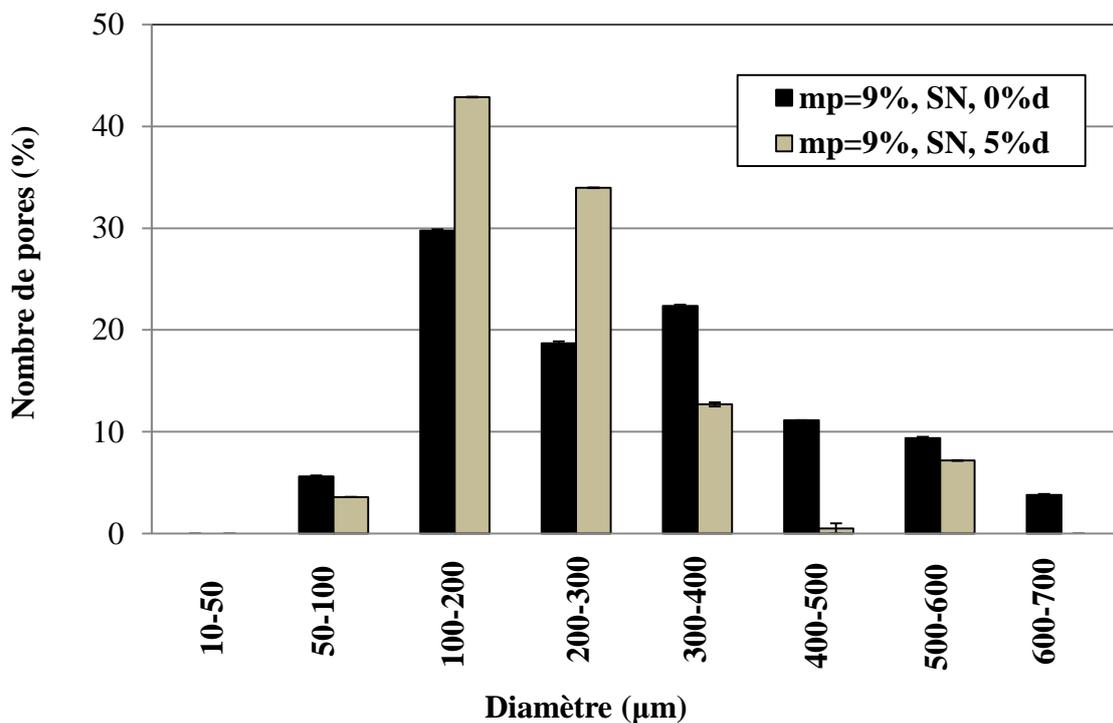


Figure V. 6 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=9%, SN sans et avec 5% d'octanoate de méthyle

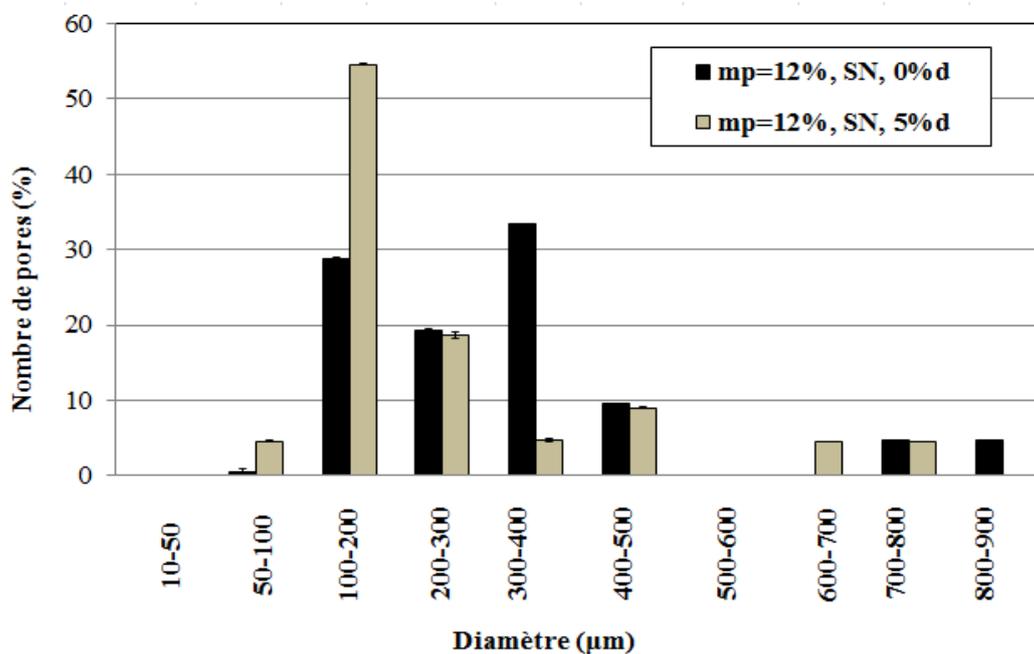


Figure V. 7 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=12%, SN sans et avec 5% d'octanoate de méthyle

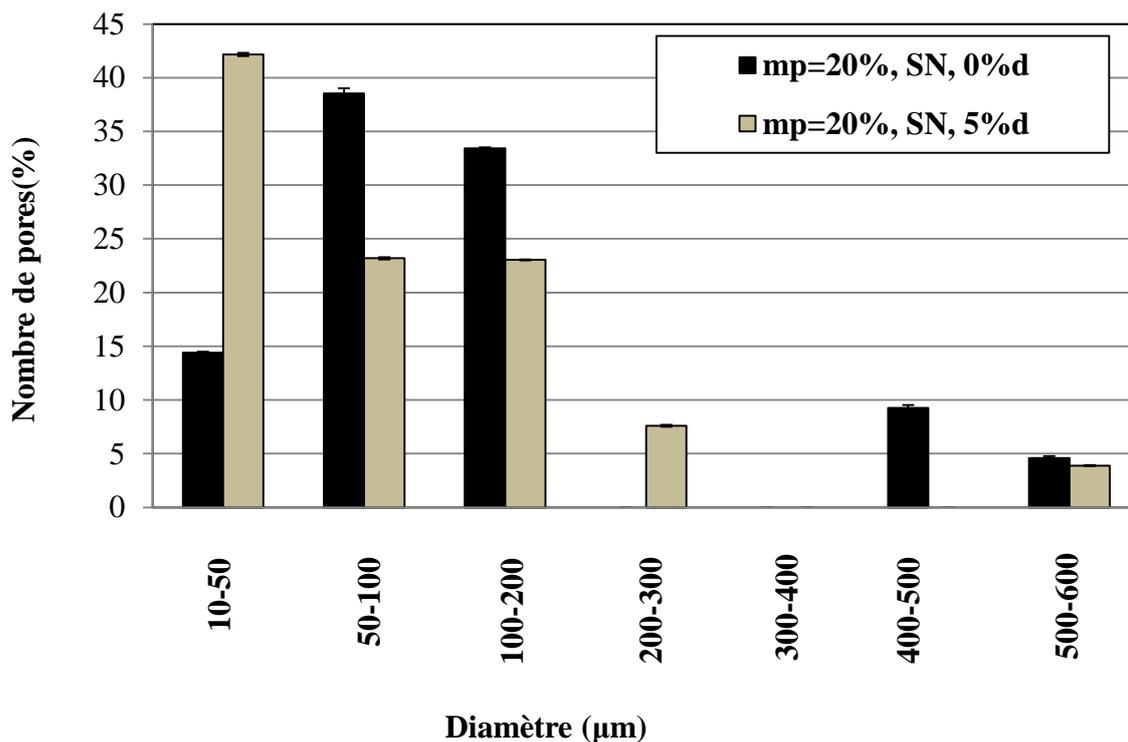


Figure V. 8 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=20%, SN sans et avec 5% d'octanoate de méthyle

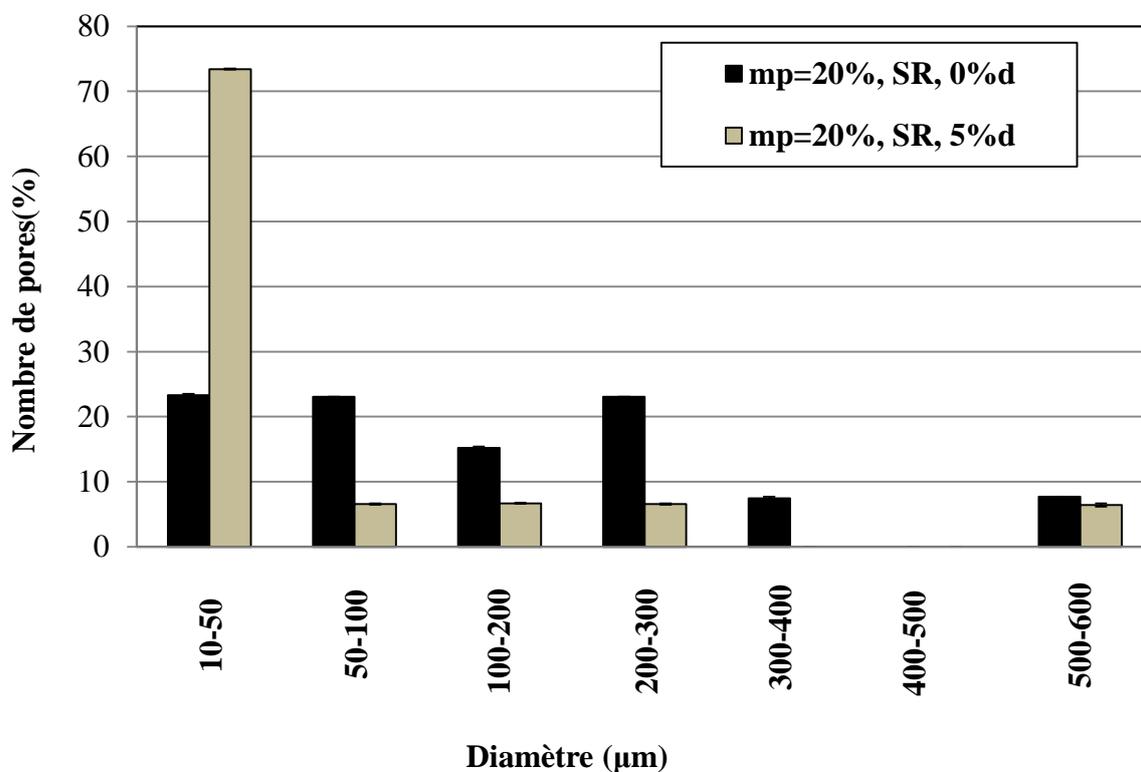


Figure V. 9 : Distribution des tailles des pores du mortier mp=20%, SR sans et avec 5% d'octanoate de méthyle

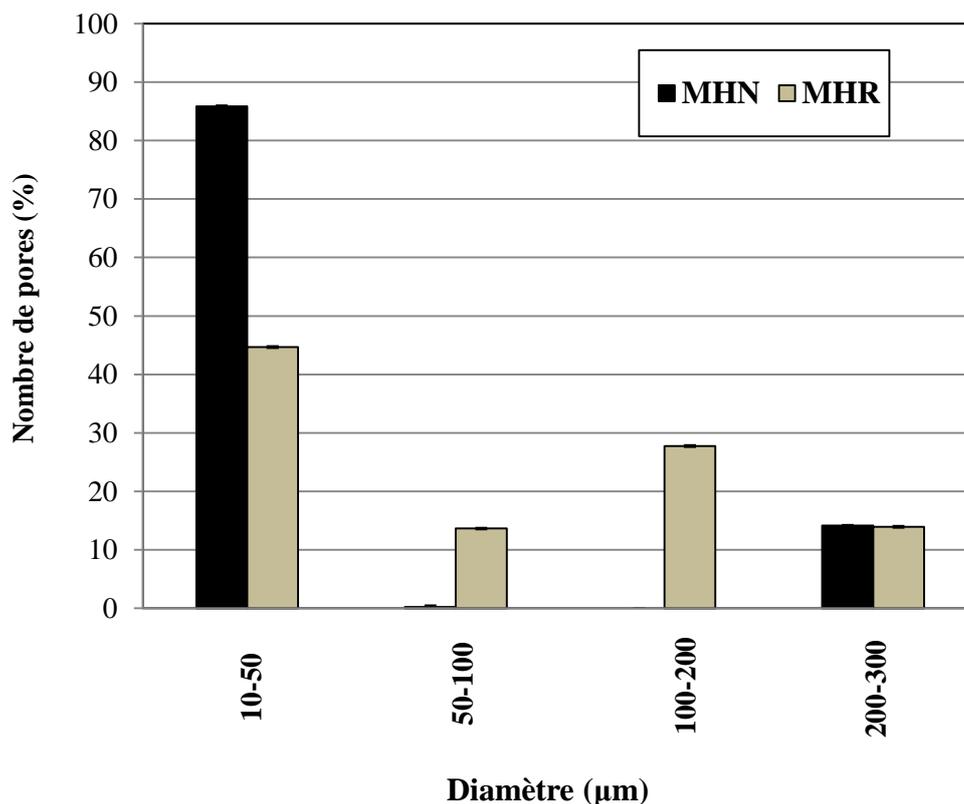


Figure V. 10 : Distribution des tailles des pores des mortiers hydrauliques normalisé et recyclé

3. 2. 3 Résistivité électrique

Le courant électrique résulte du déplacement des ions contenus dans le liquide interstitiel des pores. Ce déplacement, des particules chargées électriquement, dépend donc en grande partie des propriétés de la microstructure du matériau, telles que la distribution de taille des pores et la connectivité entre les pores. La résistivité peut être exploitée pour estimer les propriétés de transfert et donc la résistance des matériaux à se laisser pénétrer par des fluides corrosifs. Plusieurs études relatives à la résistivité électrique, la conductivité, la perméabilité et la résistance des bétons à la pénétration des ions chlorures ont été effectués [171-174]. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent qu'il existe une corrélation entre la résistivité électrique et la perméabilité principal indicateur de durabilité des bétons. Plus la résistivité du béton est élevée plus sa perméabilité est faible [175]. D'autres travaux [171] [176, 177] ont montré que la résistivité du béton est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion des ions chlorures.

L'idée principale derrière la plupart des techniques de mesure de la résistivité électrique est alors de quantifier les propriétés conductrices de la microstructure du matériau saturé et

donc de caractériser indirectement la connectivité du réseau poreux par des tests simples et non destructifs.

Dans notre travail, la variation de la résistivité électrique des mortiers de résine a été étudiée en fonction du pourcentage de polymère, du taux d'octanoate de méthyle ainsi que du type de sable. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des mortiers hydrauliques. Ils sont présentés dans la Figure V. 11.

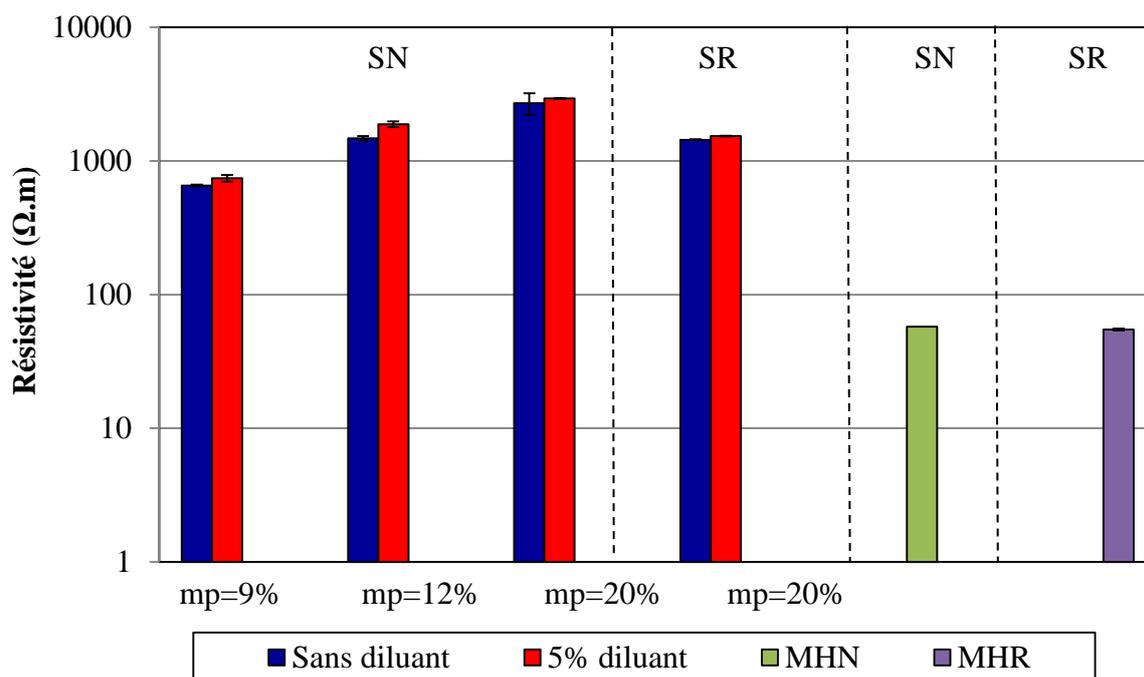


Figure V. 11 : Evolution de la résistivité électrique en fonction du pourcentage de polymère, du taux d'octanoate de méthyle et du type de sable

Ces résultats montrent que l'augmentation du pourcentage de polymère conduit à une plus grande résistivité électrique révélatrice d'une plus faible inter-connectivité entre les pores responsable d'une plus faible diffusion des ions chlorures comme observée (paragraphe 3.1). La résistivité passe de 656,37 Ω.m pour $m_p=9\%$ à 2933,77 Ω.m pour $m_p=20\%$. Par contre, la substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé, pour le mortier de réparation ($m_p=20\%$) est responsable de la baisse de la résistivité électrique qui devient égale à 1441,55 Ω.m. Cependant, l'ocatanoate de méthyle n'améliore pas d'une façon significative cette caractéristique.

Nous remarquons que les valeurs de résistivité des mortiers de résine sont remarquablement supérieures à celles des mortiers hydrauliques normalisés (MHN) et recyclés (MHR) qui sont respectivement égales à 57,6 et 54,74 $\Omega.m$. De ce fait la connectivité entre les pores des mortiers résineux est plus faible que celles des mortiers hydrauliques expliquant leur plus grande résistance à la pénétration par les ions chlorures.

La Figure V. 12 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction du coefficient de diffusion des ions chlorures pour les mortiers résineux à SN. Nous pouvons observer qu'il existe une relation linéaire décroissante entre les deux propriétés.

La corrélation entre le transport des ions chlorures et la résistivité électrique est théoriquement soutenue et expérimentalement démontrée pour le béton hydraulique depuis les années 90 [171, 172]. Nous confirmons cette tendance pour les mortiers de résine bien que les phénomènes mis en jeu sont différents. La résistivité varie linéairement avec l'inverse du coefficient de diffusion des ions chlorures selon la relation suivante :

$$\rho = 271 \frac{1}{D_{nssm}} + 693,5.$$

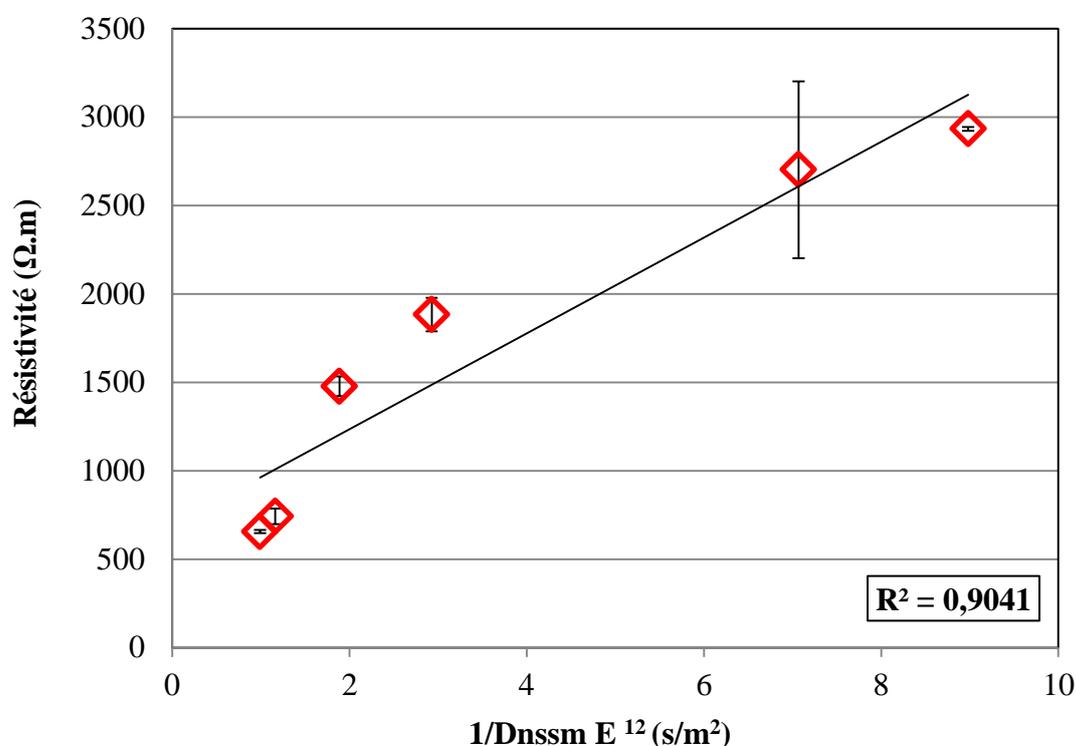


Figure V. 12 : La corrélation entre la résistivité électrique et l'inverse du coefficient de diffusion des ions chlorures dans les mortiers résineux

4. Adhérence mortier résineux/mortier hydraulique

D'après les études d'ouvrabilité, des résistances mécaniques et de durabilité, le mortier de résine mp = 20%, SN, 5% d s'avère être la formulation optimale et la mieux adaptée pour la réparation. Ceci nous a conduits à sélectionner cette formulation pour tester son adhérence à un support constitué d'un mortier hydraulique normalisé. Et comme l'interface est conditionnée par les propriétés de chacun des deux milieux qui la séparent, l'adhérence a été testée pour différents états de surface (surface lisse saturée, surface lisse sèche, surface rugueuse saturée et surface rugueuse sèche). L'élaboration des éprouvettes a été précédemment décrite dans le paragraphe 3. 3 du chapitre II. Les essais ont été réalisés après une cure de 28 jours à 30 °C et 48%RH (conditions de conservation du mortier résineux).

Suivant la zone de rupture dans l'éprouvette bicomposée, trois types de rupture sont possibles:

- Les ruptures adhésives: ce type de rupture a lieu à l'interface entre le mortier et le support. Il prouve qu'il y a une absence d'adhérence entre le mortier de réparation et le support.
- Les ruptures cohésives: ces ruptures n'ont pas lieu à l'interface entre les deux parties ; Il existe deux types :
 - ✓ ruptures cohésives dans le mortier support.
 - ✓ ruptures cohésives dans le mortier de réparation.

L'obtention d'une rupture cohésive par rapport à une rupture adhésive caractérise une bonne adhésion entre les deux parties du système bicomposé et montre que la partie la plus fragile du système ne se situe pas à l'interface. Idéalement, une bonne adhérence est définie par une contrainte d'adhérence élevée, au moins égale à la résistance en flexion 3 points du support.

La Figure V. 13 donne l'évolution de l'adhérence du mortier de réparation au support en fonction de l'état de surface. Sur cette même figure est indiquée la valeur de la résistance à la flexion 3 points du mortier hydraulique normalisé (support) après une cure de 28 jours dans l'eau.

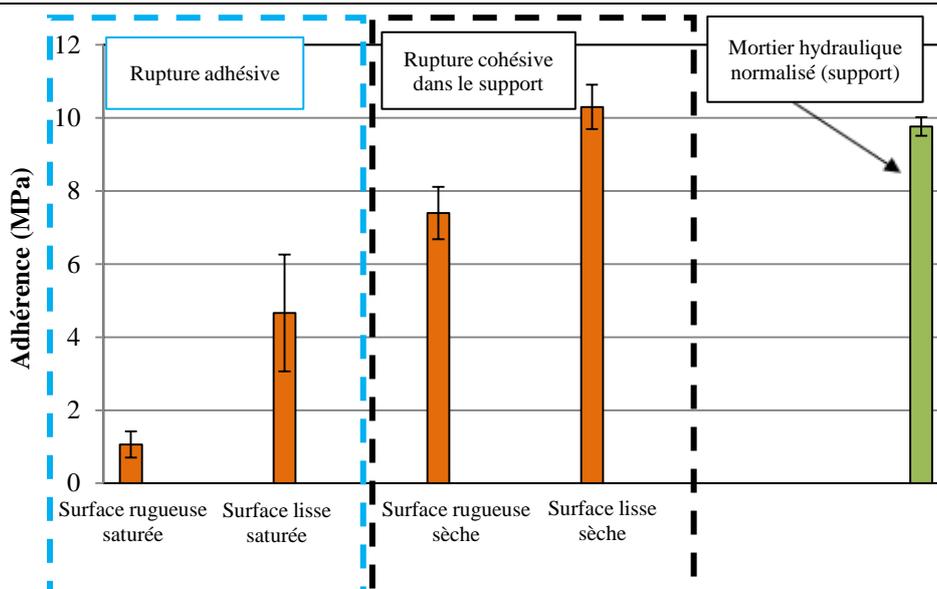


Figure V. 13 : Adhèrence du mortier de réparation au mortier support et modes de rupture en fonction de l'état de surface

Nous remarquons que l'état de surface du support a beaucoup d'influence sur l'adhèrence du mortier de réparation. Pour les surfaces saturées en eau, la rupture a lieu à l'interface (rupture adhésive) traduisant un manque total d'adhèrence entre le mortier de réparation et le support. Par contre, les éprouvettes bicomposées possédant une interface sèche représentent une rupture cohésive ce qui dénote une bonne adhèrence. La Figure V. 14 illustre les deux types de ruptures obtenues.

L'adhèrence peut être expliquée par la théorie du mouillage, selon cette théorie [178], l'adhèrence se produit lorsque le polymère liquide mouille suffisamment et rapidement la surface du support. Dans le cas d'une interface solide/liquide, la mouillabilité permet d'expliquer la facilité avec laquelle le liquide va s'étaler en fonction des énergies de surface. Le mouillage des milieux poreux est fonction d'une composante supplémentaire qui est l'imbibition grâce au phénomène de capillarité. Pour que la pénétration de la résine soit optimale, les pores du mortier doivent être vides, en particulier d'eau. Le support peut être humide mais ne doit pas être saturé en eau ; en effet, s'il est saturé, le phénomène de capillarité n'existe pas. Pour pénétrer, la résine devra évacuer une partie de l'eau ; la seule possibilité est alors que la mouillabilité de la résine soit supérieure à celle de l'eau. Sasse et Fiebrich [179] ont montré que la pénétration de la résine dans le béton est quasiment parfaite sur substrat sec alors que des délaminages et des fissures sont visibles sur substrat humide.

L'adhérence peut être également une adhérence mécanique [180]. L'idée est que l'adhésif liquide pénètre dans les pores de la phase solide, l'adhérence étant assurée après réticulation, par l'effet d'interpénétration mécanique. Les pores et aspérités représentent un terrain où l'adhésif peut s'accrocher par simples effets géométriques. D'où la rugosité de la surface du support est un facteur favorable à une bonne adhérence puisqu'elle permet d'augmenter l'aire de contact et le nombre de sites de réaction. Cependant, une rugosité trop importante peut avoir pour conséquence un mauvais mouillage du substrat. En effet, la rugosité a un effet sur l'angle de contact et par conséquent sur la mouillabilité. Prin [181] affirme d'ailleurs que l'absorption d'un liquide par mouillage de la surface solide est d'autant meilleure que la rugosité de cette surface est faible. Ce phénomène explique bien le résultat trouvé dans notre étude ; en effet, la contrainte d'adhérence la plus élevée est obtenue pour les supports à surface lisse.

La meilleure adhérence est obtenue pour un état de surface lisse et sec. En tenant compte de l'écart type de la mesure, la valeur de cette adhérence est au moins égale à la résistance à la flexion 3 points du support (mortier hydraulique normalisé).



Rupture adhésive

(surface lisse saturée)



Rupture cohésive dans le support

(surface lisse sèche)

Figure V. 14 : Exemples des types de ruptures obtenues

5. Conclusion

Les essais de migration des ions chlorures en régime transitoire (Non Steady State Migration) ont permis de calculer le coefficient de diffusion apparent D_{nssm} . D'une part, ces essais montrent, que l'augmentation du pourcentage de polymère fait diminuer significativement

ce coefficient. D'autre part, ils révèlent que la substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé, pour le mortier fabriqué avec 20% de polymère, provoque la diminution de la durabilité à la diffusion des ions chlorures. L'ajout de l'octanoate de méthyle dans la composition des mortiers permet d'améliorer leur résistance à la diffusion des ions Cl^- . Ces essais prouvent aussi que les coefficients de diffusion apparents D_{nssm} des mortiers résineux sont considérablement beaucoup plus faibles que ceux des mortiers hydrauliques. En effet, les coefficients D_{nssm} des mortiers MHN et MHR sont respectivement 100 et 200 fois plus élevés que celui du mortier $mp = 20\%$ à SN.

Les mesures de résistivités électriques des mortiers de résine montrent que celles-ci augmentent en fonction du pourcentage de polymère. Cependant, l'ocatanoate de méthyle n'améliore pas d'une façon significative cette caractéristique. La résistivité est corrélée au coefficient de diffusion des ions chlorures des mortiers résineux à sable normalisé ; en effet, nous avons obtenu une relation linéaire décroissante entre ces deux grandeurs.

Des tests d'adhérence du mortier $mp = 20\%$ à SN et $d = 5\%$, le plus adapté à la réparation, à un support, constitué d'un mortier hydraulique normalisé, ont été effectués en fonction de l'état de surface. Il a été démontré que la surface lisse et sèche du support présente une adhérence cohésive dans le mortier support. Ce type de surface permet d'avoir l'adhérence la plus élevée qui est approximativement égale à la résistance à la flexion 3 points du support.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail porte sur l'amélioration de l'ouvrabilité des mortiers de résine époxy par ajout de diluant à leur composition sans pour autant altérer leurs résistances mécaniques et leur durabilité aux ions chlorures. Une optimisation de leurs formulations selon le type de sable utilisé a été réalisée. Le polymère choisi, jouant le rôle de liant, est une résine époxyde à base de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) réticulée par un durcisseur à base d'amine aliphatique. Le squelette granulaire est constitué soit d'un sable normalisé soit d'un sable recyclé de classe granulométrique 0/5.

Dans une première étape, une analyse du système époxy-amine (liant) par spectroscopie infrarouge en mode ATR a permis de confirmer la présence des constituants cités par le fabricant (Bostik). En effet, la formule chimique de chacun des composants du système époxy-amine est tenue secrète pour des raisons de confidentialité ; seulement quelques informations ont été dévoilées sur leur composition. Les mesures rhéologiques dynamiques, effectuées durant la réaction de réticulation du système époxy-amine, ont révélé que le point de gel est obtenu au bout de 5h. Le suivi de cette réaction par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que la fin de réticulation est atteinte après 18 heures. L'étude cinétique a mis en évidence le caractère auto-catalytique de la réaction de réticulation.

Afin de choisir la formulation adéquate des mortiers fabriqués avec du sable normalisé et du sable recyclé, une étude de l'évolution de l'ouvrabilité en fonction du pourcentage de polymère (m_p) et du type de sable a été réalisée. Au terme de cette étude, nous avons sélectionné pour les mortiers fabriqués avec du sable normalisé les pourcentages massiques de polymère 9%, 12% et 20% ; alors que pour les mortiers fabriqués avec du sable recyclé le pourcentage de polymère retenu est de 20%. La formulation du mortier hydraulique recyclé a été établie de sorte que son ouvrabilité soit égale à celle du mortier normalisé. A 28 jours, la résistance à la compression passe de 63 MPa pour $m_p = 9\%$ à 112 MPa pour $m_p = 20\%$. Ces résistances sont comparables à celles des BHP et BUHP. La résistance à la compression des mortiers résineux se trouve diminuée par la substitution du sable normalisé par le sable recyclé pour $m_p = 20\%$ pour atteindre la valeur de 103 MPa, valeur qui reste malgré relativement élevée.

Une étude comparative des résistances mécaniques des mortiers résineux et des mortiers hydrauliques a été établie. Cette étude montre que les résistances mécaniques correspondant aux mortiers hydrauliques sont nettement beaucoup plus faibles que celles des mortiers de résine quelle que soit la composition (normalisé ou recyclé). En compression, le mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec SN présente une résistance 2 fois plus élevée que celle de MHN. Ce rapport reste sensiblement le même en comparant la résistance du mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec SR à celle du MHR.

La mesure de la porosité accessible à l'eau a été réalisée à une échéance de 28 jours. Les résultats obtenus révèlent que lorsque le pourcentage de polymère augmente la porosité diminue : Pour les mortiers résineux formulés avec SN, la porosité totale est de 7,4% pour $m_p = 9\%$ et est négligeable pour $m_p = 20\%$ (égale 0,7%).

Dans une deuxième étape, l'objectif était de choisir le diluant optimal qui permettrait d'améliorer l'ouvrabilité des mortiers de résine époxyde. Pour ce faire, une série de diluants a été sélectionnée en vue d'étudier leur aptitude à réduire la viscosité de la matrice polymérique sans modifier de manière significative son point de gel. Des mesures rhéologiques ont été réalisées sur les différents systèmes époxy-amine additionnés de 5 wt.% de diluant. Les résultats obtenus attestent que l'ajout de ces diluants permet de diminuer la viscosité et provoque également une réduction du temps de gel. Cette étude nous a conduits à choisir l'octanoate de méthyle comme diluant optimal pouvant améliorer l'ouvrabilité des mortiers de résine époxy tout en étant respectueux de l'environnement. Après sélection, ce diluant a été introduit à différents pourcentages massiques (2 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.% et 9 wt.%); les mesures rhéologiques ont montré que son addition réduit le point de gel du système époxy-amine indépendamment du pourcentage ajouté. Cependant, la viscosité du mélange diminue avec l'augmentation du taux de diluant jusqu'à la valeur de 7% en masse. Une étude thermique par DSC des systèmes époxy-amine, différant par le pourcentage d'ajout, a montré que la fin de réticulation, à 30 °C, est atteinte après 18 heures. La mesure du taux de réticulation a révélé que la réaction a conservé son mécanisme auto-catalytique pour les différents mélanges.

A l'état durci, il a été prouvé, par des mesures de DMA, que l'addition d'octanoate de méthyle réduit la densité de réticulation du système époxy-amine. On a également observé

une régression progressive de la résistance à la traction avec l'augmentation du taux d'ajout de ce diluant. A partir de l'addition de 7% en masse d'octanoate de méthyle, une transition d'un comportement élastique fragile à un comportement ductile apparaît.

Suite à l'étude de l'influence de l'octanoate de méthyle sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la matrice polymérique, il a été introduit à la composition des mortiers de résine à différents taux massiques par rapport à la masse totale du liant. Ce diluant a permis d'améliorer leur mise en œuvre : l'ouvrabilité de ces mortiers à l'état frais est d'autant plus importante que le pourcentage d'octanoate de méthyle augmente.

A l'état durci, les résistances mécaniques des mortiers résineux enregistrent une baisse lors de l'ajout de ce diluant. A 7 jours, la résistance à la flexion du mortier élaboré avec $m_p = 20\%$ et du sable normalisé passe de 31 MPa à 25 MPa avec l'addition d'octanoate de méthyle à un taux $d = 5\%$, soit une perte de 20%. Cette diminution atteint 35% pour $d = 9\%$. La diminution des résistances mécaniques est également accompagnée par l'apparition d'un comportement ductile. Cependant, les résistances mécaniques de ces mortiers demeurent nettement plus élevées que celles des mortiers hydrauliques à sable normalisé et à sable recyclé. Finalement, l'ajout de 5% d'octanoate de méthyle dans la formulation des mortiers de résine a été retenu comme un taux optimal d'utilisation. Ainsi, les mortiers de résine formulés avec 5% de diluant ont été sélectionnés pour la suite.

Dans une troisième étape, les indicateurs de durabilité tels que le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures, la porosité et la résistivité, des mortiers de résine et des mortiers hydrauliques, ont été étudiés à une échéance de 28 jours.

Les essais de migration des ions chlorures en régime transitoire (Non Steady State Migration) permettent de calculer le coefficient de diffusion apparent D_{nssm} . Les résultats obtenus indiquent d'une part, que l'augmentation du pourcentage de polymère fait diminuer significativement la profondeur de diffusion des ions Cl^- dans l'échantillon et d'autre part, que la substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé, pour le mortier $m_p = 20\%$, conduit à la diminution de la résistance à la diffusion des ions chlorures. Cependant, l'ajout de l'octanoate de méthyle dans la composition des mortiers de résine, n'a pas d'influence significative sur la migration de ces ions. Ces essais prouvent aussi que les coefficients de diffusion apparents D_{nssm} des mortiers résineux sont considérablement beaucoup plus faibles que ceux des mortiers hydrauliques. En effet, les coefficients D_{nssm} des mortiers MHN et MHR sont respectivement 100 et 200 fois plus élevés que

celui du mortier $m_p = 20\%$ fabriqué avec du sable normalisé. Cette meilleure résistance à la diffusion des ions chlorures est expliquée par la faible porosité accessible à l'eau des mortiers de résine époxy et au contraire par la porosité élevée des mortiers hydrauliques.

La mesure de résistivité peut être utilisée pour évaluer la taille et l'étendue de l'interconnectivité des pores et donc la perméabilité. Dans ce travail, la résistivité électrique des mortiers résineux a été déterminée en fonction du pourcentage de polymère, du taux d'octanoate de méthyle ainsi que du type de sable. Il a été trouvé que l'augmentation du pourcentage de polymère conduit à une plus grande résistivité électrique. La résistivité augmente de $656,37 \Omega.m$ pour $m_p = 9\%$ à SN pour atteindre $2933,77 \Omega.m$ pour $m_p = 20\%$ à SN. Par contre, la substitution totale du sable normalisé par le sable recyclé, pour $m_p = 20\%$ engendre la diminution de la résistivité électrique qui devient égale à $1441,55 \Omega.m$. Cependant, l'ocatanoate de méthyle n'améliore pas d'une façon significative cette caractéristique. La résistivité est corrélée au coefficient de diffusion des ions chlorures des mortiers résineux à sable normalisé ; en effet, nous avons obtenu une relation linéaire décroissante entre ces deux grandeurs.

D'après les études d'ouvrabilité, des résistances mécaniques et de durabilité, le mortier $m_p = 20\%$ à SN et $d = 5\%$ s'avère être la formulation optimale et la mieux adaptée pour la réparation. Des tests d'adhérence de ce mortier à un support constitué par un mortier hydraulique normalisé, présentant différents états de surface (lisse saturée, lisse sèche, rugueuse saturée, rugueuse sèche), ont été effectués. Il a été démontré que la surface lisse et sèche du support présente une adhérence cohésive dans le support. Cet état de surface manifeste l'adhérence la plus importante qui est au moins égale à la résistance à la flexion 3 points du support.

En perspectives, ce projet de thèse peut être complété et approfondi par d'autres travaux expérimentaux. Ces travaux concernent l'étude de la diffusion des ions chlorures dans les mortiers résineux en conditions stationnaires et par immersion. Il serait également intéressant d'étudier leur durabilité aux cycles gel-dégel.

Bibliographie

- [1] A. Ehlacher, D. Gronier, P. Hamelin, M. J. Ledoux, C. Leroux, D. Lincot, J. Méhu, J. M. Michel, G. Némoz, V. Pernelet-Joly, D. Plée, D. Quénard, J. Ruchmann, J. Souvestre, J. P. Viguier, J. C. Bernier, *La chimie et l'habitat*, D. Olivier et P. Rigny M. T. Dinh-Audouin, Ed. France: EDP Sciences, 2011.
- [2] B. Redjela, R. Jauberthieb, G. Mirouzia, *Nature & Technologie. A- Sciences fondamentales et Engineering*, vol. 9, pp. 19-27, 2013.
- [3] 548.3R-95 ACI, *ACI Manual of Concrete Practice, Part-5.*, pp. 548.3R-1–548.3R-47, 2000.
- [4] P. J. M. Monteiro, P. K. Mehta, *Concrete: structure, properties and materials*. Englewood Cliffs 2nd ed: NJ: Prentice Hall, 1993.
- [5] R. Chandra, S. P. Singh, R. Bedi, *Journal of Composites*, vol. Volume 2013, Article ID 948745, 12 pages, 2013.
- [6] J. Gorninski, D. Dal Molin, C. Kazmierczak, *Cement and Concrete Research*, vol. 34 , pp. 2091-2095, 2004.
- [7] K. M. Bae, M. K. J. Seo Park S. J., *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 16, pp. 337-339, 2010.
- [8] J. Frohlich, R. Thomann, R. Mulhaupt , *Macromolecules*, vol. 36, pp. 7205-7211, 2003.
- [9] P. Musto , G. Ragosta, M. Abbate , G. Scarinzi , *Macromolecules*, vol. 41, pp. 5729-5743, 2008.
- [10] J. K. W. Sandler , J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer*, vol. 44, pp. 5893-5899, 2003.
- [11] F. El-Tantawy , K. Kamada, H. Ohnabe , *materials letters* , vol. 56, pp. 112– 126, 2002.
- [12] T. Prasse , J. Y. Cavaille, W. Bauhofer, *composite science technology*, vol. 63, pp. 1835-1841, 2003.
- [13] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K., Schultec, M. S. P. Shaffer, *Polymer*, vol. 46, pp. 877-886, 2005.
- [14] C. Soutis, *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 41, pp. 143-151, 2005.
- [15] C. Soutis, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 412, pp. 171-176, 2005.
- [16] E.C Botelho, R.A. Silvac , L.C. Pardinia, M.C. Rezendea, *Materials Research*, vol. 9, pp. 247-256, 2006.
- [17] P. Moss, M. Batchelar, *New Zealand Engineering*, vol. 30, pp. 45-52, 1975.

Bibliographie

- [18] D. Caille, J. P. Pascault, L. Tighzert, *Polymer Bulletin*, vol. 24, pp. 23-38, 1990.
- [19] R. Farhi, C. Morel, J. Chéron, INRS avec la participation du centre d'étude des m, *Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité ED 638.*, 2006.
- [20] F. Mustata , N. Tudorachi , D. Rosu, *Composite: Part B*, vol. 42, pp. 1803-1812, 2011.
- [21] P. Czub, *Macromolecular Symposia*, vol. 245-246, pp. 533-538, 2006.
- [22] H. In-Kwon, Y. Yong Soo, L. Seung-Bum, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , vol. 18 , pp. 1997–2003, 2012.
- [23] L. Shechter, J. Wynstra, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 48, pp. 86-93, 1956.
- [24] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkj, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 48, pp. 94–97, 1956.
- [25] N. B. Chapman, N. S. Isaac, R. E., Parker, *Journal of the Chemical Society*, pp. 1-6145, 1959.
- [26] I. T. Smith, *Polymer*, vol. 2, pp. 1-462, 1961.
- [27] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* : Chapman & Hall, 1993.
- [28] J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya, *Macromolecules* , vol. 25, pp. 979-985, 1992.
- [29] K. Horie, M. Hiura, H. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, vol. 8, pp. 1357-1372, 1970.
- [30] C. C. Riccard, R. J. J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 32, pp. 3445-3456, 1986.
- [31] M. R. Kamal, S. Sourour, *Society of Plastics and Engineers*, vol. 18, pp. 93–98, 1972.
- [32] M. R. Kamal, S. Sourour, M. Ryan, *SPE Technical Papers*, vol. 19, pp. 187-191, 1973.
- [33] G.O. Piloyan, I. D. Ryabchikov, O. S. Novikova, *Nature*, vol. 212, pp. 1229-1229, 1966.
- [34] J. Mijovic, C. H. Lee, *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 38, pp. 2155–2170, 1989.
- [35] V. L. Zvetkov, *Polymer*, vol. 43, pp. 1069-1080, 2002.
- [36] M. Ivankovic, L. Incarmnato, J. M. Kenny, L. Nicolais, *Journal of Applied Polymer*, vol. 90, pp. 3012-3019, 2003.
- [37] J. Y. Lee, H. K. Choi, M. J. Shim, S. W. Kim, *Thermochimica Acta*, vol. 343, pp. 111-117, 2000.
- [38] M. Naffak, M. Dumon, J. Dupuy, J.F. Gérard, *Journal of Applied Science*, vol. 96, pp. 660-672,

- 2005.
- [39] N. Rabearison, Ch. Jochum, J. C. Grandier, *Computational Materials Science*, vol. 45, pp. 715-724, 2009.
- [40] M. R. Kamal, S. Sourour, *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, pp. 59-64, 1973.
- [41] J. Fournier, G. Williams, C. Dutch, G. A. Aldridge, *Macromolecules*, vol. 29, pp. 7097-7107, 1996.
- [42] J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, C. Ramirez, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano, *Polymer Journal*, vol. 42, pp. 1669-1677, 2001.
- [43] M. Harsch, J. Karger-Kocsis, M. Holst, *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 1168-1178, 2007.
- [44] F. X. Perrin, H. T. M. Nguyen, Vernet J. L., *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 5107-5120, 2007.
- [45] B. Van Mele, G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, *Journal of reinforced plastic and composites*, vol. 18, pp. 885-894, 1999.
- [46] C. S. Chen, G. W. Poehlein, *Polymer Engineering Science*, vol. 27, pp. 788-795, 1987.
- [47] H. Xie, B. Liu, Q. Sun, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, pp. 329-335, 2005.
- [48] J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya, *Macromolecules*, vol. 25, pp. 979-985, 1992.
- [49] R. N. Roger, L. C. Smith, *Analytical Chemistry*, vol. 39, pp. 1024-1025, 1967.
- [50] D. Verchre, H. Sautereau, J. P. Pascault, *Macromolecules*, vol. 23, pp. 725-731, 1990.
- [51] J. Rocks, L. Rintoula, F. Vohwinkel, G. Georgea, L. Rintoula, F. Vohwinkel, G. George, *Polymer*, vol. 45, pp. 6799-6811, 2004.
- [52] M. Ghaemy, M. Barghamadi, H. Behmadi, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, pp. 1049-1056, 2004.
- [53] C. Barrère, F. Dal maso, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 52, pp. 317-355, 1997.
- [54] G. Lelli, A. Terenzi, J. M. Kenny, L. Torre, *Polymer Composites*, vol. 30, pp. 1-12, 2009.
- [55] X. Peng, J. K. Gillham, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, pp. 4685-4696, 1985.
- [56] J. B. Enns, J. K. Gillham, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, pp. 2567-2591, 1983.
- [57] J. K. Gillham, *Polymer Engineering and science*, vol. 26, pp. 1429-1433, 1986.

Bibliographie

- [58] J. K. Gillham, S. L. Simon, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, pp. 709-727, 1994.
- [59] C. Vipulanandan, N. Dharmarajan, *Cement and Concrete Research*, vol. 17, pp. 219-230, 1987.
- [60] L. Czarnecki, A. Garbacz, J. Kurach, *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, pp. 399-409, 2001.
- [61] D. Fowler, *Cement and Concrete Composites*, vol. 21, pp. 449-452, 1999.
- [62] I. Mc Naught Shaw, "Interactions between organic polymers and cement hydration products", thèse de l'Université de Birmingham, 1989.
- [63] T. Sebök, O. Stranel, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 1853-1858, 2004.
- [64] C. Cheng-Hsin, R. Huang, W. JK, C. Chien-Hung, *Construction and Building Materials*, vol. 20, pp. 706-712, 2006.
- [65] D. Whiting, DE. Kline, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 20, pp. 3353-3363, 2003.
- [66] J. Pietrzykowski, *IASBE Proceedings*, vol. P-38/81, pp. 1-11, 1981.
- [67] L. Cresson, *British Patent 191*, vol. 474, 1923.
- [68] V. Lefebure, *British Patent 217*, vol. 279, 1924.
- [69] Y. Ohama, *Cement and Concrete Composites*, vol. 209, pp. 189-212, 1998.
- [70] Y. Ohama, *Polymers in concrete*, pp. 81-109, 1994.
- [71] S. Pascal, A. Alliche, P. Pilvin, *Materials Science and Engineering*, vol. 380, pp. 1-8, 2004.
- [72] SY. Zhong, ZY. Chen, *Cement Concrete Research*, vol. 32, pp. 1515-1524, 2002.
- [73] Z. Yang, X. Shi, A. T. Creighton, M. M. Peterson, *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 2283-2290, 2009.
- [74] J. Mirza, MS. Mirza, R. Lapointe, *Construction and Building Materials*, vol. 16, pp. 365-374, 2002.
- [75] R. Wang, PM. Wang, *Material Structure*, vol. 43, pp. 443-451, 2010.
- [76] MM. Al-Zahrani, M. Maslehuddin, SU. Al-Dulaijan, M. Ibrahim, *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, pp. 527-537, 2003.
- [77] Y. Ohama, *ACI Materials Journal*, vol. 86, pp. 511-518, 1987.
- [78] E. Sakai, J. Sugita, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, pp. 127-135, 1995.

Bibliographie

- [79] J. Schulze, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 909-915, 1999.
- [80] FA. Shaker, AS. El Dieb, MM. Reda, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, pp. 711-720, 1997.
- [81] JA. Rossignolo, MV. Agnesini, *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, pp. 375-380, 2004.
- [82] L. M. Saija, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, pp. 503-509, 1995.
- [83] A. S. Benosman, M. Mouli, H. Taïbi, M. Belbachir, Y. Senhadji, *International Journal of Engineering Research in Africa*, vol. 5, pp. 1-15, 2011.
- [84] J. M. Gao, C. X. Qiana, B. Wanga, K. Morino, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 41-45, 2002.
- [85] Y. Ohama, *Handbook of polymer-modified concrete and mortars: Properties and Process Technology*. New Jersey, U.S.A. : Noyes publications, 1995, vol. 236.
- [86] A. Beldeens, D. Van Gemert, H. Schorn, Y. Ohama, L. Czarnecki, *RILEM International Journal of Materials and Structures*, vol. (38/280), pp. 601-607, 2005.
- [87] L. Aggarwal, P. Thapliyal, S. Karade, *Construction and Building Materials* , vol. 21, pp. 379-383, 2007.
- [88] A. J. Chawalwala, *University of Delaware Center for Composite Materials* , Technical Report 1999.
- [89] J. J. Fontana, J. Bartholomew, *Applications of Polymer Concrete*, SP-69. Farmington Hills, Michigan: American Concrete Institute, 1981.
- [90] P. Mani, A. Gupta, S. Krishnamoorthy, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 7, pp. 157-163, 1987.
- [91] A. Blaga, J. Beaudoin, *Digests de la construction au Canada*, 1986.
- [92] K. Rebeiz, S. P. Serhal, A. P. Craft, *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 16, pp. 15-19, 2004.
- [93] J. P. Gorninski, D. C. D. Molin, C. S. Kazmierczak, *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, pp. 637-645, 2007.
- [94] K. S. Rebeiz, *Cement and Concrete Composites* , vol. 17, pp. 119-124, 1995.
- [95] K. S. Rebeiz, *Construction and Building Materials* , vol. 10, pp. 215-220, 1996.
- [96] M. Muthukumar, D. Mohan, *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 2167-2177, 2004.
- [97] K. S. Yeon, Y. S. Choi, S. H. Hyun, "Second International Conference on Sustainable

Bibliographie

- Construction Materials and Technologies", Universita Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, 2010.
- [98] N. Ahn, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, pp. 1077-1085, 2004.
- [99] N. Ahn, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, pp. 319-323, 2008.
- [100] G. Mirouzi, B. Redjel, R. Jauberthie, *Nature & Technology*, vol. A, pp. 19-27, 2013.
- [101] H. Abdel-Fattah, M. M. El-Hawary, *Construction and Building Materials*, vol. 13, pp. 253-262, 1999.
- [102] K. Varughese, B. Chaturvedi, *Cement and Concrete Composites*, vol. 18, pp. 105-108, 1996.
- [103] M. M. Shokrieh, M. Heidari-Rarani, M. Shakouri, E. Kashizadeh, *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 3540–3549, 2011.
- [104] K. C. Jung, I. T. Roh, S. H. Chang, *Composites: Part B*, vol. 58, pp. 352–360, 2014.
- [105] M. Golestaneh, G. Amini, *World Applied Sciences Journal*, vol. 9, pp. 216-222, 2010.
- [106] O. Elalaoui, E. Ghorbel, V. Mignot, M. Ben Ouezdou, *Construction and Building Materials*, vol. 27, pp. 415-424, 2012.
- [107] M. Haidar, E. Ghorbel, H. Toutanji, *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 1632–1644, 2011.
- [108] M. C. S. Ribeiro, P. R. Novoa, A. J. M. Ferreira, A. T. Marques, *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, pp. 803-809, 2004.
- [109] K. Shi-Cong, P. Chi-Sun, *Construction and Building Materials*, vol. 41, pp. 146-151, 2013.
- [110] W. Lokuge, T. Aravinthan, *Concrete 2013: Understanding concrete*. Australia: Gold Coast, 2013, vol. I.
- [111] F. Carrión, L. Montalbán, J. I. Real, T. Real, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1-10, 2014.
- [112] H. L. Kong, J. G. Orbison, *Aci Materials Journal*, vol. 84, pp. 110-116, 1987.
- [113] I. F. Nijad, B. P. Hughes, *Aci Materials Journal*, vol. 85, pp. 512-518, 1988.
- [114] Y. Ohama, *Proceedings of 20th Japan Congress on Materials Resistance*, pp. 176-178, 1977.
- [115] Y. Ohama, K. Kobayashi, K. Takeuchi, K. Kawata, *International Journal of Cement Composites. Light Mass Concrete*, pp. 86-91, 1986.

Bibliographie

- [116] S. Mebarkia, C. Vipulandan, *Journal of Engineering Mechanics*, vol. 121, pp. 1359-1365, 1995.
- [117] M. C. S. Ribeiro, C. M. L. Taveras, A. J. M. Ferreira, *Journal of Polymer Engineering*, vol. 22, pp. 27-44, 2002.
- [118] M. A. G. Silva, Z. C. G. Silva, J. Simao, *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, pp. 146–156, 2007.
- [119] T. Yamamoto, *Proceedings of 5Th International Congress on Polymer in Concrete*, pp. 395-398, 1987.
- [120] E. Ghorbel, M. Haidar, *Advances in Civil Engineering*, vol. Volume 2016, Article ID 4728372, p. 15 pages, 2016.
- [121] L. Agavriloaie, S. Oprea, M. Barbuta, F. Luca, *Construction and Building Materials*, vol. 37, pp. 190–196, 2012.
- [122] NFP18-459, "Béton, Essai pour béton durci, Essai de porosité et de masse volumique", 2010.
- [123] NFEN1097-6, "Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats-Partie 6 : Détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau", 2014.
- [124] NFP18-451, "Béton frais, essais d'affaissement au cône", 1981.
- [125] NFEN196-1, "Méthodes d'essais des ciments, détermination des résistances mécaniques", 2006.
- [126] Y. Ohama, K. Demura, H. Nagaoh, T. Ogi, *Proceedings ISAP 86 Adhesion between polymers and concrete*, pp. 719-729, 1986.
- [127] L. Courard, B. Bissonnette, *Materials and Structures*, vol. 37, pp. 342-350, 2004.
- [128] NFEN12390, "Essais pour béton durci - Partie 6 : détermination de la résistance en traction par fendage d'éprouvettes", 2012.
- [129] S. Austin, P. Robins, Y. Pan, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1067-1076, 1999.
- [130] NTBUILD492, "Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady state migration experiments", 1999.
- [131] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P. Y. Cheval, J. Lacoste, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 1247-1255, 2006.
- [132] Y. M. Pei, K. Wang, M. S. Zhan, W. Xu, X. J. Ding, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, pp. 1179-1186, 2011.

Bibliographie

- [133] S. Meure, D. Y. Wu, S. Furman, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 52, pp. 10–15, 2010.
- [134] T. Dupuis, J. Ducloux, P. Butel, D. Nahon, *Clay Minerals*, vol. 19, pp. 605–614, 1984.
- [135] J. B. Saikia, G. J. Parthasarathy, *Modern Physics*, vol. 1, pp. 206-210, 2010.
- [136] P. Musto, G. Ragosta, P. Russo, L. Mascia, *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 202, pp. 3445–3458, 2011.
- [137] D. Harran, A. Laudouard, *Rheologica Acta*, vol. 24, pp. 596-602, 1985.
- [138] C. Y. M. Tung, P. J. Dynes, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27, pp. 569-574, 1982.
- [139] H. H. Winter, *Polymer Engineering Science*, vol. 27, pp. 1698-1702, 1987.
- [140] H. H. Winter, F. Chambon, *Journal of Rheology*, vol. 30, pp. 367-382, 1986.
- [141] F. Chambon, Z. S. Petrovic, W. J. MacKnight, H. H. Winter, *Macromolecules*, vol. 19, pp. 2146-2149, 1986.
- [142] F. Chambon, H. H. Winter, *Journal of Rheology*, vol. 31, pp. 683-697, 1987.
- [143] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker Inc., Ed. New York, 2002.
- [144] J. P. Eloundou, O. Ayina, J. N. Ngamveng, *European Polymer Journal*, vol. 34, pp. 1331-1340, 1998.
- [145] P. J. Halley, M. E. Mackay, *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, pp. 593-609, 1996.
- [146] D. Calvet, J. Y. Wong, S. Giasson, *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7762-7771, 2004.
- [147] J. A. Aukward, R. W. Warfield, M. C. Petree, *Journal of Polymer Science*, vol. 27, pp. 199-205, 1958.
- [148] R. W. Warfield, M. C. Petree, *Journal of Polymer Science*, vol. 37, pp. 305-308, 1959.
- [149] B. Miller, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10, pp. 217-228, 1966.
- [150] H. Caia, P. Li, G. Suia, Y. Yua, G. Li, X. Yanga, S. Ryub, *Thermochimica Acta*, vol. 473, pp. 101-105, 2008.
- [151] D. Santiagoa, X. Fernández-Francosb, X. Ramisa, J. M. Salla, M. Sangermanoc, *Thermochimica Acta*, vol. 526, pp. 9-21, 2011.
- [152] A. Cherdoud-Chihani, M. Mouzali, *European Polymer Journal*, vol. 33, pp. 1415-1422, 1997.

Bibliographie

- [153] R. Thomas, S. Durix, C. Sinturel, T. Omonov, S. Goossens, G. Groeninckx, P. Moldenaers, S. Thomas, *Polymer*, vol. 48, pp. 1695-1710, 2007.
- [154] C. G. Hill, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design* : Wiley, 1997.
- [155] K. Horie, L. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science: Part A-1* , vol. 8, pp. 2839-2852, 1970.
- [156] M. E. Ryan, A. Dutta, *Polymer*, vol. 20, pp. 203-206, 1979.
- [157] M. Haidar, "Optimisation et durabilité des micro-bétons à base d'époxyde", Université de Cergy Pontoise, Thèse de doctorat 2011.
- [158] O. Elalaoui, "Optimisation de la formulation et de la tenue aux hautes températures d'un béton à base d'époxyde", Université de Cergy Pontoise, Thèse de doctorat 2012.
- [159] Y. Medina Gonzalez, P. De Caro, S. Thiebaud-Roux, C. J. Lacaze-Dufaure, *Journal of Solution Chemistry* , vol. 36, pp. 437-446, 2007.
- [160] M. F. Campbell, K. G. Freeman, D. F. Davidson, R. K. J. Quant. Spectrosc. Hanson, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 145, pp. 57-73, 2014.
- [161] B. Bilyeu, W. Brostow, *Polymer Composites*, vol. 23, pp. 1111-1119, 2002.
- [162] E. A. Di Marzio, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 68 A, pp. 611-617 , 1964.
- [163] P. Czub, I. Franek, *Polimery*, vol. 58, pp. 135-139, 2013.
- [164] M. L. Cerrada, J. L. De la Fuente, M. Fernandez-Garcia, E. L. Madruga, *Polymer*, vol. 42, pp. 4657-4665, 2001.
- [165] S. Diamond, *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 8, pp. 97-102, 1986.
- [166] R. Loser, B. Lothenbach, A. Leemann, M. Tuchschnid, *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, pp. 34-42, 2010.
- [167] T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. Glasser, *Cement and Concrete Research*, vol. 37, pp. 118-130, 2007.
- [168] M. Hassoune, F. Ghomari, A. Khelidj, A. Bezzar, B. Touil, *Nature & Technologie. A- Sciences fondamentales et Engineering*, vol. 10 , pp. 02-09, 2014.
- [169] Q. Yuan, C. Shi, G. De Schutter, K. Audenaert, D. Deng, *Construction and Building Materials*, vol. 23 , pp. 1-13, 2009.
- [170] L. Tang, L. O. Nilsson, *ACI Materials Journals*, vol. 89, pp. 49-53, 1992.

Bibliographie

- [171] R. B. Polder, Chloride diffusion and resistivity testing of five concrete mixes for marine environment, Proceedings of RILEM. International Workshop on Chloride Penetration into Concrete , L. O. Nilsson and J. P. Ollivier, Eds. St-Remy-les-Chevreuses: RILEM, 1995.
- [172] C. Andrade, M. A. Sanjuan, M. C. Alonso, Proceedings of the NACE Corrosion'93, pp. 289-298, 1993.
- [173] W. J. Mc Carter, G. Starrs, T. M. Chrisp, Cement and Concrete Research, vol. 30, pp. 1395-1400, 2000.
- [174] L. Xinying, cement and Concrete Research, vol. 27, pp. 293-302, 1997.
- [175] O. Copuroglu, K. van Breugel, G. Ye, J.H.W. de Wit D.A. Koleva, Cement & Concrete Composites, vol. 30, pp. 731–744, 2008.
- [176] C. Andrade, M. A. Sanjuan, A. Recuero, O. Rio, Cement and Concrete Research, vol. 24 , pp. 1214-1228, 1994.
- [177] R. B. Polder, P. B. Bamforth, M. Basheer, J. Chapman Andrews, R. Cigna, M. I. Jafar, A. Mazzoni, E. Nolan, H. Wojtas, Reinforcement Corrosion and Concrete Resistivity- state of the art, laboratory and field results, Proceedings of International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, R. N. Swamy, Ed.: Sheffield Academic Press, 1994.
- [178] H. Schonhorn, L. H. Sharpe, Polymer Letters, vol. 3, pp. 235-237, 1965.
- [179] H. R. Sasse, M. Fiebrich, RILEM Materials and Structures, vol. 16, pp. 293-301, 1983.
- [180] J.W. Mc Bain, D. G. Hopkins, Journal of Physical Chemistry, vol. 29, pp. 188-204, 1925.
- [181] D. Prin, "Les interactions physico-chimiques des polymères avec les matériaux hydrauliques," Séminaire AFREM, Les matériaux composites pour le renforcement des ouvrages en béton armé et béton précontraint, 1996.
- [182] J. Mirza, MS. Mirza, R. Lapointe, vol. 16, pp. 365-374, 2002.
- [183] Y. Ohama, Cement and Concrete Composites, vol. 20, pp. 189-212, 1998.
- [184] Y. Ohama, ACI Materials Journal, vol. 84, pp. 511-518, 1987.
- [185] J. Arif Chawalwala, "Material Characteristics of Polymer Concrete, Technical report", University of Delaware Centre of Composite Materials, 1999.
- [186] S. C. Kou, C. S. Poon, Construction and Building Materials, vol. 41, pp. 146–151, 2013.
- [187] N. Rabearison, Ch. Jochum, J. C. Grandidier, Journal of Materials Science, vol. 46, pp. 787-796, 2011.

Bibliographie

- [188] W. Lokuge, T. Aravinthan, 23rd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials (ACMSM23), vol. I, pp. 161-166, 2014.
- [189] D. Cusson, P. Paultre, Journal of Structural Engineering, vol. 121, pp. 468-477, 1995.
- [190] J. B. Mander, M. J. N. Priestley, R. Park, Journal of Structural Engineering, vol. 114 , pp. 1805-1826, 1988.
- [191] S. A. Sheikh, S. M. Uzumeri, Journal of the Structural Division, Proceedings of the ASCE, vol. 108, pp. 2703-2722, 1982.
- [192] M. Sargin, "Stress strain relationship for concrete and the analysis of structural concrete sections", University of Waterloo, Ontario, Canada, PHD Thesis 1971.
- [193] L. Bagel, V. Kivica, Cement and Concrete Research, vol. 27, pp. 1225-1235, 1997.
- [194] R. B. Polder, Materials and Corrosion, vol. 60, pp. 623-630, 2009.
- [195] NF EN196-1, "Méthodes d'essais des ciments, détermination des résistances mécaniques", 2006.
- [196] S. Popovics, Cement and Concrete Research, vol. 3, pp. 583-599, 1973.