

# Les composites thermoplastiques

## Définition

---

Par définition, un thermoplastique (*anglais :thermoplast*) est un matériau à base de polymère (composé de macromolécules) qui peut être mis en forme, à l'état liquide (visqueux) à une température soit supérieure à sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) (thermoplastiques amorphes) ou supérieure à sa température de fusion ( $T_m$ ) (thermoplastiques semi-cristallins). Sur le plan de la microstructure, il se compose de molécules longues, linéaires ou ramifiées, mais chimiquement séparées l'une de l'autre.

A l'opposé, un thermodurcissable (*anglais :thermoset*) est un matériau polymère à base de résine qui ne peut être mis en forme, en principe, qu'une seule fois, lors de sa synthèse. Sur le plan de la microstructure, il se présente sous forme d'un réseau continu d'atomes reliés chimiquement entre eux par des liaisons fortes (covalentes). Il peut être considéré comme composé d'une seule macromolécule géante. On comprend donc qu'il ne peut être mis en forme qu'une seule fois, lors de sa synthèse. En dessous de sa  $T_g$ , il est dur et généralement cassant (fragile). Au-dessus de  $T_g$ , selon la densité du réseau de liaisons, il est soit dur et résistant (réseau dense) soit très souple (réseau lâche), on parle alors d'élastomère ou de caoutchouc (fig 1).

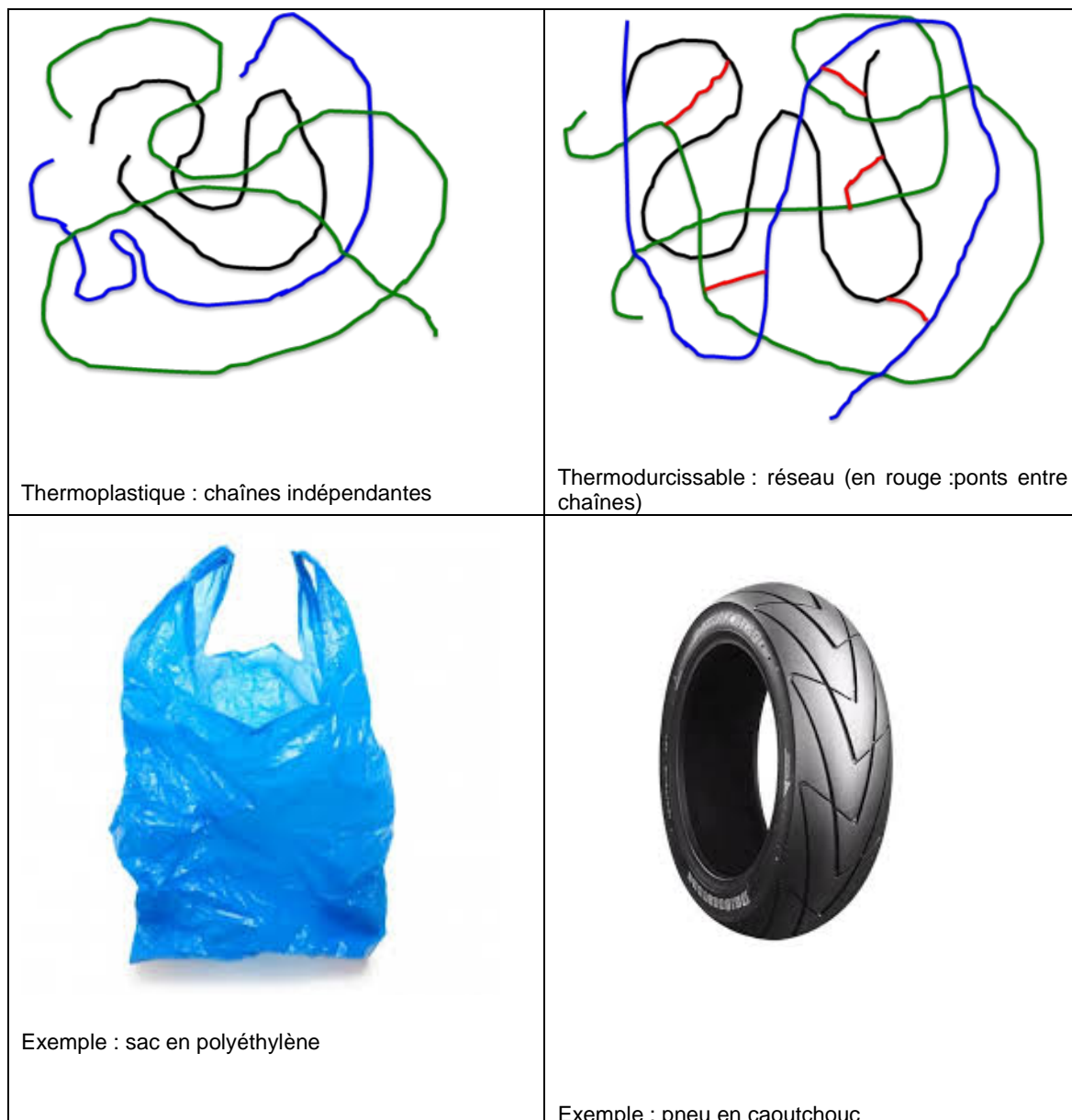


Fig 1 : microstructures des thermoplastiques et des thermodurcissables

## Propriétés d'usage

La température limite d'utilisation (théorique) d'un thermoplastique est donc, soit sa  $T_g$ , s'il s'agit d'un thermoplastique amorphe, soit sa  $T_m$  s'il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin. Il ne s'agit cependant que d'une limite théorique car le module d'élasticité  $E$  (la rigidité) d'un thermoplastique semi-cristallin diminue considérablement dès que sa température dépasse  $T_g$ , c'est à dire bien plus bas que  $T_m$ . La fig 2. montre la variation du module  $E$  d'un thermoplastique amorphe et d'un thermoplastique semi-cristallin avec la température.

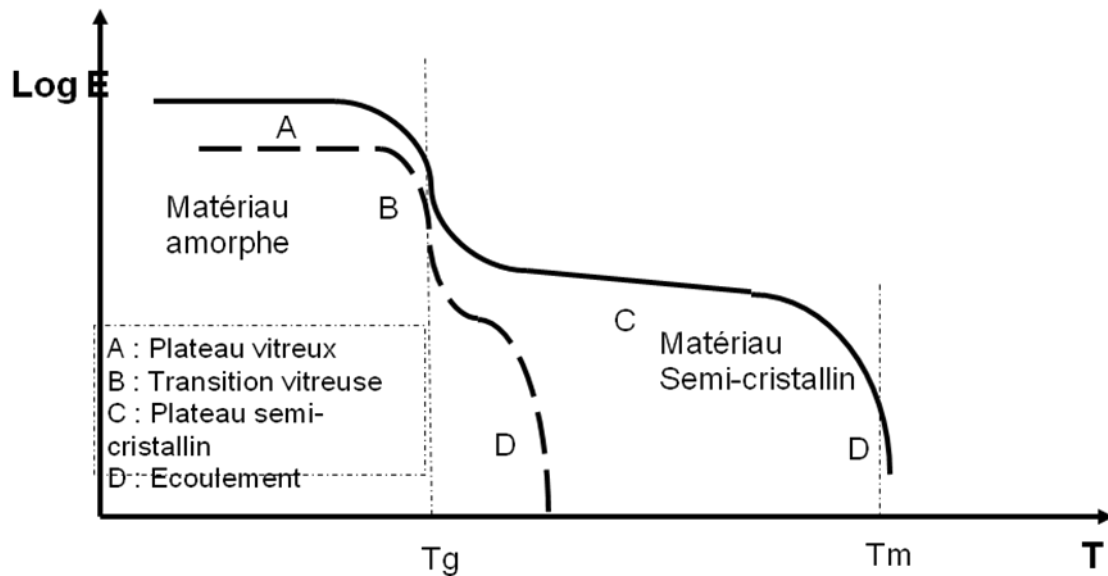


Fig 2. courbe  $\log E / (T^\circ)$  de thermoplastiques amorphe et semi-cristallin.

Il est particulièrement intéressant de renforcer un matériau thermoplastique semi-cristallin par des fibres (par exemple), donc d'en faire un composite, car cela permet d'augmenter considérablement  $E$  au-dessus de  $T_g$ , donc de l'utiliser sous des contraintes intéressantes (comme matériau rigide) à plus haute température. (Fig 3)

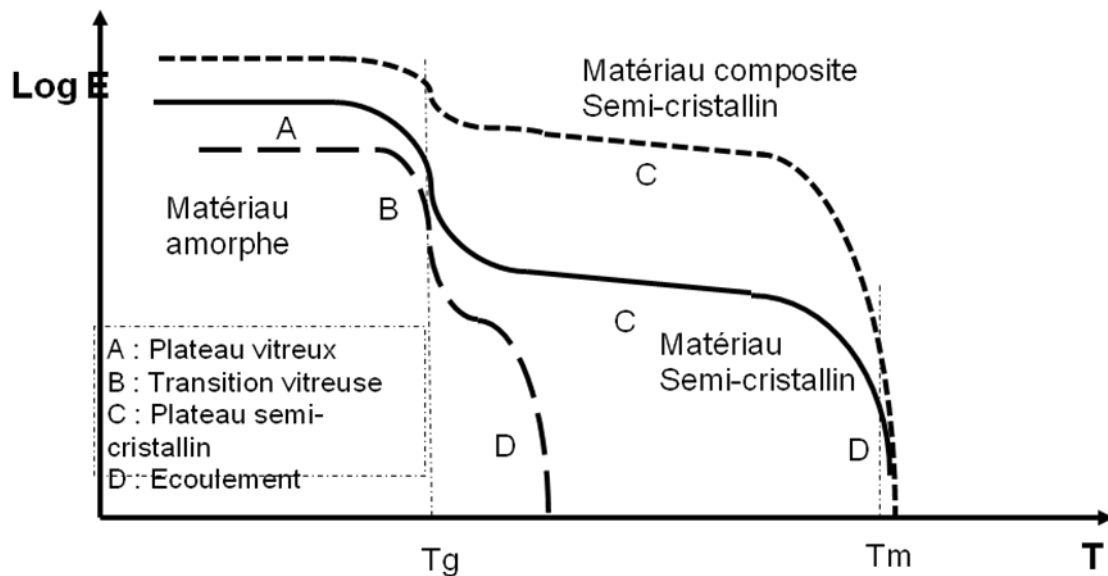


Fig 3. courbe  $\log E / (T^\circ)$  de thermoplastique semi-cristallin renforcé par des fibres.

## Avantages

Le principal avantage des composites thermoplastiques par rapport aux thermodurcissables est donc de pouvoir les mettre en œuvre (et les re-mettre en œuvre ou les recycler) à l'état fondu. Néanmoins, à l'état fondu, leur viscosité est supérieure de plusieurs ordres de grandeur (500 à 1000 fois) à celle des résines thermodurcissables.

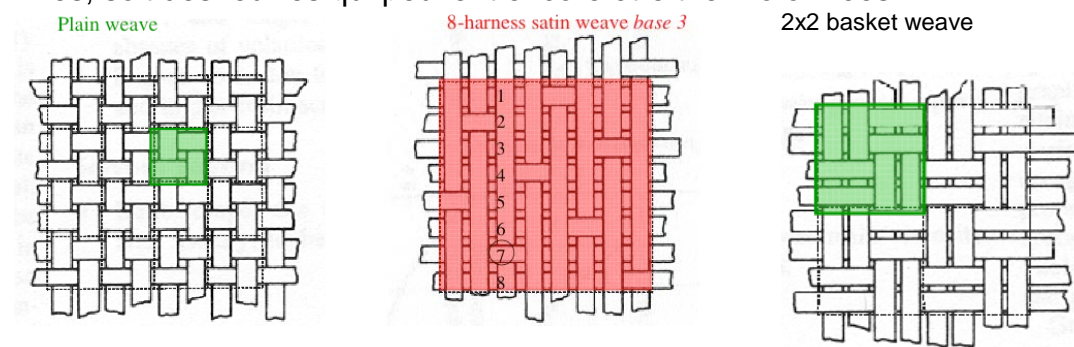
Sauf dans quelques cas (polymérisation par ouverture de cycle ou ROP pour « Ring Opening Polymerisation » comme dans le cas du RRIM du polyamide 6<sup>1</sup>, ou du c-BT, ou de l'APLC-12<sup>2</sup> ...) la polymérisation n'est donc pas réalisée dans le moule lors de la mise en œuvre, mais dans une étape de synthèse préalable. Les techniques de mise en œuvre des composites thermoplastiques sont donc très différentes des techniques applicables aux thermodurcissables.

Pour mettre en œuvre les composites thermoplastiques, il faut donc, le plus souvent, tout d'abord les plastifier et/ou les fondre dans une machine de mise en œuvre comme une extrudeuse ou une presse à injection. En raison du cisaillement important subi par la matière dans ces machines, il n'est pas possible d'incorporer à la matrice polymère des fibres continues (longues) par ces méthodes. Elles y sont coupées en fibres (très) courtes voire broyées.

Il faut donc distinguer les composites thermoplastiques à fibres longues, qu'il faut mettre en œuvre par des techniques particulières, réservées aux productions limitées ( $\pm 1000$  pièces/an), et les composites thermoplastiques à fibres courtes, qui peuvent être mis en œuvre par les techniques classiques de grande production ( $>\pm 10000$  pièces/an) (extrusion, injection,...) adaptées aux thermoplastiques.

## Composites thermoplastiques à fibres longues

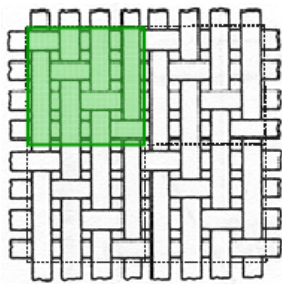
Pour mettre en œuvre des composites thermoplastiques à fibres longues, la méthode la plus courante est de réaliser des rubans ou des laminats (ou prepregs) de fibres enduites de polymère. Ces « prepregs » sont ensuite alignés ou tissés selon différentes géométries pour en faire des préformes (fig 2). Ces préformes sont mises en forme sous presse (par compression) à des températures suffisantes pour permettre au polymère de remplir tous les vides. On obtient ainsi soit des pièces finies, soit des feuilles qui peuvent encore être thermoformées.



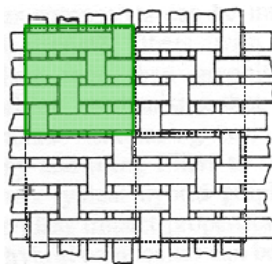
<sup>1</sup> Mazumdar S.: Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering (2001), Brown M.W.R, Johnson A. F., Coates P. D. Reactive Processing of Polymers (1994)

<sup>2</sup> [www.eirecomposites.com](http://www.eirecomposites.com)

1/3 Twill (right handed)



3/1 Twill (left handed)



5-harness-satin base 2

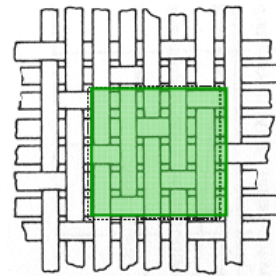


Figure 4: exemples de tissage de preregs

La mise en œuvre de composites thermoplastiques nécessite de travailler à haute pression, et exige donc des outillages plus robustes et plus complexes que les thermodurcissables. De plus, les thermoplastiques devant être travaillés à haute température requièrent plus de dépense d'énergie pour leur transformation. Par comparaison, les composites thermoplastiques ont aussi des températures maximales d'utilisation différentes et souvent inférieures aux thermodurcissables.

A côté de la mise en œuvre des composites thermoplastiques sous forme de « preregs » il faut aussi mentionner le procédé de « comélangé » qui consiste à réaliser des fils constitués de fibres de renfort et de fibres de polymère thermoplastiques (fig 5) . Des préformes réalisées au moyen de ces fils peuvent être mises en forme, à des températures où le thermoplastique est fondu, sous forme de composites thermoplastiques à fibres longues.

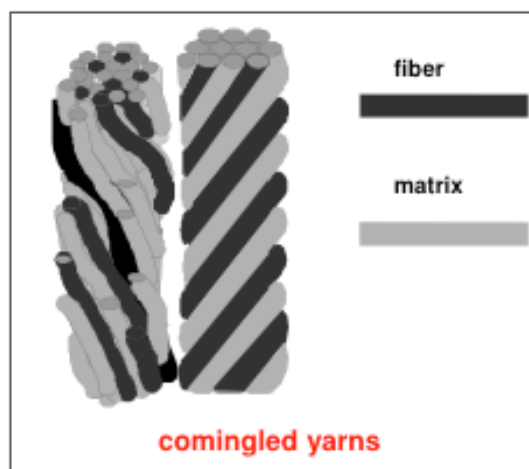


Figure 5 : Fibres en « comélangé »

La table 1 reprend quelques thermoplastiques utilisés communément comme matrices de composites avec leurs Tg's, leurs Tm's et leurs températures de mise en œuvre.

Matrice	Morphologie	Tg (°C)	Tm (°C)	T° process(°C)
PBT	Semi-crist.	56	223	250
PA-6	Semi-crist.	48	219	245
PA-12	Semi-crist.	52	176	224
PP	Semi-crist.	-20	176	190
PEEK	Semi-crist.	143	343	390
PEI	amorphe	217	/	330
PPS	Semi-crist.	89	307	327
PEKK	Semi-crist.	156	306	340

Table 1 : Thermoplastiques utilisés comme matrices de composites

Un avantage important des matrices thermoplastiques est leur flexibilité plus importante que les matrices thermodurcissables. Par comparaison avec les composites thermodurcissables, cette plus grande flexibilité confère aux composites thermoplastiques une meilleure résistance aux chocs et une meilleure résistance après impact. C'est pour cette raison aussi que des thermoplastiques sont maintenant incorporés, dans certaines conditions, dans les formulations de composites thermodurcissables<sup>3</sup>, mais les proportions demeurent limitées, ce qui n'en fait donc pas, à proprement parler des composites thermoplastiques.

Les "prepregs" thermoplastiques peuvent aussi être mis en œuvre par certaines techniques analogues aux « prepregs » à base de thermodurcissables, comme l'enroulement filamentaire, le calandrage ou la pultrusion.

Outre la compression simple, les feuilles de composites préformées peuvent, elles, être mises en œuvre, par des techniques analogues au thermoformage des thermoplastiques, comme le moulage par diaphragme, l'hydroformage ou la mise en forme par tampon de caoutchouc. Toutes trois peuvent être schématisées comme à la fig 5.

<sup>3</sup> Dumont D., Thermoplastic as nanofiller carrier into epoxy resin:: Application to delivery of carbon nanotubes or layered clay in composites processed by RTM. Thèse, Louvain-la-Neuve, 2012

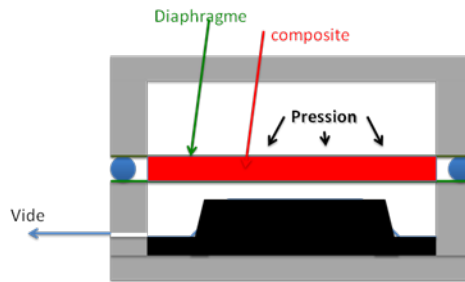


Fig 5 : Mise en forme de feuilles de composites thermoplastiques<sup>4</sup> par diaphragme. Pour l'hydroformage, la pression est apportée par un fluide hydraulique, pour la méthode du tampon caoutchouc, toute la zone supérieure est remplacé par un tampon caoutchouc.

Comme dans tous les matériaux composites, à matrices thermodurcissables ou thermoplastiques, il n'est possible de profiter des propriétés mécaniques du renfort (de la fibre) que s'il existe un transfert efficace des forces (des contraintes) entre la matrice (le matériau polymère, ici) et le renfort. Pour cela, il est indispensable qu'il y ait une bonne adhésion entre la matrice (le polymère) et le renfort (la fibre). Cette adhésion peut être d'origine physico-chimique (adsorption de molécules du polymère (ou de parties de molécules) sur la fibre par attraction électrostatique entre dipôles,...) ou, le plus souvent, d'origine chimique (liaisons chimiques). Dans ce but, les fibres (ou les autres renforts) sont souvent traitées par différents additifs pour provoquer une réaction chimique entre la matrice polymère et la surface solide du renfort. Ces additifs réactifs sont englobés dans le traitement des fibres auquel on donne le nom générique d' « ensimage » (« sizing » en anglais) (fig 4).

<sup>4</sup> Kausch H.H. Advanced Thermoplastic Composites, Hanser, 1992



Fabrication de la fibre d'isolation par le procédé Owens.

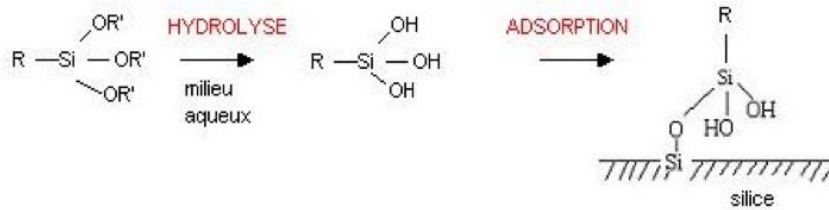
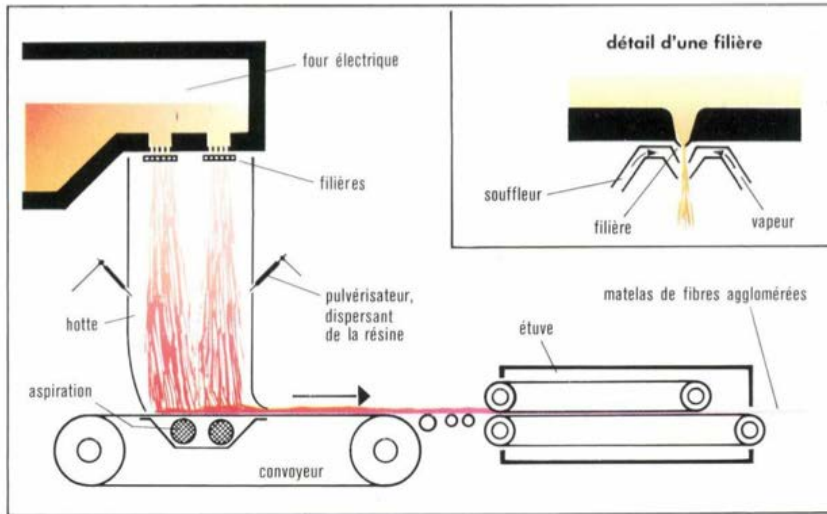


Fig 4 : Schéma de la production de fibre de verre ensimées par de la résine et couplage chimique dû à l'ensimage.



## Composites thermoplastiques à fibres courtes

---

Les matériaux composites à fibres courtes présentent l'avantage de pouvoir être mis en œuvre par les techniques adaptées aux thermoplastiques, comme l'extrusion, l'injection, etc.

Néanmoins, à cause du passage de la matière dans ces machines, la plupart du temps, les fibres sont réduites à des dimensions faibles, on parle alors plus souvent de matériaux polymères renforcés plutôt que de composites. Il s'agit pourtant bel et bien de composites. Pour obtenir un renforcement effectif dans le sens de la longueur de la fibre il est cependant indispensable que la fibre garde une longueur minimale en dessous de laquelle elle n'apporte plus de renforcement efficace. On définit pour cela la "longueur critique" qui est la longueur minimum requise pour transférer à une fibre la charge subie par le composite dans le sens de l'axe de cette fibre. Les fibres qui ont une longueur supérieure à cette longueur critique contribuent effectivement à la résistance du composite. On peut écrire la formule :

$$l_c = \sigma_f d / 2\tau$$

dans laquelle  $l_c$  est la longueur critique,  $d$  le diamètre de la fibre,  $\sigma_f$  est la résistance en traction de la fibre et  $\tau$  la résistance de la matrice en cisaillement. On obtient généralement des longueurs critiques de l'ordre du mm, voire inférieures. Il est donc tout à fait avantageux de renforcer les matrices thermoplastiques avec des fibres coupées, tant que leur mise en œuvre ne réduit pas leurs longueurs à des valeurs trop faibles, de l'ordre de la longueur critique. Mais cette longueur critique est directement proportionnelle au diamètre de la fibre, il est donc plus logique de parler d'un facteur de forme ( $l_c/d$  "aspect ratio" ) critique. Le facteur de forme  $l/d$  en dessous duquel le renforcement perd une part significative de son efficacité est généralement de l'ordre de 10 à 100.

## Cycle de vie des composites thermoplastiques

---

L'un des grands avantages des composites thermoplastiques qui prend de plus en plus d'importance de nos jours est leur recyclabilité. Les composites thermoplastiques à fibres courtes peuvent, par exemple, subir plusieurs cycles de mise en œuvre avant que la longueur critique des fibres se réduise trop. Ainsi, ces composites se comportent plus comme des matériaux thermoplastiques "ordinaires" que comme des composites. Même les composites thermoplastiques à fibres longues peuvent être remis en œuvre après broyage comme des matériaux renforcés par des fibres courtes.

Cette recyclabilité est particulièrement importante quand, comme dans le domaine automobile des normes sévères sont imposées sur le caractère recyclable des matériaux utilisés.

*Cet article fait partie d'une série de chroniques techniques s'adressant aux industriels souhaitant renforcer leurs connaissances dans le domaine des matériaux composites.*

*Il a été rédigé dans le cadre du projet +Composites ([www.pluscomposites.eu](http://www.pluscomposites.eu)).*

*Copyright partenaires du consortium +Composites.*