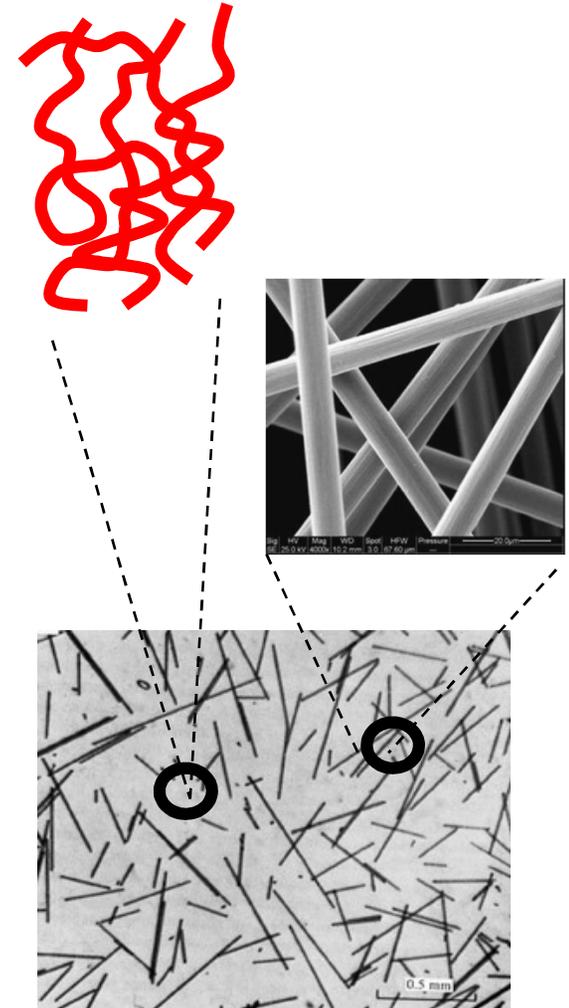


Les composites polymères MSE340-2024

Constituants

pierre-etienne.bourban@epfl.ch
veronique.michaud@epfl.ch

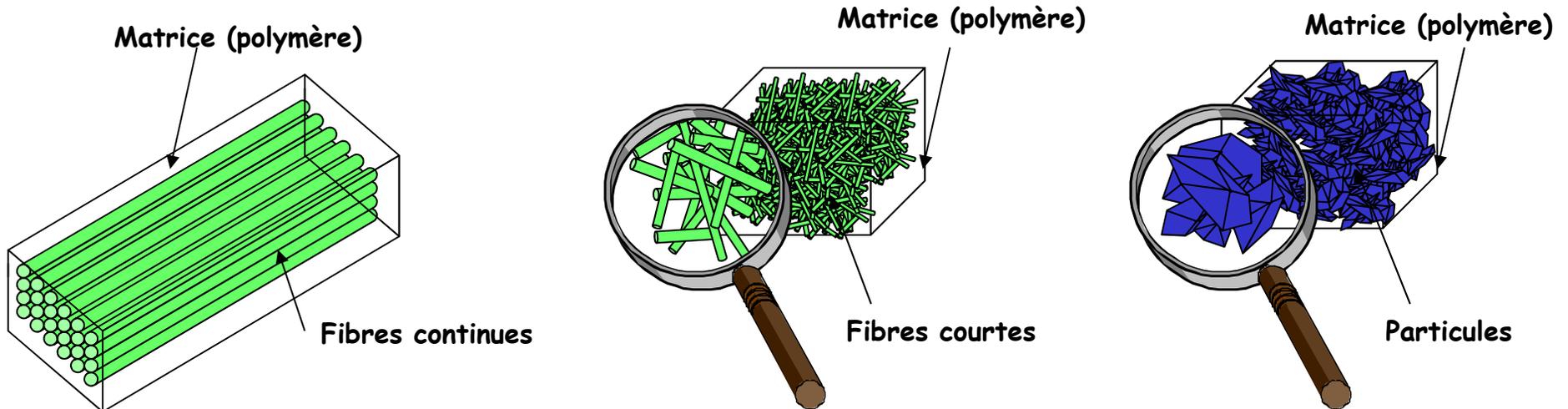
Institut des matériaux (IMX)
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL),
CH-1015 Lausanne



Un composite ?

Une combinaison et une **synergie** entre deux et plusieurs matériaux

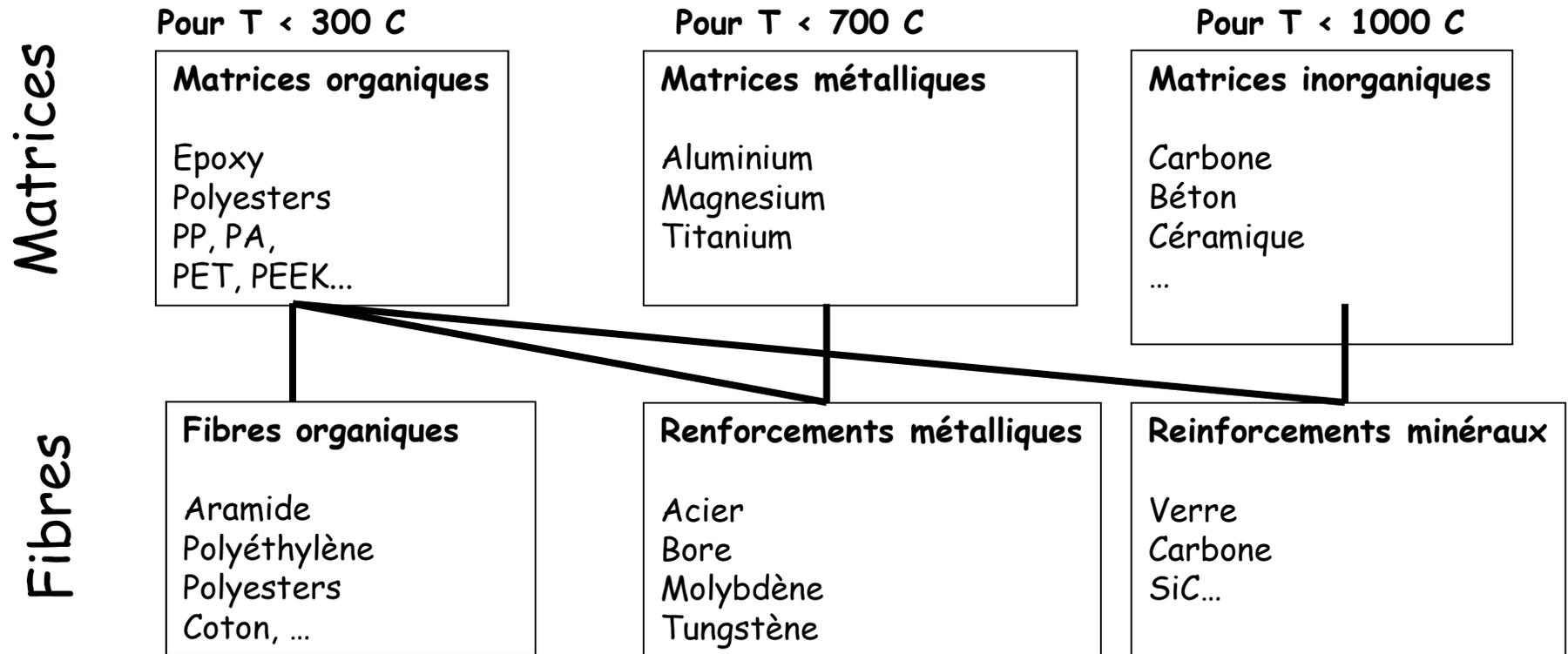
Un matériau constitué d'une matrice continue contenant un renfort sous forme de fibres ou de particules.



Menu du jour

- ❑ Présenter les différentes fibres de renfort, comment elles sont produites, les principales propriétés.
- ❑ Présenter les principaux polymères utilisés pour la matrice, et leurs propriétés.
- ❑ Commencer à vous faire réfléchir sur quels constituants choisir pour quelle application.

Matrices et renforts



Modules et résistances

	Densité	E [GPa]	R_m [GPa]
<i>Trichites</i>			
Graphite	2,2	700	20
Si ₃ N ₄	3,1	400	7-14
SiC	3,2	500-700	7-21
Al ₂ O ₃	4,0	420-530	14
<i>Métaux (fils étirés)</i>			
Acier (piano 0,9% C)	7,8	210	4
Acier inoxydable	7,9	200	2,4
Molybdène	10,3	365-410	2,1
Tungstène	19,3	345	1,9-4
<i>Fibres</i>			
Polyéthylène UHMW-PE	0,97	~70	~4
Carbone haut module	1,95	390	2,2
Carbone haute résistance	1,75	250	2,7
Bore	2,6	400	3,0
Silice	2,2	700	3,6-6,0
Polyamide aromatique (Kevlar 49)	1,45	130	2,7
Verre E	2,60	73	3,4
Verre R	2,53	86	4,4
Asbeste (Chrysotile)	2,5	160	6
<i>Plaquettes</i>			
Mica (muscovite)	2,0	170	3,0

Renforts

A: Haute résistance mécanique:

- effet de taille: pour une céramique, la contrainte à rupture augmente quand le rayon diminue.
- effet d'orientation des liaisons atomiques.
- effet de la taille des grains, si polycristallin, ou de l'orientation des plans cristallographiques (whiskers, nanofibres)

Renforts

B: Flexibilité

Flexion d'une poutre cylindrique:

E module, I moment d'inertie

$$I = \pi d^4 / 64$$

R rayon de courbure
et M moment de flexion

$$R = EI / M = E \pi d^4 / 64 M$$

Donc R est proportionnel à d^4 .

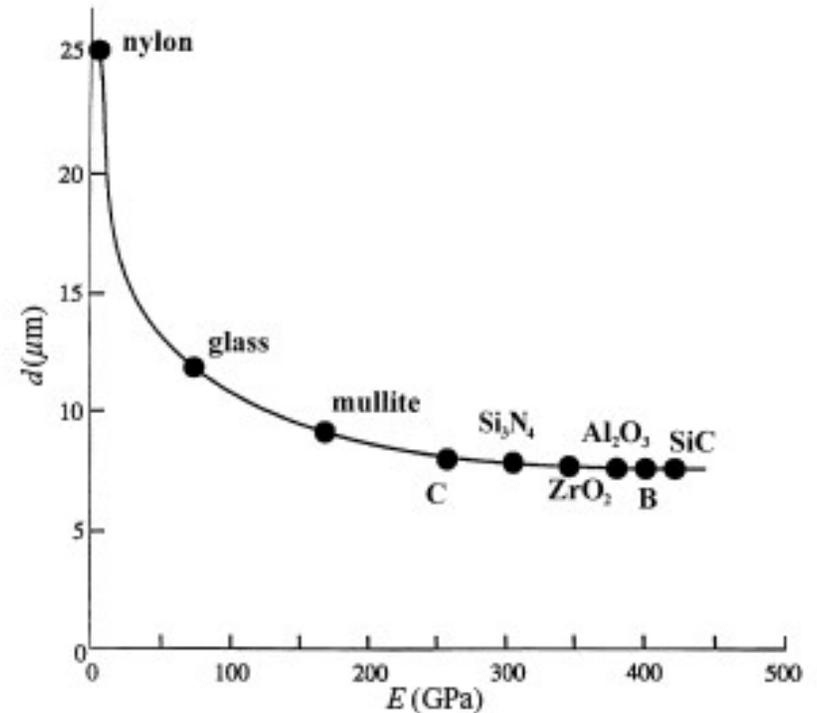


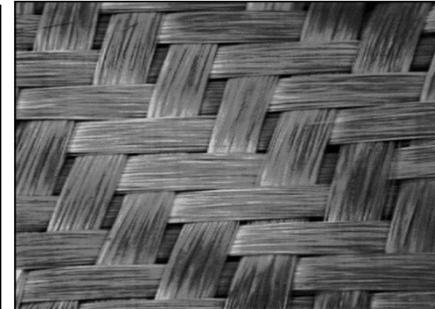
Figure 1

Diameter of various fibers with a flexibility equal to that of a 25 μm diameter nylon fiber. Given a sufficiently small diameter, it is possible to produce, in principle, an equally flexible fiber from a polymer, a metal, or a ceramic.

Renforts

C: Facteur de forme et architecture textile

Matériaux	Verre	Aramide	Acier	Carbone	
	0	<i>E</i> Module (Gpa)			400
Forme	Particules	Fibres: courtes	longues	discontinues	continues
	1	Facteur de forme <i>L/d</i>			∞
Configuration	Aléatoire	Tricot	Tissu		
	0	Orientation		1	



Les fibres

De nombreuses sortes, les plus importantes:

- verre
- carbone
- aramide
- naturelles
- polymères techniques (PE, PET, PBO..)
- métalliques
- céramiques

Propriétés des fibres

Material (fiber)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Compressive strength (GPa)	Density (g cm^{-3})
Steel	200	2.8		7.8
Al alloy	71	0.6		2.7
Ti alloy	106	1.2		4.5
Alumina	350–380	1.7	6.9	3.9
Boron	415	3.5	5.9	2.5–2.6
SiC	200	2.8	3.1	2.8
S-glass	90	4.5	> 1.1	2.46
Carbon P100 (pitch-based)	725	2.2	0.48	2.15
Carbon M60J (PAN-based)	585	3.8	1.67	1.94
Kevlar 49	125	3.5	0.39–0.48	1.45
Kevlar 149	185	3.4	0.32–0.46	1.47
PBZT	325	4.1	0.26–0.41	1.58
PBZO	360	5.7	0.2–0.4	1.58
Spectra 1000	172	3.0	0.17	1.0
Vectran	65	2.9		1.4
Technora	70	3.0		1.39
Nylon	6	1.0	0.1	1.14
Textile PET	12	1.2	0.09	1.39

Les fibres de verre

Propriétés des filaments:

- Taille, 10 à 20 μm de diamètre
- Module 70 GPa, jusqu' à 90 GPa
- Résistance à rupture: 3.95 GPa si fraîche, moins dans la pratique 1 à 2 GPa.
- Points négatifs: Résistance aux acides, abrasion, corrosion sous contrainte dans l'eau.
- Coût: quelques CHF/kg, jusqu'à beaucoup plus pour le Quartzel.

Fabrication

• FABRICATION

COMPOSITION DU VERRE



PRODUITS DE CARRIERE

ÉLABORATION



FOUR

VERRE EN FUSION

FIBRAGE



FILIERE

ENSIMAGE



FILAMENTS
ø 5 à 24 µm

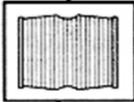
FIL DE BASE
Masse linéique
2,8 à 4800 tex



Fils coupés



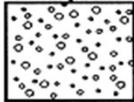
Mats fils continus



Gâteau



Roving



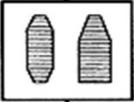
Fibre broyée



Fils coupés



Roving



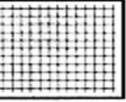
Fil textile



Mats fils coupés



Tissu fil textile



Tissu roving

Compositions

Table 1 Composition ranges for the oxides used in specific commercial glass fibers.

<i>Oxide</i>	<i>A-Glass</i> (%)	<i>C-Glass</i> (%)	<i>D-Glass</i> (%)	<i>E-Glass</i> (%)	<i>ECR-Glass</i> (%)	<i>AR-Glass</i> (%)	<i>R-Glass</i> (%)	<i>S-2-Glass</i> (%)	<i>No boron E-Glass</i> (%)
SiO ₂	63–72	64–68	72–75	52–56	54–62	55–75	55–65	64–66	52–62
Al ₂ O ₃	0–6	3–5	0–1	12–16	9–15	0–5	15–30	24–25	12–16
B ₂ O ₃	0–6	4–6	21–24	5–10		0–8			
CaO	6–10	11–15	0–1	16–25	17–25	1–10	9–25	0–0.1	16–25
MgO	0–4	2–4		0–5	0–4		3–8	9.5–10	0–5
ZnO					2–5				
BaO		0–1							
Li ₂ O						0–1.5			
Na ₂ O + K ₂ O	14–16	7–10	0–4	0–2	0–2	11–21	0–1	0–0.2	0–2
TiO ₂	0–0.6			0–1.5	0–4	0–12			0–1.5
ZrO ₂						1–18			
Fe ₂ O ₃	0–0.5	0–0.8	0–0.3	0–0.8	0–0.8	0–5		0–0.1	0–0.8
F ₂	0–0.4			0–1		0–5	0–0.3		0–1.0

Source: Hartman *et al.*, 1996.

Propriétés

- E-Glass:** Good **E**lectrical properties
But poor chemical resistance against acids
Low cost: ~ 2,5 / 3 CHF/Kg
- C-Glass:** Better resistance to **C**hemical corrosion
Veil of C-Glass Element of homogenization
 Good quality of surface
- D-Glass:** High **D**ielectric performances ($\epsilon = 3.85$ à 1 MHz)
High cost : 40 x E-Glass / Mechanical performances lower than E-Glass
- R-Glass:** High mechanical **R**esistance (modulus 86GPa)
Cost: 10 x E-Glass / Good resistance to chemical corrosion (slightly < C-Glass)
- AR-Glass:** **A**lkali-**R**esistant
Used in building -> Good chemical resistance against alkalies (and also acids)
But hydrophilic

Ensimage

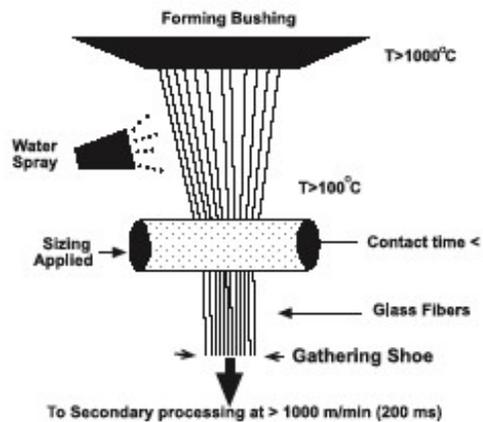


Table 8 Glass fiber sizing ingredients and functions.

<i>Ingredient</i>	<i>Function</i>	<i>Typical chemistry</i>
Film formers	Compatibilize with matrix, protect fibers, provide strand integrity	PVAc, epoxies, polyesters, polyurethanes, polyolefins, etc.
Lubricants	Protect fibers, improve forming efficiency	Imidazolines, pentamine stearates, hydrocarbon waxes, polyethylene glycols, mineral oil/amide esters, etc.
Coupling agents	Reduce aqueous stress corrosion, bonding between glass and resin	Organosilanes, chromates, titanates, and zirconates
Antistats	Reduce static charging via moisture adsorption	Quaternary ammonium compounds, halide salts
Nucleating agents	Increase number of spherulites in semicrystalline matrices	Maleated polypropylene
Surfactants	Emulsify resins, antifoam, adjust viscosity	Polyoxyethylene nonylphenyl ether, glycol ethers, EO/PO
Acids, bases	pH adjustment	Acetic acid, ammonium hydroxide

Les fibres de quartz, Quartzel®

- 1960 : military and aeronautic only
- Nowadays : military and aeronautic 30%
 - > New applications : industrial insulation, semiconductor, printed circuit boards...

Quartzel®: Ultra pure silica glass (99,99% of SiO₂)

Chemical purity : less than 100 ppm of impurities

Outstanding performances : - Very good dielectric performance ($\epsilon = 3.74$ à 10 GHz)

- Excellent mechanical properties (~ R-Glass)
- Very good chemical resistance against acids (except HF)
- Low coefficient of thermal expansion

Available sizings : epoxy / cyanate ester

Approximate cost: very high purity (semiconductor application) -> 175 to 275 CHF/Kg

But in the future:

Quartzel4® with 99,9% of SiO₂ (the same properties than Quartzel® but lower cost ~ 90 CHF/Kg)

Les fibres de carbone

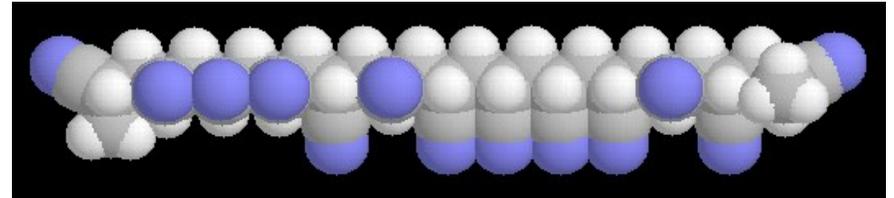
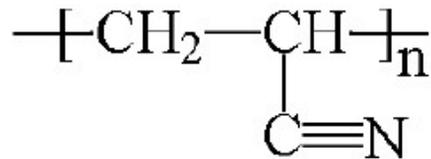
Historique: initialement à partir de résidus du pétrole (brai) pour des filaments de lampe...s' améliore dans les années 60 grâce à des traitements thermiques ou d'oxydation.

2 méthodes principales:

- A partir d'un polymère précurseur, le PAN (fibre acrylique)
- A partir du brai.

Les fibres PAN : Fabrication

Fibres à base de PAN

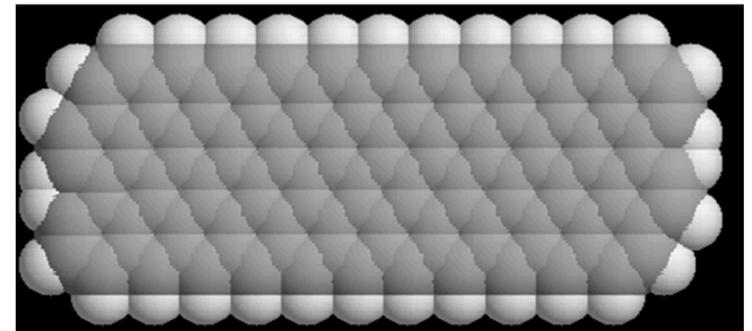
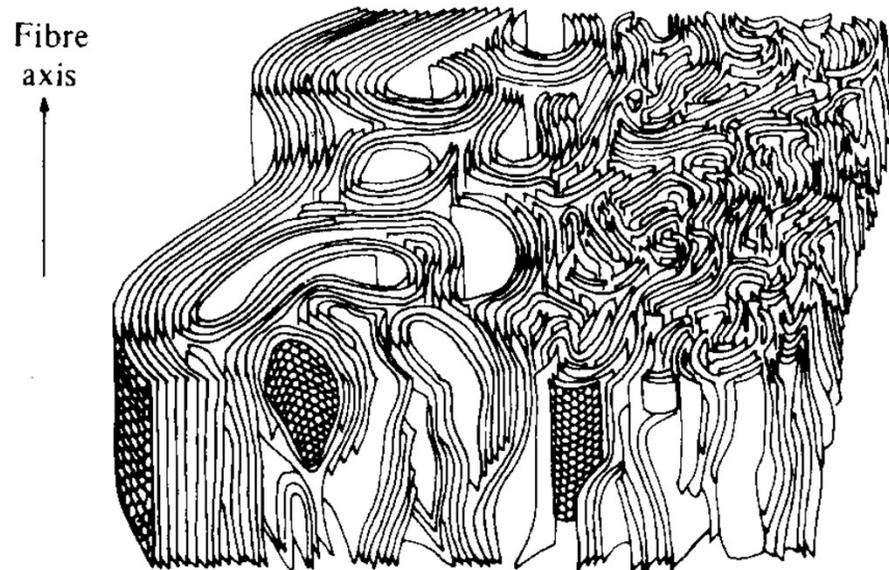


Fabrication

- 1- filage et étirage du PAN
- 2- stabilisation 200 à 300°C dans l'air pendant 30 minutes
- 3- Carbonisation 1000 à 1600°C dans l'azote pour High Strength, 2500 à 2800° C pour High Modulus (sous tension)
- 4- Traitement de surface: oxidation anodique dans la soude...

Structure

Les fibres de C obtenues par pyrolyse d'un précurseur polyacrylonitrile (PAN) possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles



Représentation schématique d'une fibre de C

Propriétés

Propriétés des fibres base PAN:

HS: $E = 200$ à 400 Gpa,

Résistance : 3.6 à 4.6 Gpa,

% élongation: 1.4 - 1.8

HM: $E = 600$ - 800 Gpa,

Résistance : 3.6 à 4 Gpa,

%élongation: 0.5 - 0.8

Module transverse: environ 10 Gpa

Coefficient d'Expansion thermique longitudinal: -0.3 à -0.7

$10^{-6}/^{\circ} C$

Types et Propriétés

Table 2 Mechanical and other properties of types of CFs extracted from manufacturers' data sheets.

<i>Mfr.</i>	<i>Fiber type</i>	<i>Filament count</i>	<i>Filament diameter (μm)</i>	<i>Surface area (m² g⁻¹)</i>	<i>Tensile strength (MPa)</i>	<i>Tensile modulus (GPa)</i>	<i>Tensile strain (%)</i>	<i>Density (g cm⁻³)</i>
Amoco [Thornel]	T-300	1k, 12k	7.0	0.45	3650	231	1.4	1.76
	T-40	12k	5.1	0.5	5650	290	1.8	1.81
	T650/42	6k, 12k	5.1	0.5	4620	290	1.6	1.78
Hexcel	T-50	3k, 6k	6.5	0.45	2900	390	0.7	1.81
	AS4	3k, 12k			3930	221	1.7	1.79
	IM4	12k			4138	276	1.5	1.73
	IM7	6k, 12k			5379	276	1.8	1.77
Mitsubishi rayon [Pyrofil]	UHM	3k, 12k			3447	441	0.8	1.87
	TR30	3k			3530	235	1.5	1.79
	TR50	12k			4900	235	2.1	1.80
Sigrafil	MR50k	12k			5490	294	1.8	1.80
	SR50	12k			4220	490	0.9	1.88
	C30		6.8		3000	230	1.4	1.78
Tenax	C35		7.0		3200	210	1.4	1.8
	HTA	1k, 24k	7.0		3950	238	1.5	1.77
	UTS	12k	7.0		4800	240	2.0	1.8
	IMS	6k, 24k	5.0		5500	290	1.9	1.8
Toho rayon [Besfight]	UMS	12k	4.7		4500	435	1.1	1.81
	HTA	3k, 12k	7.0		3920	235	1.7	1.77
	ST4	12K	7.0		4810	240	2.0	1.78
	IM600	12k, 24k	5.0		5790	285	2.0	1.80
	HM35	12k	6.7		3240	345	0.9	1.79
Toray [Torayca] * available from Soficar	TM40	12k	6.2		3430	390	0.9	1.85
	UM68	12k	4.1		3330	650	0.5	1.97
	T300*	1 – 12k	7.0		3530	230	1.5	1.76
	T300J*	3k, 12k	7.0		4210	230	1.8	1.78
	T700S	12k	7.0		4900	230	2.1	1.80
	T800H*	6k	5.0		5490	294	1.9	1.81
Zoltek [Panex]	T1000G	12k	5.0		6370	294	2.2	1.80
	M40J*	6k	5.0		4410	377	1.2	1.77
	M50J	6k	5.0		4120	475	0.8	1.88
	M60J	3k, 6k	5.0		3820	588	0.7	1.94
	X665	6k	5.0		3430	637	0.5	1.98
	M40*	6k, 12k	7.0		2740	392	0.7	1.81
Zoltek [Panex]	Panex33	48k, 320k	7.4		3600	228		1.78
	Panex30				1552	221		1.75

Marchés

Overview of the global composites' material market in 2019⁽¹⁾

Glass fibre

Top players



Top applications



Top régions for production 2019



Thermoset resin

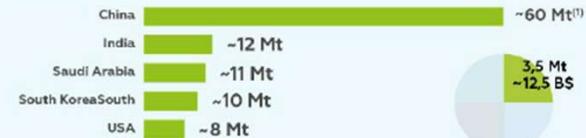
Top players



Top applications



Top régions for production 2019



Carbon fibre

Top players



Top applications



Top régions for production 2019



Thermoplastic resin

Top players



Top applications



Top régions for production 2019



Note:
 (1) Production of material for all applications, composites and other applications
 Source: Estin & Co interviews, analysis and estimates

Applications

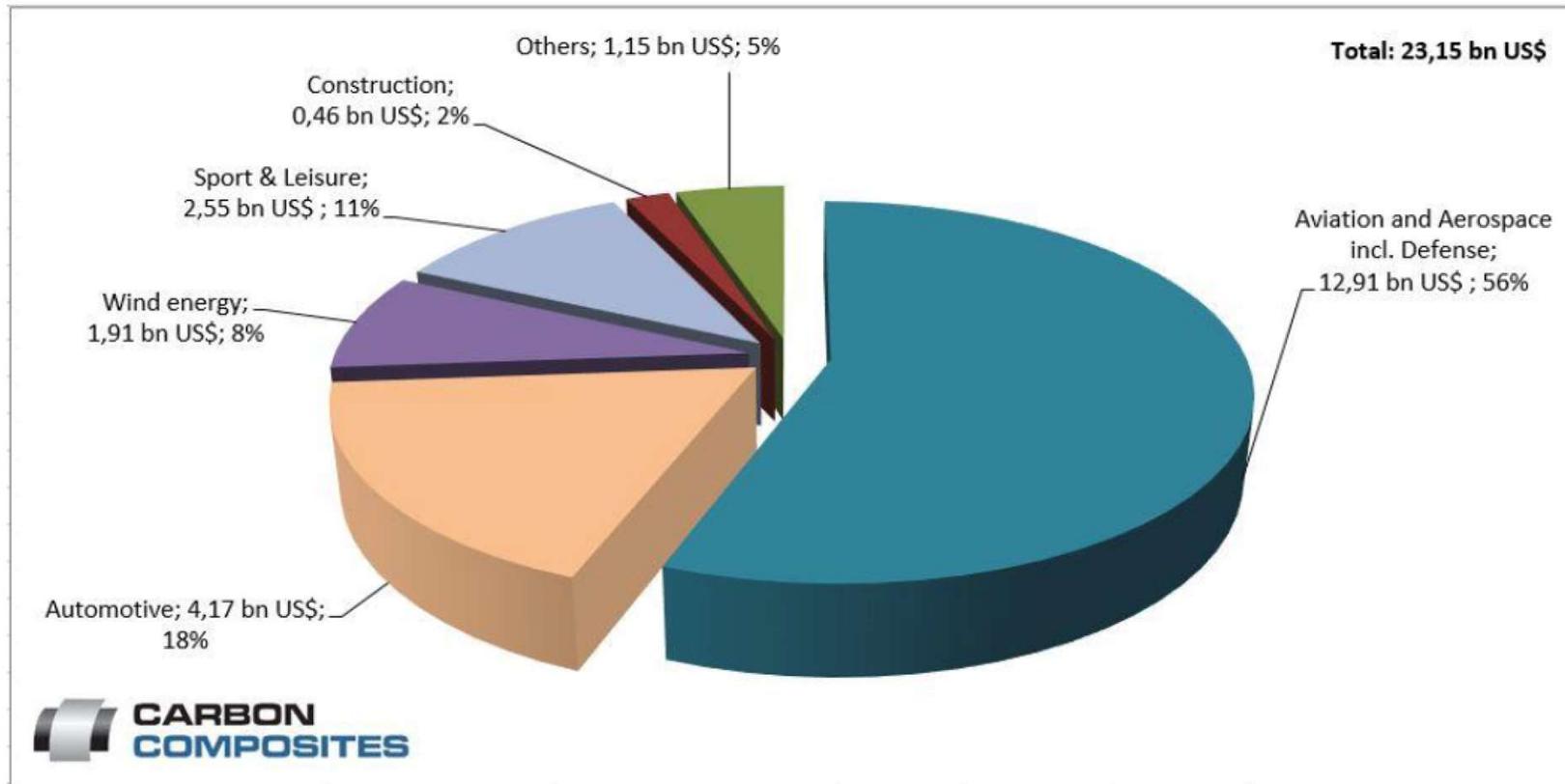


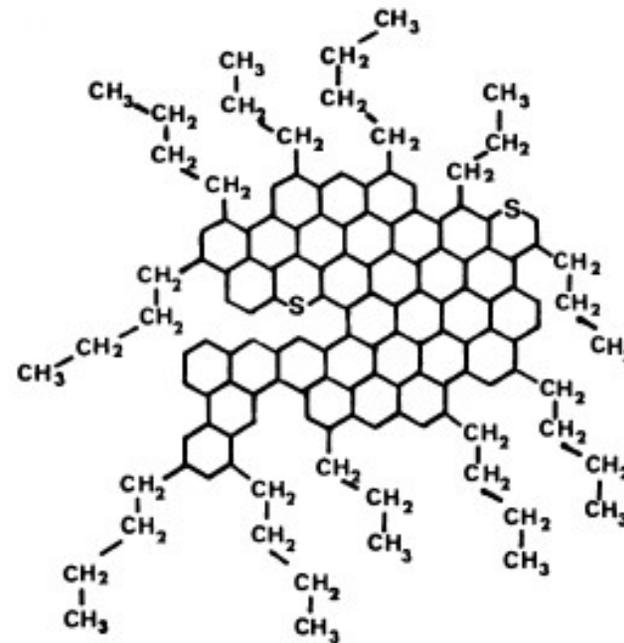
Figure 10: Global CC-Turnover in Thsd. Tons by application (11/2018).

Sources: CC Schweiz, Suschem report

Les fibres de carbone Brai

Fibres à base de brai:

le brai forme des cristaux liquides si traité thermiquement, que l'on peut orienter par filage.



**Natural
Pitch**

Figure 5 A naturally occurring pitch with a large aromatic core and long solubilizing alkyl groups, MW = 3200. The thermally unstable alkyl groups cleave off at spinning temperatures to cause unsatisfactory bubbling.

Fabrication

Fibres à base de brai:

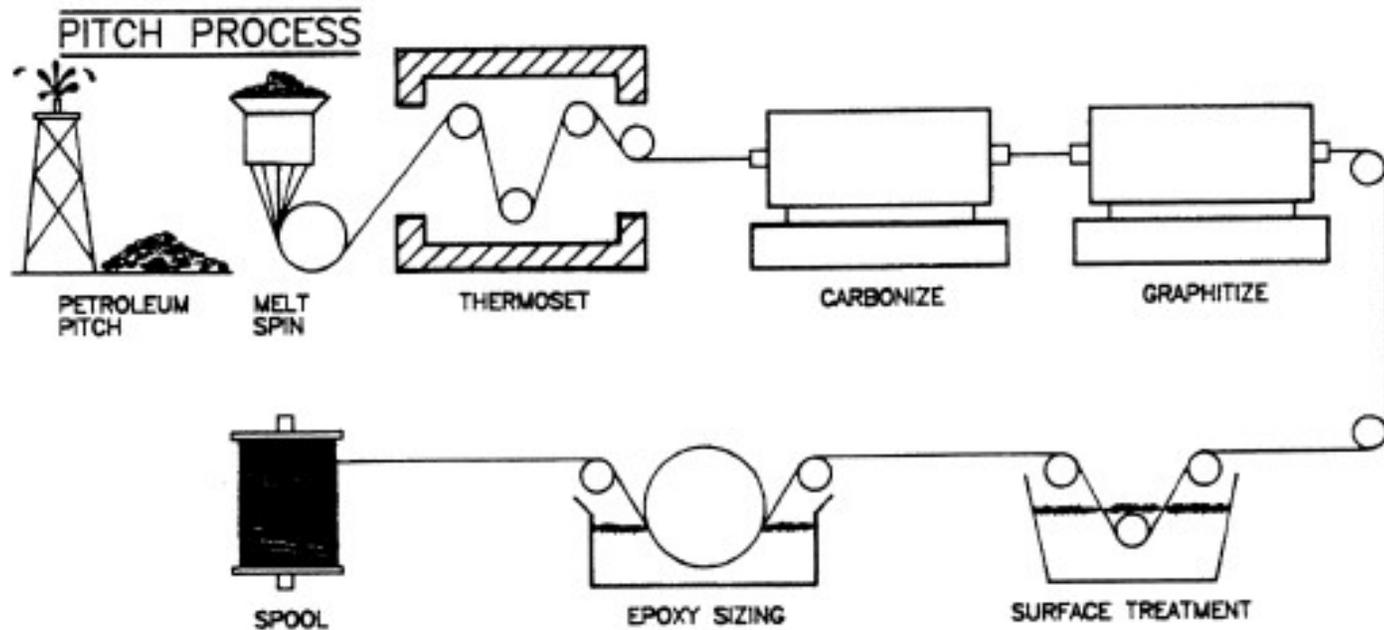


Figure 13 Pitch precursor carbon fiber process. Pitch is melt spun into fibers that are thermoset and then carbonized to carbon fibers. The modulus of mesophase pitch precursor carbon fibers is increased by subsequently heating to a high temperature, and the surface of the fiber is etched for improved bonding with a resin matrix (reproduced by permission of Fiber Producer, Greenville, from Fiber Producer, 1979, pp. 16–21).

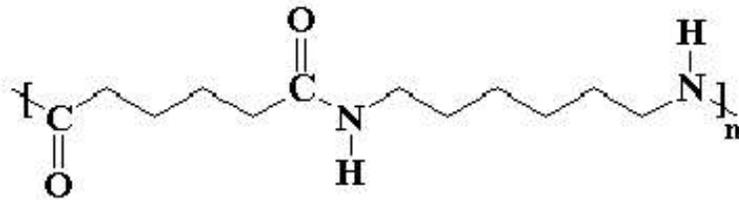
Types et propriétés

Fibres à base de brai:
 Modules: 160 à 930 Gpa,
 Résistance : 1.4 à 3 Gpa
 Fibres très chères et
 donc moins utilisées.

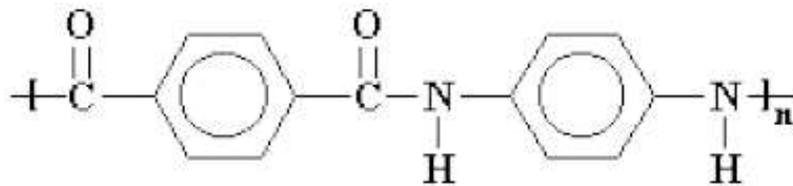
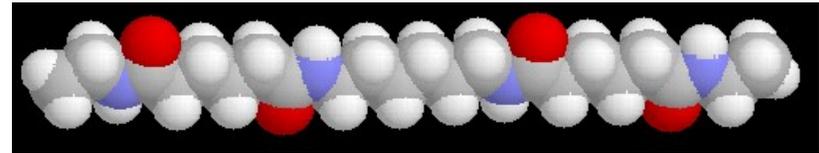
Table 3 Manufacturer's data on mechanical properties.

	<i>Tensile modulus</i> (GPa)	<i>Tensile strength</i> (GPa)	<i>Density</i> (g cm ⁻³)
BP-Amoco			
P-25	160	1.4	1.90
P-55S	380	1.9	2.00
P-75S	520	2.1	2.00
P-100	760	2.4	2.16
P-120	830	2.4	2.17
K-800x	930	2.9	2.18
K-1100	930	3.1	2.20
Mitsubishi Kasei			
K133	440	2.4	2.08
K135	540	2.6	2.10
K137	640	2.7	2.11
K139	740	2.8	2.12
K321	180	2.0	1.90
Nippon graphite fiber			
YS-50A	520	3.8	2.09
YS-60	590	3.5	2.12
YS-70A	720	3.6	2.14
YS-80	785	3.5	2.15
Isotropic pitch Kureha			
T101F	33.0	0.80	1.81
T201F	33.0	0.70	1.57

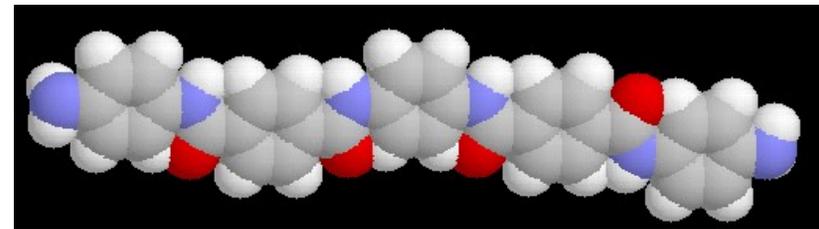
Les fibres aramides



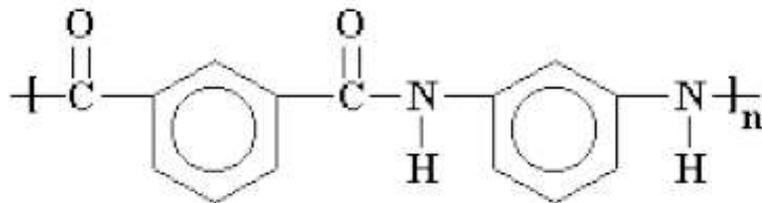
Structure chimique du PA 6.6



Structure chimique du Kevlar®



Le Kevlar® est un PA aromatique découvert en 1972 par DuPont. Il est hautement cristallin et insoluble. Il fond à plus de 500°C.



Structure chimique du Nomex®

Le Nomex® diffère du Kevlar® par l'existence des groupes meta-phénylène à la place des groupes para-phénylène.

Fabrication

- extrusion et filage du polymère en solution
- traitement thermique pour augmenter le degré de cristallinité et l'orientation

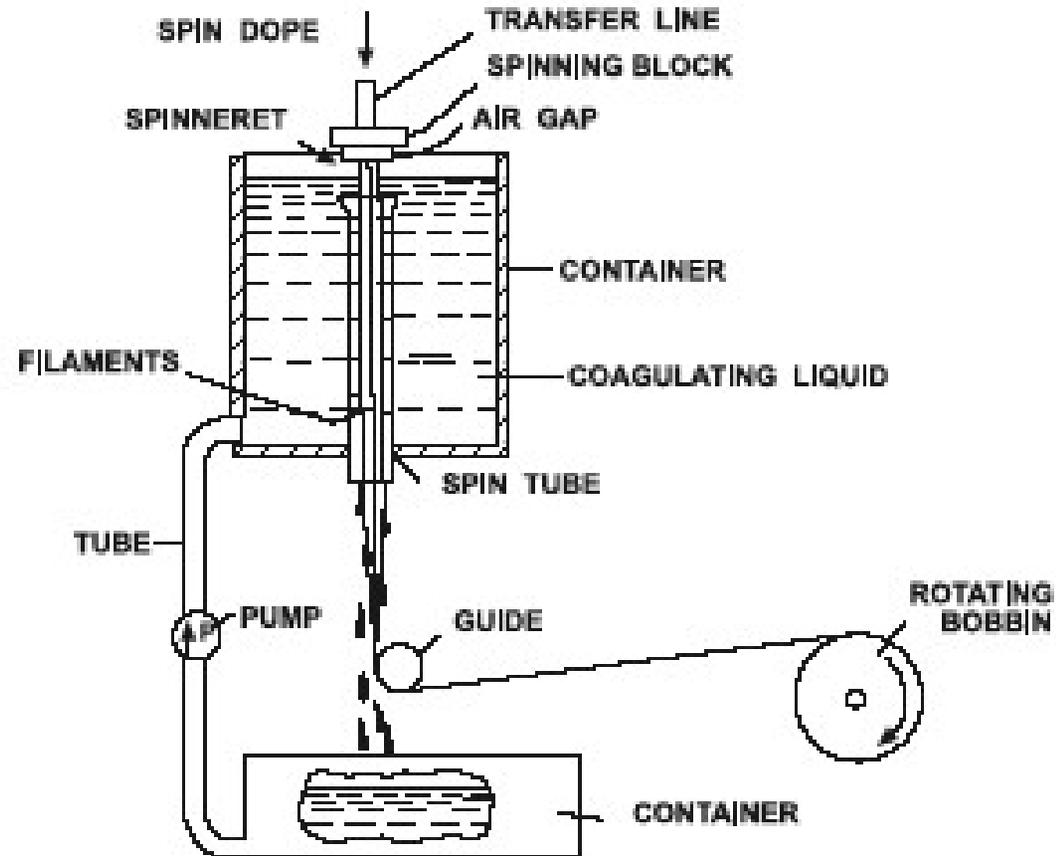


Figure 8 Dry-jet wet spinning process (Blades, 1973).

Propriétés

Propriétés: Module 60 à 125 GPa

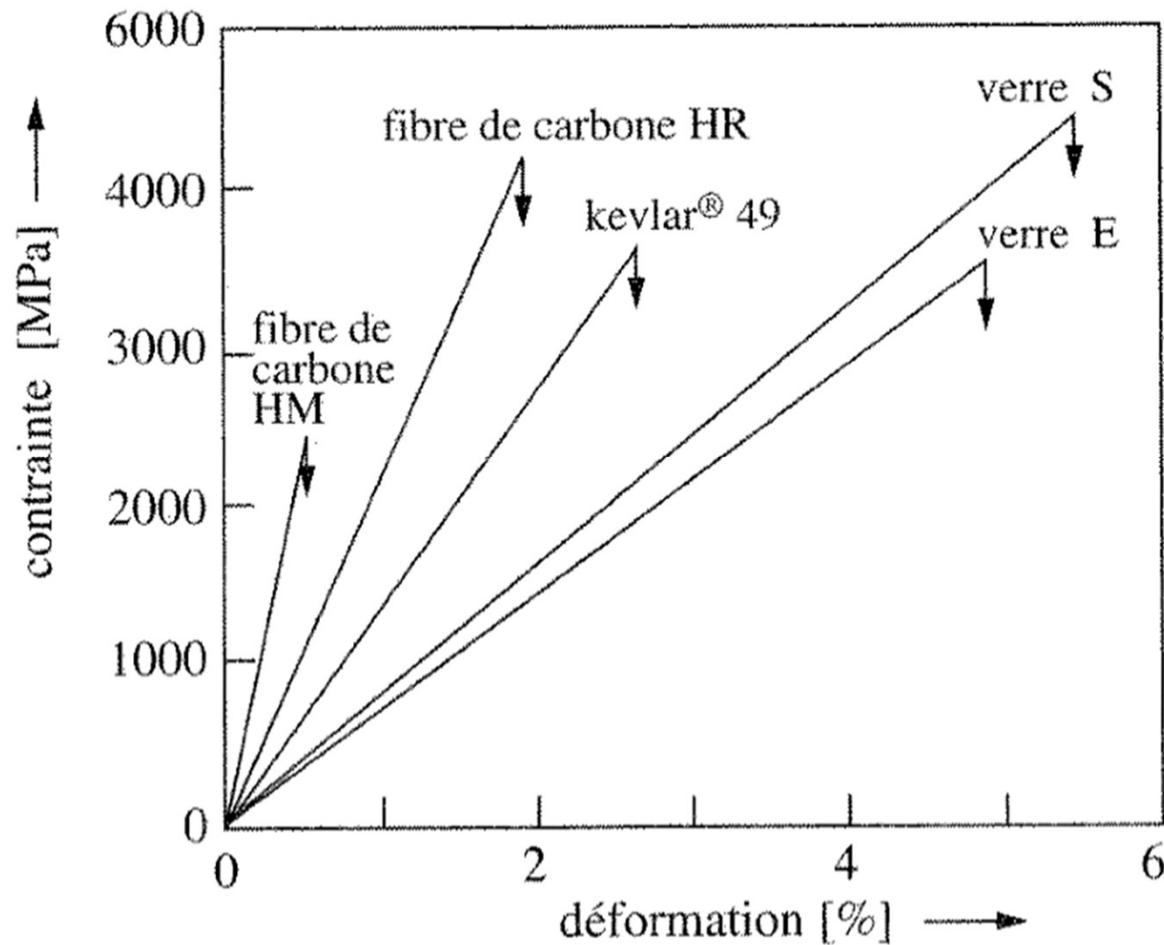
- Résistance: 2.7 à 3 GPa

- élongation: 2.5 à 3.5 %

-Problèmes: Résistance aux UV, compression.

Product type	Kevlar	Kevlar	Kevlar 49	Kevlar 68	Kevlar 119	Kevlar 129	Kevlar KM2
Denier per filament	1.5, 2.25	1.5, 2.25	1.5	2.25	1.5, 2.25	1.5	1.5
Filament diameter (mm)	0.012, 0.015	0.012, 0.015	0.012	0.012	0.012, 0.015	0.012	0.012
Density (g cm^{-3})	1.44	1.44	1.45	1.44	1.44	1.45	1.44
Tenacity (g den^{-1})	23	23	23	23.7	24	26.5	26
(GPa)	2.9	2.9	2.9	3.0	3.1	3.4	3.3
Elongation (%)	3.6	3.6	2.8	3.3	4.4	3.3	4.2
Tensile modulus (g den^{-1})	550	550	950	780	430	780	500
(GPa)	70	70	135	99	55	99	64
Moisture regain (%)	5-7	5-7	3-4	4-6	5-7	4-6	5-7

Comparaison carbone-verre-aramide



Les fibres céramiques

Exemple: Alumine

Nextel 312® : Silica-alumina fibers

Al₂O₃ 62% / SiO₂ 24% / B₂O₃ 14%

Nextel 610: Alumina fiber

These fibers offer :

- Good chemical resistance
- Good electric properties ($\epsilon = 5,2$ à 9.3 GHz)
- Low porosity
- properties: 312: $E=138$ Gpa, $\sigma_{\max}=1725$ Mpa
610: $E=388$ Gpa, $\sigma_{\max}=3909$ MPa

Main drawback : Very high cost : 525 CHF/Kg = 840 x E-Glass



Les fibres naturelles



Chanvre, lin, jute, sisal, etc...
Abaca des Philippines
Noix de coco...



Artengo:
flax(5%)/carbon
epoxy



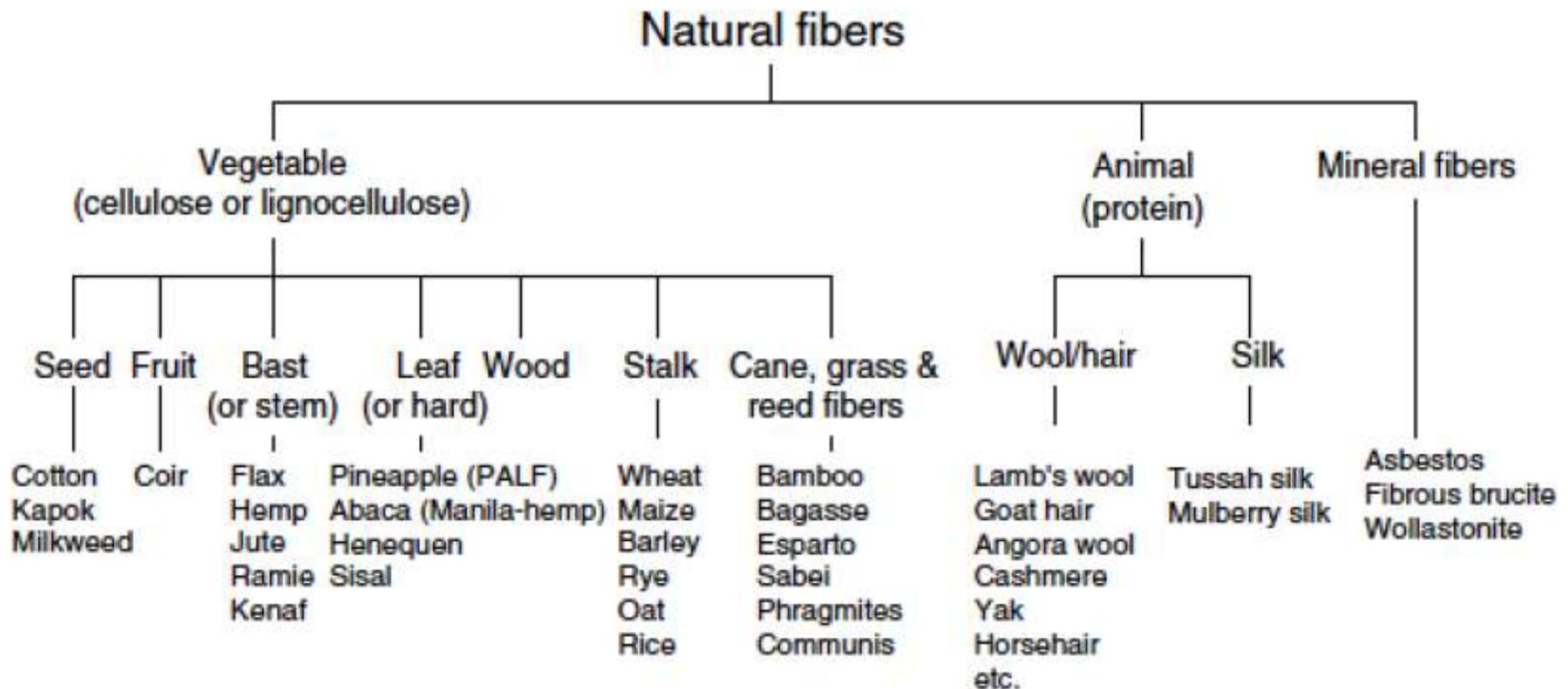
Stöckli



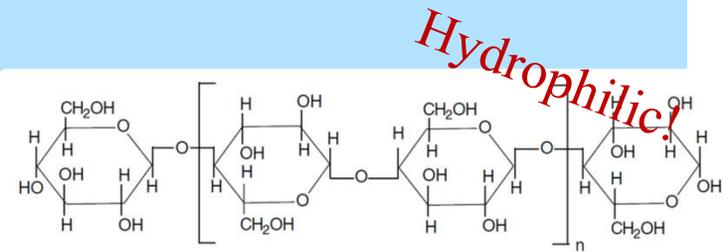
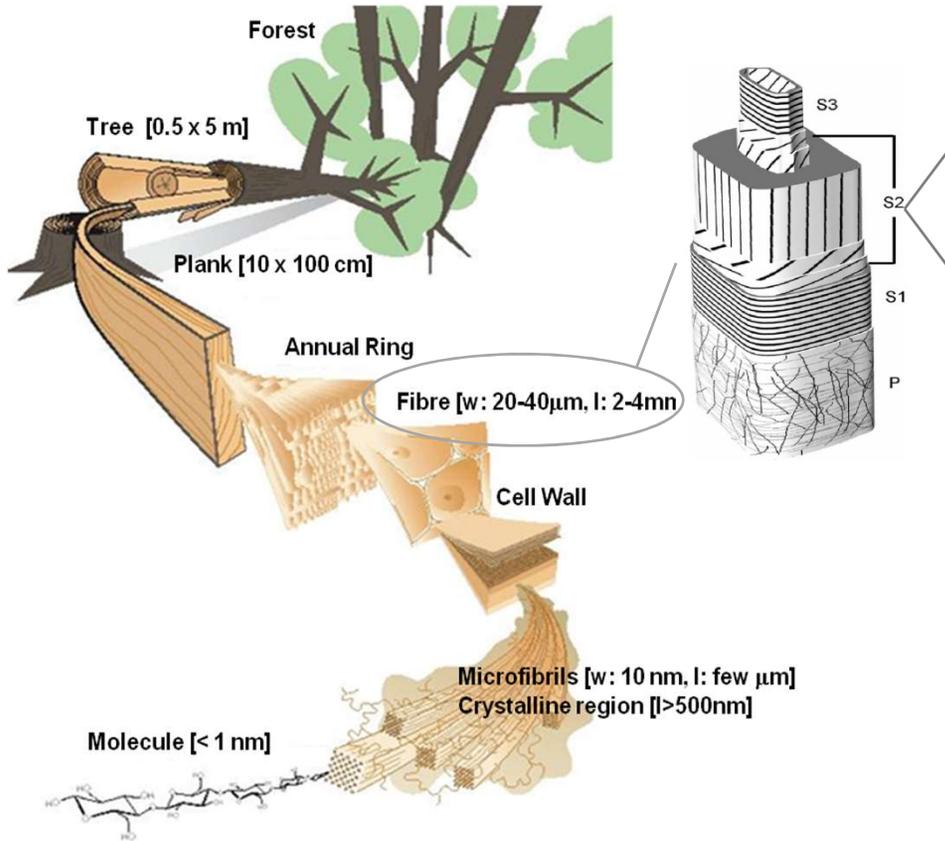
Mercedes A200

<http://www.notox.fr/>

Fabrication

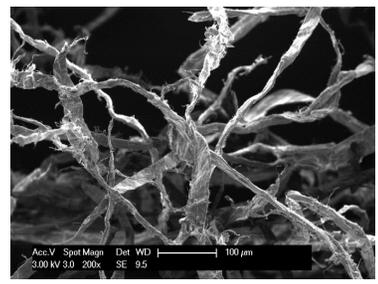


Fabrication

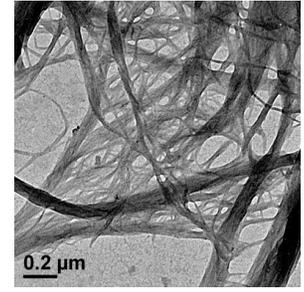


Microfibrils : **Cellulose**
 Matrix : **Hemicellulose and Lignin**

Wood Fiber
(WF)



Microfibrillated cellulose
(MFC)



* adapted from Neagu et al., PhD Thesis, KTH, 2006 and Mathew et al., 2005

Length l	2 to 4 mm	Few μm
Diameter d	20 to 60 μm	10-100 nm
Aspect ratio (l/d)	~ 80	~ 100
Young's Modulus (GPa)	40	70-130 (?)

Propriétés

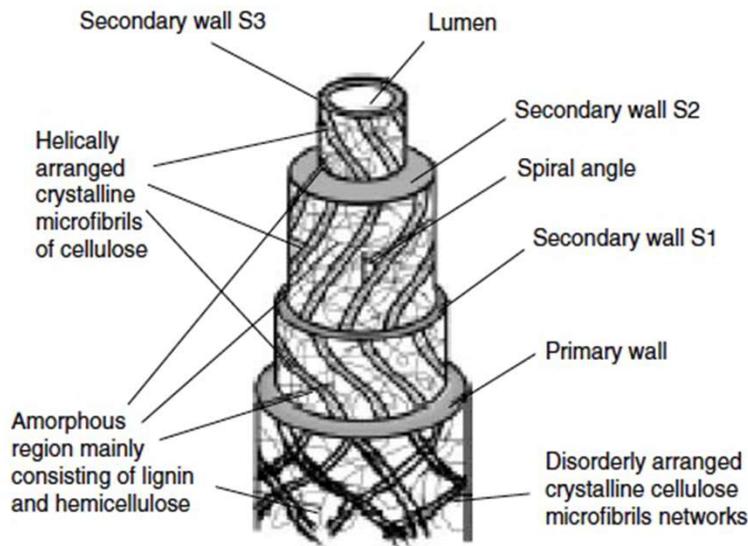
Fiber	Density (g cm ⁻³)	Diameter (μm)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)
Flax	1.5	40–600	345–1500	27.6	2.7–3.2
Hemp	1.47	25–500	690	70	1.6
Jute	1.3–1.49	25–200	393–800	13–26.5	1.16–1.5
Kenaf			930	53	1.6
Ramie	1.55	—	400–938	61.4–128	1.2–3.8
Nettle			650	38	1.7
Sisal	1.45	50–200	468–700	9.4–22	3–7
Henequen					
PALF		20–80	413–1627	34.5–82.5	1.6
Abaca			430–760		
Oil palm EFB	0.7–1.55	150–500	248	3.2	25
Oil palm mesocarp			80	0.5	17
Cotton	1.5–1.6	12–38	287–800	5.5–12.6	7–8
Coir	1.15–1.46	100–460	131–220	4–6	15–40
E-glass	2.55	<17	3400	73	2.5
Kevlar	1.44		3000	60	2.5–3.7
Carbon	1.78	5–7	3400 ^a –4800 ^b	240 ^b –425 ^a	1.4–1.8

^a Ultra high modulus carbon fibers.

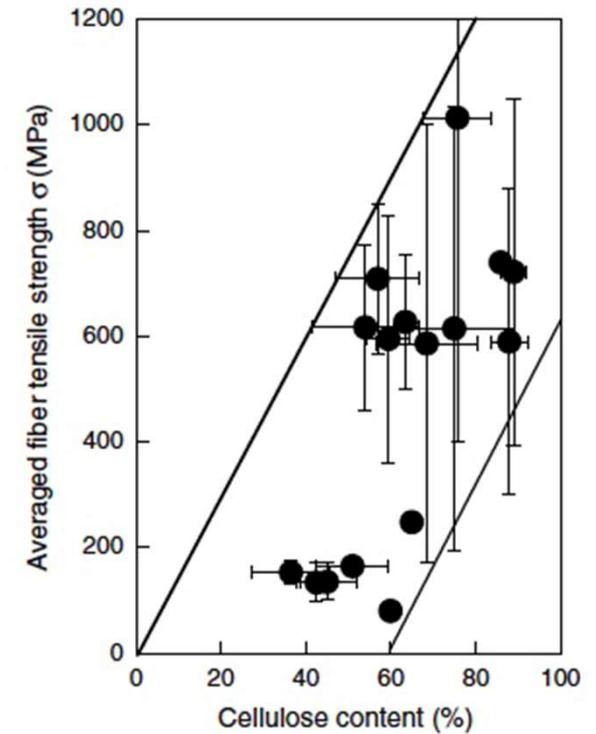
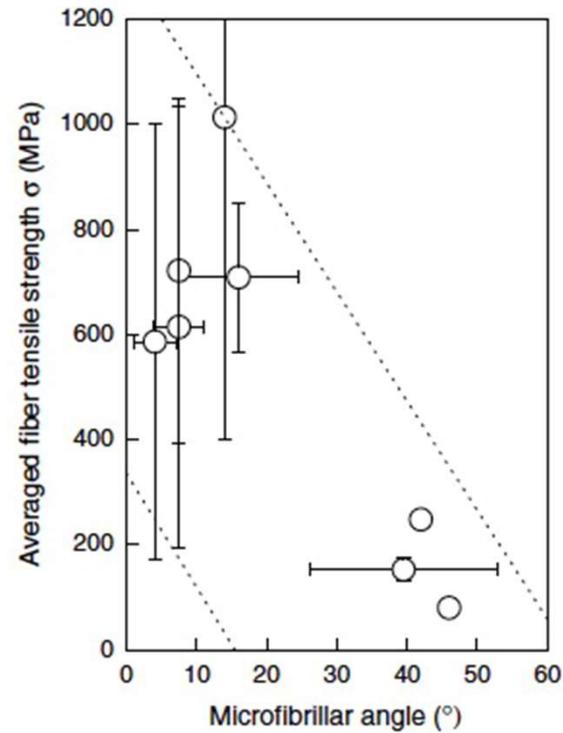
^b Ultra high tenacity carbon fibers.

+ écologiques, peu chères, bonne tenue mécanique
 - dispersion des propriétés, mise en oeuvre

Propriétés



Structure composite orientée



Thomas Lampke, A.B., Supriya Mishra, *Natural Fibres, Biopolymers, and Biocomposites*, Cambridge press, Editor 2005.

D' autres fibres...

UHMW-PE

(Ultra High Molecular Weight PE) Modulus: 85-98 GPa, $\sigma_{\max} = 2.5-3.1$ GPa

Spectra[®] } melting point at
 Dyneema[®] } 150° C

Exotic Organic Fibers

Zylon[®] [PBO (poly(p-phenylene-2,6-benzobisoxazole))]

Vectran[®] [LCP (Liquid Crystal Polymer)]

And other fibers ?

Dyneema
 Orientation > 95%
 Crystallinity up to 85%

Normal PE
 Orientation low
 Crystallinity < 60%



Normal polyethylene has a low orientation and crystallinity generally below 60%;
 Dyneema Purity has an orientation of approx. 98% and crystallinity up to 85%.

	Density	Tensile strength	Tensile modulus	Moisture regain	Thermal expansion	Dielectric cst		Dielectric	Chemical
	g/cm ³	MPa	GPa	%	10 ⁻⁶ .K ⁻¹	100KHz	1MHz	strength KV/mm	resistance
Zylon-HM	1.56	5800	280	0.6	-6	3	2.1	970	Very good
Vectran	1.4	2800-3200	65-71	< 0,1	-4.8	3,3 à 1 KHz		-	Very good

Basalt (basaltex)

Progression des fibres synthétiques

Fibre Type & Initial producer	Repeat Unit in the Macromolecule	Maximum Elastic Modulus (GPa)	Melting pt. or decomp. temp. °C
Polyamide 6 [Nylon 6] I.G.Farben	$\left[\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \right]_n$	4	230
Polyamide 6/6 [Nylon 6.6] Du Pont	$\left[\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \right]_n$	~5	260
Polyethylene terephthalate [Polyester] ICI	$\left[\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	~15	260
Poly(m-phenylenediamine-isophthalamide) Nomex Du Pont	$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCO})-\text{CO} \right]_n$	17	400
Poly-paraphenylene/3,4-diphenylether terephthalamide [Technora] Teijin	$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_m \left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_n$	70	500
Poly(p-phenylene terephthalamide) [Kevlar] Du Pont	$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_n$	135	550
Poly(p-phenylene benzobisoxazole) PBO [Zylon] Toyobo	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2-\text{O} \right]_n$	280	650
Poly{2,6-dimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridinylene-1,4 (2,5-dihydroxy) phenylene} (PIPD) M5 AKZO	$\left[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2-\text{N}_3 \right]_n$	330	650

Accroissement de la rigidité des unités macromoléculaires

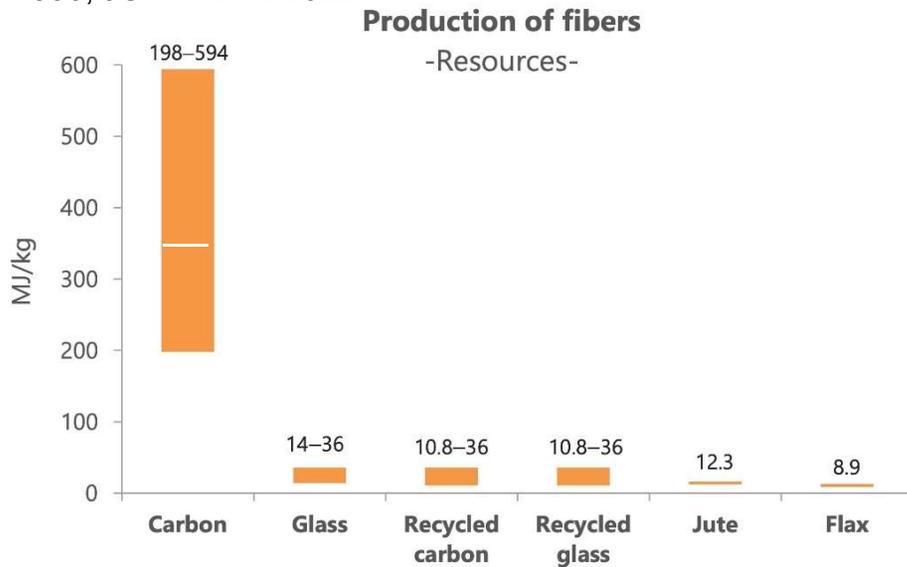
Sélection

Fibres	Avantages	Inconvénients
Verre	<ul style="list-style-type: none"> +++ prix ++ rapport performances mécaniques/prix ++ résistance spécifique ++ caractéristiques diélectriques ++ résistance élevée à T ++ conductivité et dilatation thermiques faibles 	<ul style="list-style-type: none"> --- vieillissement au contact de l'eau --- résistance aux acides et bases -- densité -- module
Carbone	<ul style="list-style-type: none"> ++++ caractéristiques mécaniques +++ inertie chimique ++ densité ++ tenue en température ++ faible coefficient d'expansion thermique ++ bonne conductibilité thermique 	<ul style="list-style-type: none"> --- résistance aux chocs -- résistance à l'abrasion -- Corrosion galvanique au contact des métaux - prix élevé
Aramide (Kevlar®)	<ul style="list-style-type: none"> ++++ résistance aux chocs ++ résistance à la traction ++ faible densité ++ dilatation thermique nulle ++ résistance a la fatigue et à l'abrasion ++ comportement chimique 	<ul style="list-style-type: none"> --- prix élevé --- usinabilité -- tenue en compression -- prise d'humidité importante -- adhérence à la matrice - décomposition à 400°C
Polyéthylène (Dyneema®)	<ul style="list-style-type: none"> ++++ résistance aux chocs +++ faible densité +++ comportement chimique ++ résistance à la traction 	<ul style="list-style-type: none"> ----- point de fusion à 150° ---- adhérence avec la matrice - usinabilité

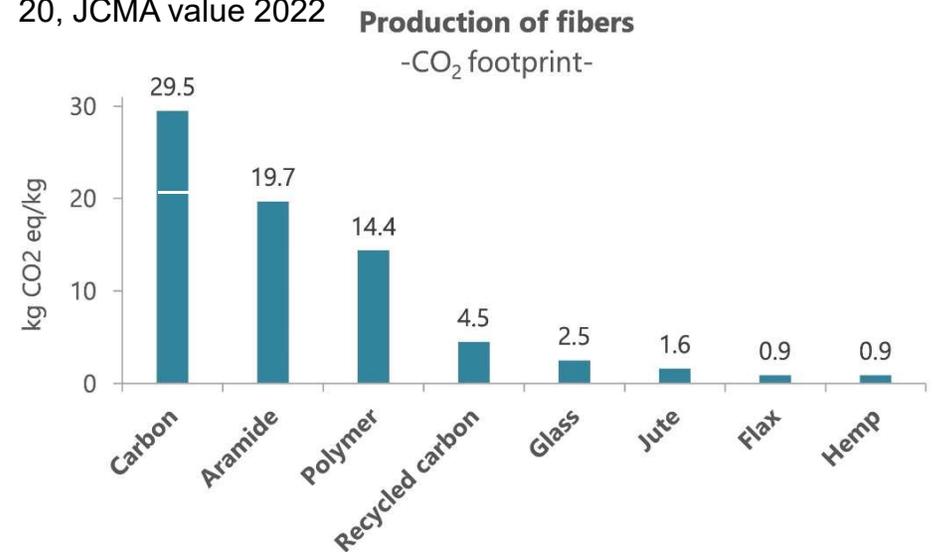
Sélection

Ressources nécessaires et impact CO_2 d'un kilo de fibres

350, JCMA value 2022



20, JCMA value 2022



Sources: Ecoinvent database; JEC observer 2021: Current trends in the global composite industry 2020-2050; Niels de Beus, Michael Carus, Martha Barth. 2019: Carbon footprint and sustainability of different natural fibres for biocomposite and insulation material, Teijin website, Dyneema website, JCMA website

Critères de choix des fibres

Cahier des charges du produit à réaliser:

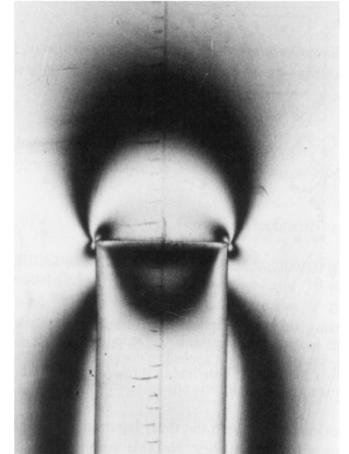
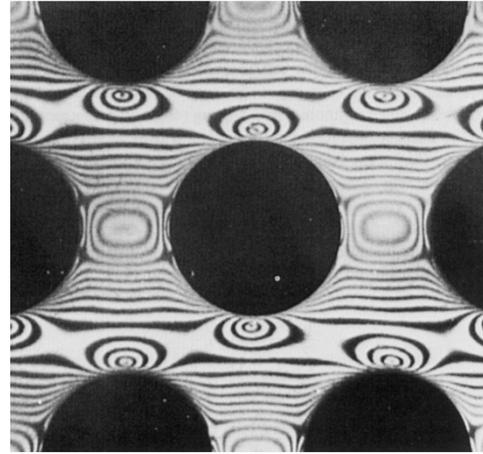
- compromis rigidité/masse/coût
- élongation à rupture
- température d'utilisation
- résistance à l'impact, en compression, en cisaillement...
- résistance chimique, aux UV, corrosion
- conductivité électrique, thermique
- coefficient d'expansion thermique de la pièce
- compatibilité avec la matrice choisie
- choix de la technique de mise en oeuvre

Les matrices polymères

Rôle de la matrice: assurer le transfert et la répartition des charges (contraintes) entre les fibres

•Matrice idéale:

- Faible viscosité (pour imprégner facilement les fibres)
- Propriétés mécaniques élevées
- Bonne résistance thermique
- Bonne résistance chimique et à l'humidité
- Adhésion élevée aux fibres
- Faible retrait à la mise en œuvre
- Résistance au feu et à l'émission des gaz toxiques
- Bas prix



Visualisation des isochromes (lignes d'isocontraintes) dans une matrice polymère enrobant des fibres

Les matrices polymères

Thermodurcis

Avantages

- + Résines liquides à T ambiante
- + Facilité de mise en oeuvre (EP, UP)
- + Durcissement entre 5 et 180C (EP)
- + Prix raisonnable
- + Grande variété de formulation possibles
- + Bonne adhésion aux fibres
- + Amorphe

Inconvénients

- Volatilité, toxicité, allergies
- Résistance à l'humidité
- Résistance aux chocs
- Contrôle de la réaction chimique

Thermoplastiques

Avantages

- + Mise en oeuvre rapide, par élévation de T
- + Procédés de mise en oeuvre des thermoplastiques utilisable avec les fibres courtes
- + Bonne résistance à l'humidité
- + Recyclage aisé

Inconvénients

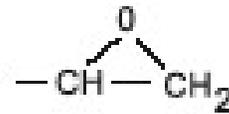
- Souvent peu résistantes à la T
- Retrait au moulage (matrices s- c)
- Mauvaise résistance chimique
- Adhésion aux fibres souvent problématique
- Propriétés mécaniques faibles, fluage

Vitrimères : Nouvelles résines (depuis 2010 environ), basée sur une chimie de réseaux covalents adaptatifs (CAN), par exemple entre alcool et ester, qui sont réticulés mais peuvent être reformés en chauffant, et mieux recyclés.

Les matrices thermodurcissables

Epoxy resin

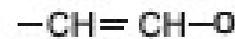
(oxirane)



Prix: environ quelques francs du kg
Module: E=quelques GPa

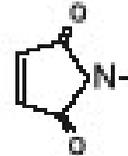
Unsaturated Polyesters

(C=C double bond)



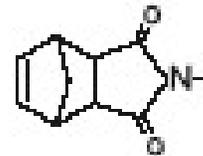
Maleimides

(C=C double bond)



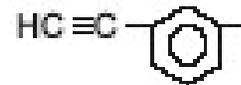
Nadimides

(C=C double bond)



Ethynyl terminated resin

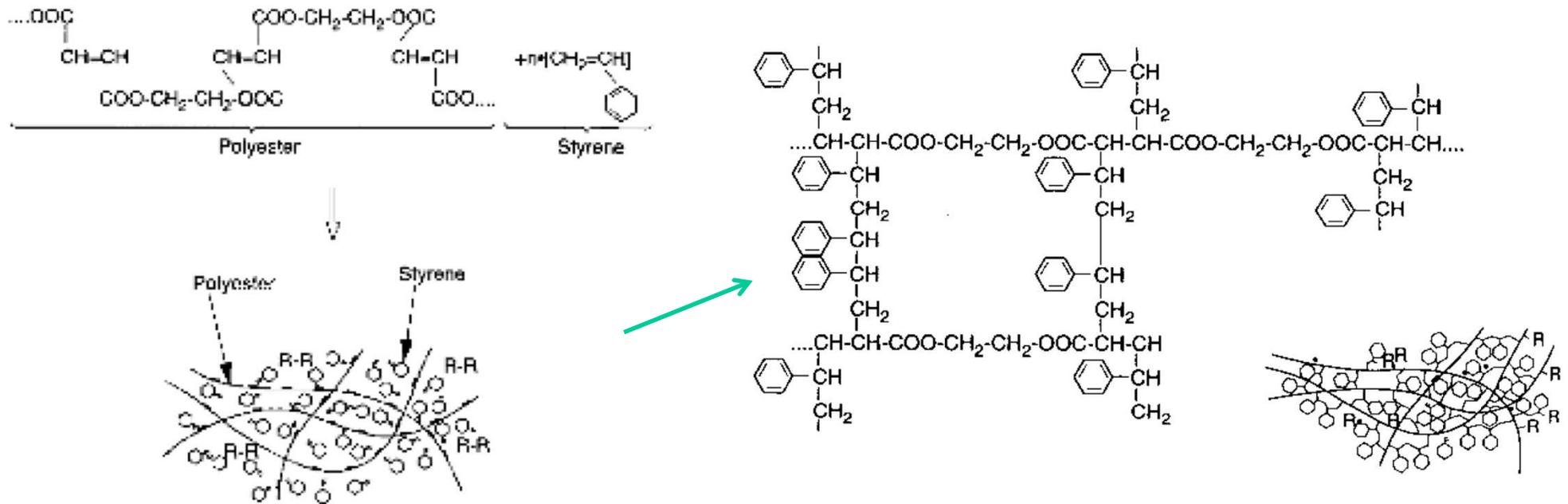
(triple-bond)



Les matrices thermodurcissables

Polyesters insaturés : couramment utilisés (coques, grands panneaux, automobile).

Préparation: en solution dans le styrène, ajout de catalyseur et d'inhibiteurs de réaction.

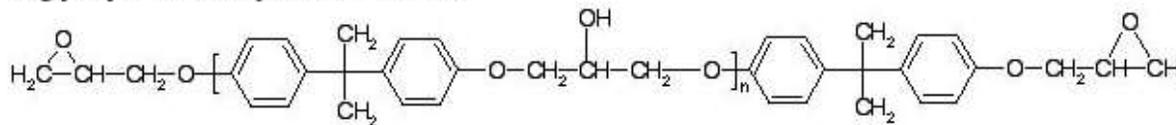


Les matrices thermodurcissables

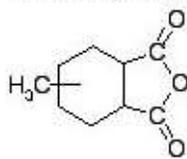
Epoxydes: Découvertes en Suisse par Ciba en 1943.

Préparation: monomère et durcisseur (amine ou anhydride)
-> réseau tridimensionnel, insoluble et infusible

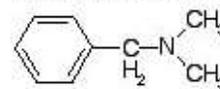
Diglycidyl ether of bisphenol A - DGEBA



Methyl-hexahydrophthalic anhydride - MHHPA



Benzyl-dimethylamine - BDMA



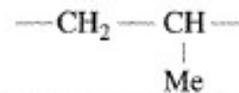
Les matrices thermoplastiques

Thermoplastiques linéaires, amorphes ou semi-cristallins

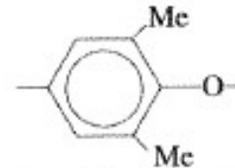
Polyamide (PA)



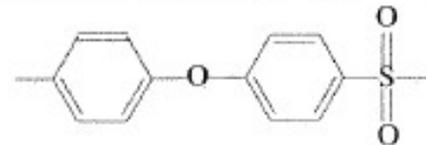
Polypropylène (PP)



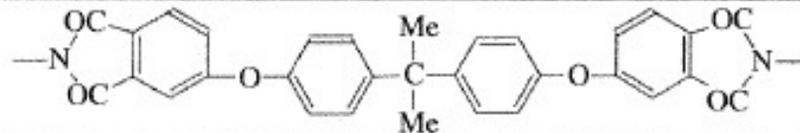
Poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther)
(PPE) amorphe



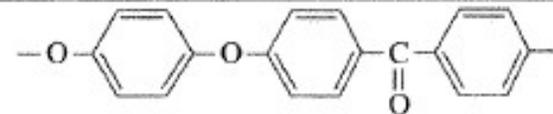
Poly(*p*-phénylène-éther-sulfone)
(PES) amorphe



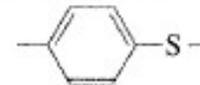
Polyétherimide
(PEI)
amorphe



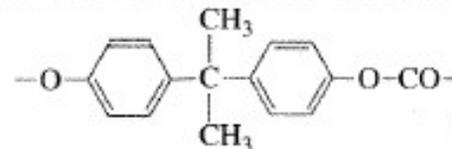
Poly(*p*-phénylène-éther-éther-cétone)
(PEEK) semicristallin



Poly(sulfure de *p*-phénylène)
(PPS) semicristallin



Polycarbonate de bisphénol-A
(PC) amorphe



Prix et températures de transition

Table 1 Thermoplastic selling prices and transition temperatures.

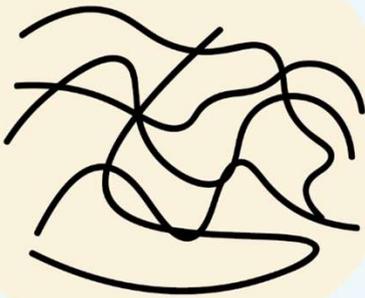
Type	Abbreviation	Prices		Transition temperatures	
		(\$lb ⁻¹)	(\$kg ⁻¹)	T _g (°C)	T _m (°C)
Polyolefins					
Polyethylene, low-density	LDPE	0.41	0.90	-90	120
Polyethylene, high-density	HDPE	0.39	0.86	-30	135
Polypropylene	PP	0.28	0.62	-20	165
Styrenics					
Polystyrene, "crystal"	PS	0.39	0.86	100	am
Polystyrene, impact mod.	HIPS	0.44	0.97	100	am
Acrylonitrile/butadiene/styrene	ABS	0.90	1.98	100	am
Styrene/acrylonitrile	SAN	0.87	1.91	110	am
Styrene/acrylic	S/A	1.10	2.42	100	am
Styrene/maleic anhydride	SMA	1.13	2.48	115	am
Vinyls					
Polyvinyl chloride	PVC	0.37	0.82	85	am
Chlorinated PVC	CPVC	1.19	2.62	100	am
Acrylics					
Polymethylmethacrylate	PMMA	0.85	1.87	100	am
PVC/acrylic blend	PVC/MA	1.50	3.31	90	am
Fluoropolymers					
Polychlorotrifluoroethylene	CTFE	45.00	99.18	30	235
Polytetrafluoroethylene	PTFE	7.00	15.43	27	325
Polyvinylidene fluoride	PVDF	6.75	14.88	-30	170
Polyesters					
Polyethylene terephthalate	PET	0.54	1.19	80	250
Polyester, PETG	PETG	0.98	2.16	80	am
Polybutylene terephthalate	PBT	1.45	3.20		235
Polyarylate	PAR	2.40	5.29	190	am
Liquid crystal polyester	LCP	12.00	26.45		400

Prix et températures de transition

Polyamides (nylons)					
Nylon type 6	N6	1.30	2.87	60	220
Nylon type 66	N66	1.40	3.07	70	260
Nylon type 11	N11	3.35	7.38	- 70	185
Nylon type 12	N12	3.30	7.26		190
Polyphthalamide	PPA				310
Polyamideimide	PAI	26.10	57.52	275	am
Polyimides					
Polyetherimide	PEI	6.41	14.13	215	am
Polyimide	PI			320	385
Polyethers					
Polyacetal	POM	1.25	2.76	- 75	175
Polycarbonate	PC	1.55	3.42	150	am
Polyphenylene oxide blend	PPO	1.80	3.97	110-190	am
Polyaryletherketone	PAEK	29.50	65.02	138	320-380
Polyetheretherketone	PEEK	33.00	72.73	145	335
Sulfur-containing polymers					
Polyphenylene sulfide	PPS			90	285
Polysulfone	PSF	4.40	9.70	190	am
Polyethersulfone	PES	4.40	9.70	225	am
Polyarylsulfone	PAS	4.40	9.70	220	am
Additional thermoplastics					
Acrylonitrile copolymer	ANC	1.25	2.76	95	am
Polyurethane	TPU	2.10	4.63		am

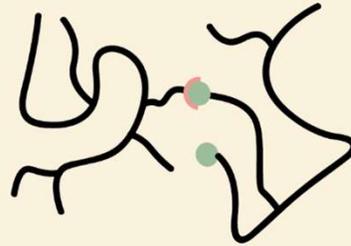
Vitrimères

Thermoplastics



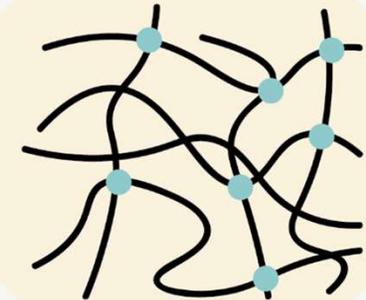
- No crosslinks
- Reprocessable
- Recyclable
- Viscosity drop when heated
- Low thermal/chemical resistance

Vitrimers



- Dynamic crosslinked network
- Poor thermal/chemical resistance
- Malleable when heated
- Reprocessable
- Recyclable

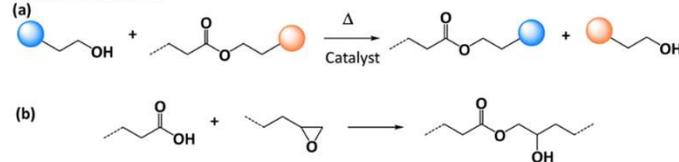
Thermosets



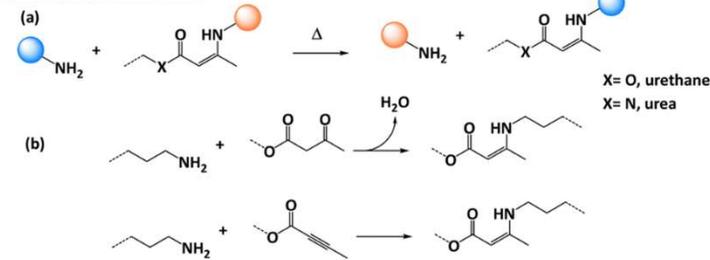
- Crosslinked network
- Good mechanical properties
- High thermal/chemical resistance
- Non-reprocessable
- Non-recyclable
- Often low viscosity

Vitrimères

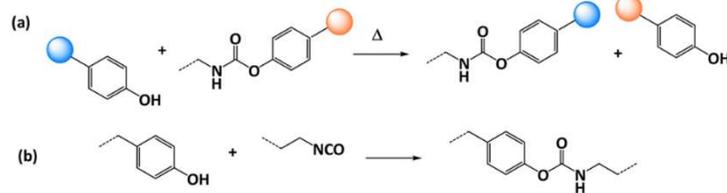
i) Transesterification



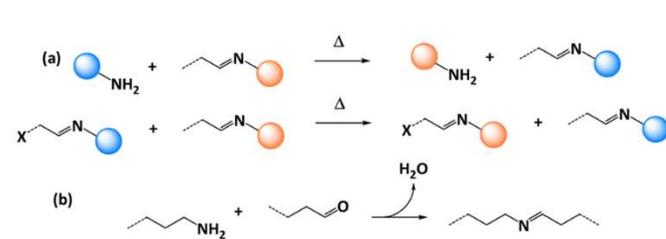
iii) Vinylogous urethane/urea



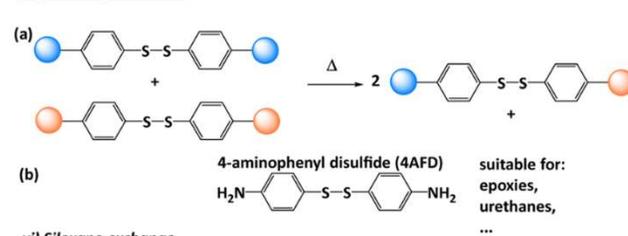
v) Transcarbamoylation



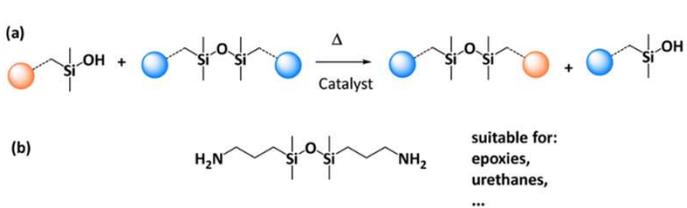
ii) Imine exchange



iv) Disulfide metathesis



vi) Siloxane exchange



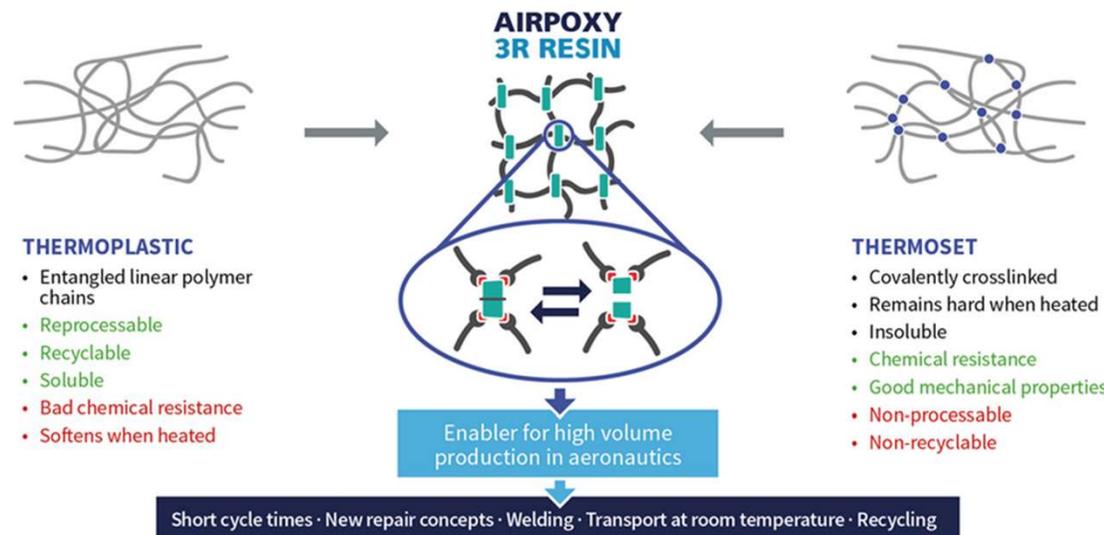
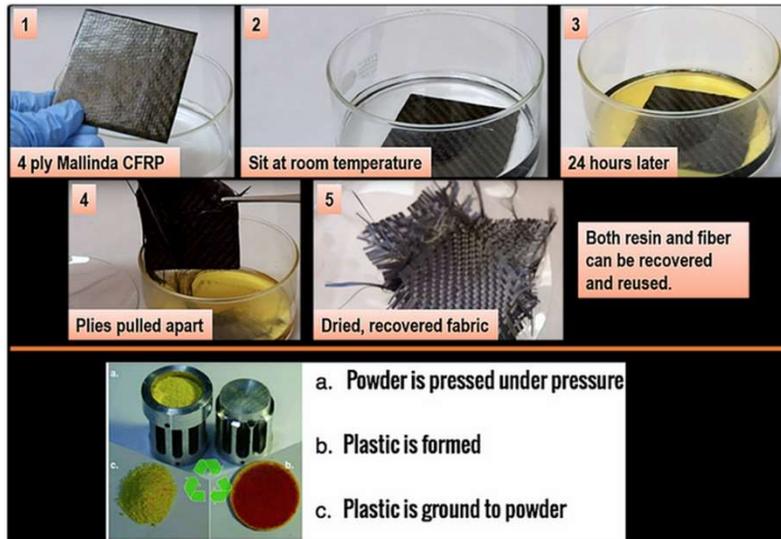
Beaucoup de possibilités, en fort développement, grace au potentiel de recyclage et de remise en forme.

Wim Denissen, Ives De Baere, Wim Van Paepegem, Ludwik Leibler, Johan Winne, and Filip E. Du Prez. Vinylogous Urea Vitrimers and Their Application in Fiber Reinforced Composites. *Macromolecules*, 51(5):2054–2064, March 2018. Publisher: American Chemical Society. doi:10.1021/acs.macromol.7b02407
Vincent Schenk, Karine Labastie, Mathias Destarac, Philippe Olivier and Marc Guerre, Vitrimers composites: current status and future challenges *Mater. Adv.*, 2022, 3, 8012.

Vitrimères

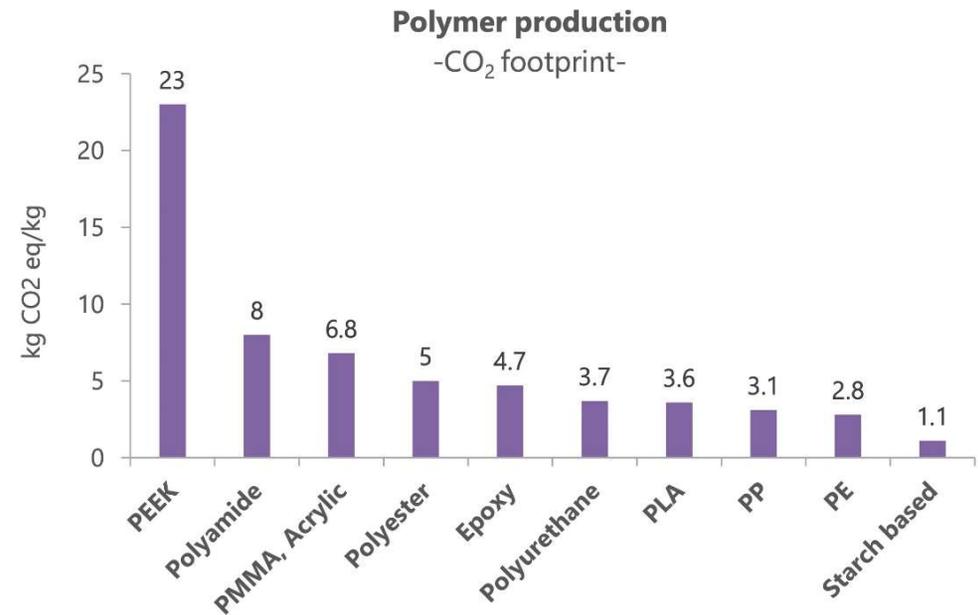
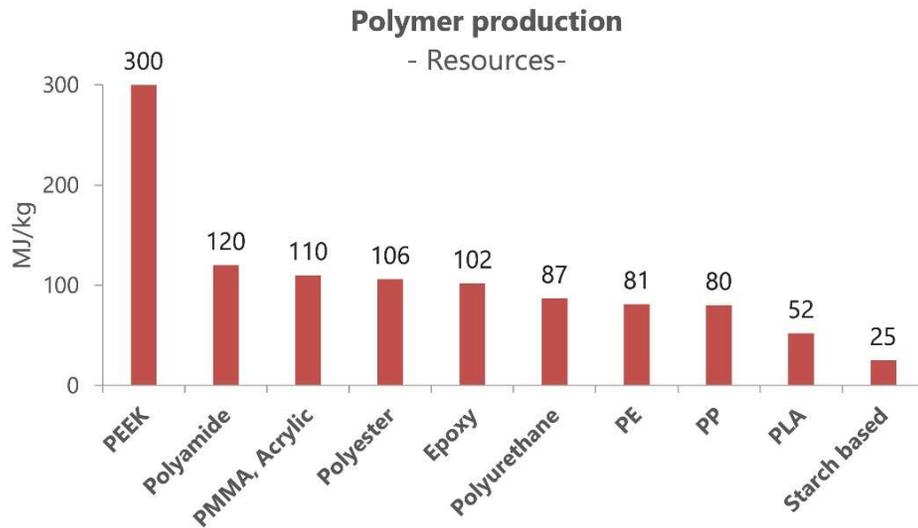
Exemple commercial: Mallinda

Airpoxy



Sélection

Ressources nécessaires et impact CO_2 d'un kilo de matrice



Sources: Ecoinvent database; Ashby, Materials and sustainable development

Les matrices: exemples d'applications

Thermodurcis

Matrice	Applications	propriétés
Epoxydes (EP)	Avionique, sport et loisirs (skis, tennis, voile, casques, F1), circuits imprimés, robots	Excellente adhésion, bonnes propriétés mécaniques et chimiques
Polyesters (UP)	Génie civil, architecture, voile (loisir)	Bon marché, faible viscosité, bonne résistance chimique
Phénoliques (PF)	Connectique, mécanique, composites HT, imprégnation de noyau pour sandwich	Fragile, résistant à la T
Polyimides (PI)	Connectique, mécanique, composites HT (200°C)	Fragile, difficile à mettre en œuvre, résistant à la T

Thermoplastes

Polyétheréthercétone (PEEK)	Avionique, pièces technique (palliers), composites HT	S-C, Tf : 334°C, T _{max} : 240°C Disponible sous forme de préimprégnés
Polysulfone (PSU)	Connecteurs, pièces mécaniques, microtechnique	Amorphe, T _g : 320°C, T _{max} : 220°C
Polysulfure de phénylène (PPS)	Mécanique, microtechnique	S-C, Tf : 288°C, T _{max} : 240°C
Polyamide (PA)	Dans tous les domaines	S-C, Tf : 176-220°C, T _{max} : 110°C
Polyester (PET, PBT)	Mécanique, microtechnique	S-C, T _q : 70°C, T _{max} : 110°C
Polycarbonate (PC)	Mécanique, microtechnique	Amorphe, T _g : 141°C, T _{max} : 120°C
Polypropylène (PP)	Automobile (pare-chocs, pièces de carrosserie), microtechnique	S-C, Tf : 140°C, T _{max} : 90°C