

MA12

COMPOSITES

PLAN

1. Définition des composites
2. Rappels de mécanique / Rhéologie
3. Interface fibres / matrice - Tension de surface
4. Les renforts fibres
5. Les matrices - Mise en oeuvre
6. Mécanique des composites

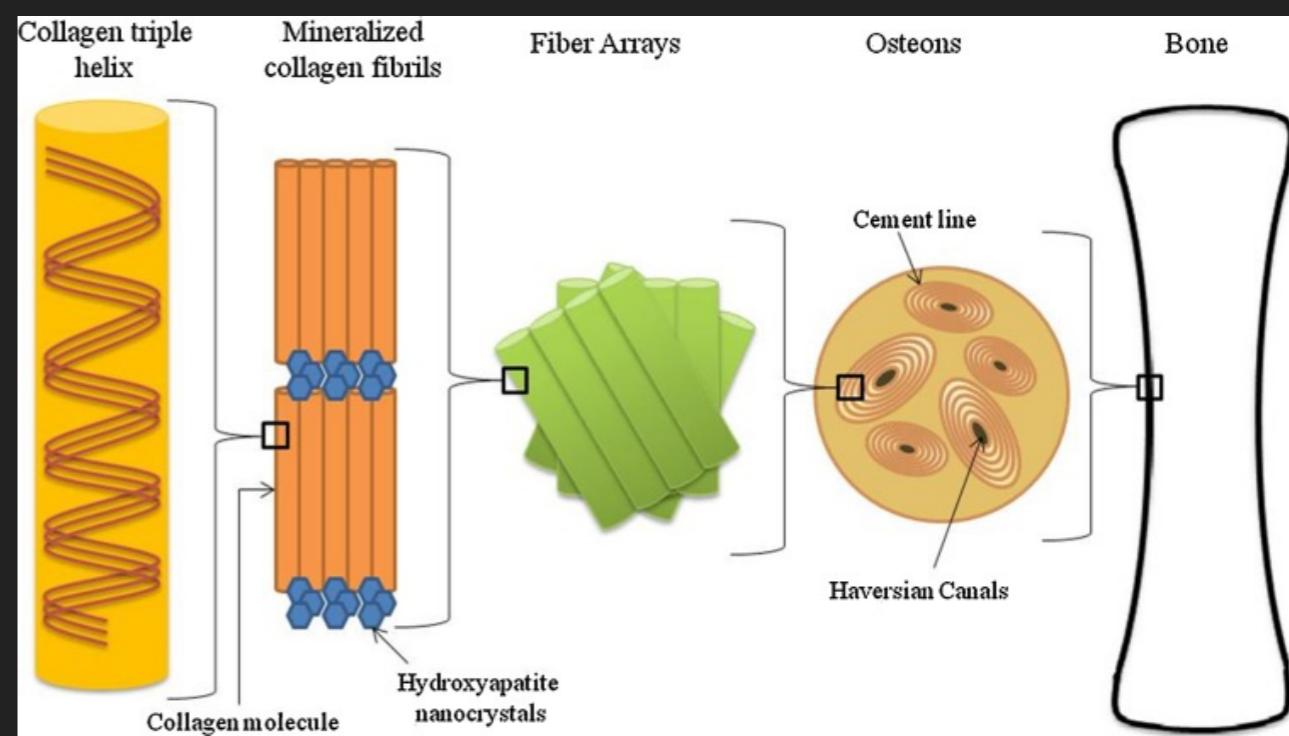
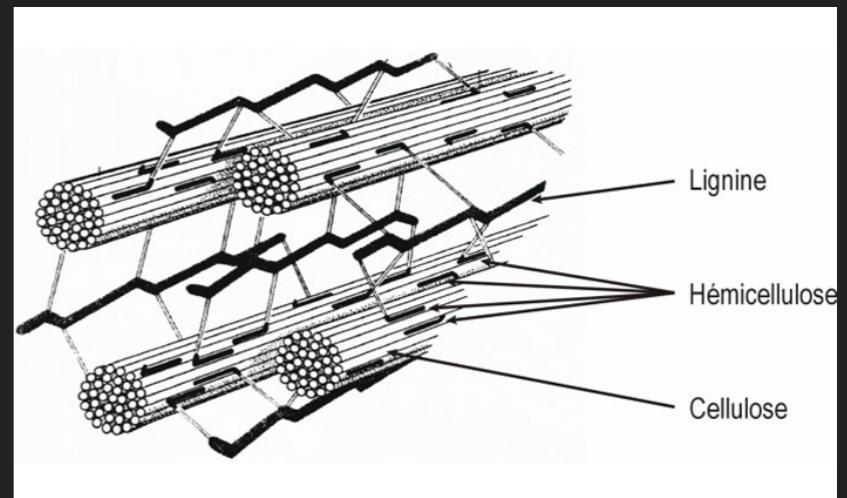
1-DEFINITION

DÉFINITION

- ▶ Un composite est constitué (au minimum) :
 - ▶ De renforts mécaniques
 - ▶ D'une matrice qui lie les renforts entre eux.
- ▶ But : Gain de masse à propriété mécanique égale
- ▶ Matrice + renforts sont parfaitement liés. Il ne doit pas y avoir de glissement possible, ni de séparation de phase. Ils sont également non miscibles.
- ▶ Nouveau matériau, isotrope ou anisotrope avec de nouvelles propriétés (mécaniques, thermiques, électriques...)

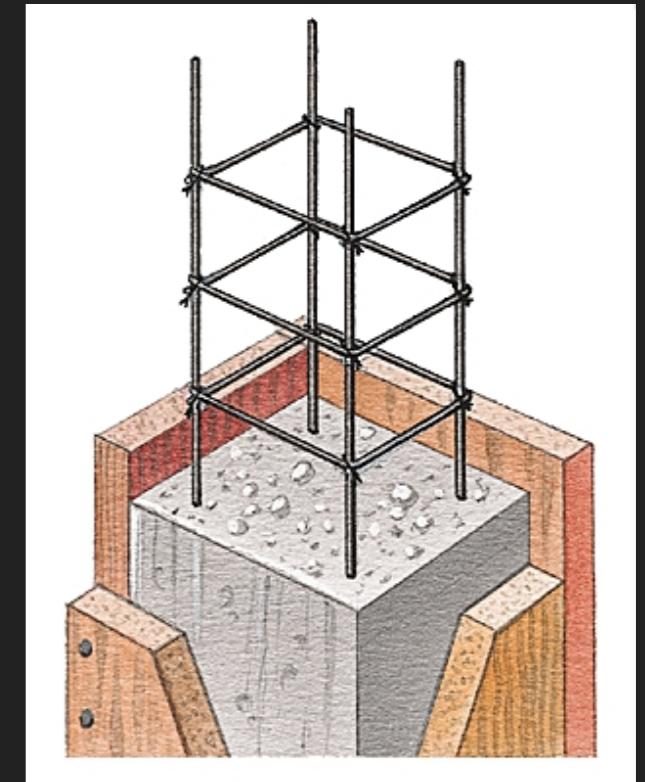
COMPOSITES NATURELS

- ▶ Bois :
 - ▶ Matrice de lignine et hémicellulose
 - ▶ Renforts en fibres de cellulose
- ▶ Os :
 - ▶ Matrice en collagène
 - ▶ Renforts en hydroxyapatite



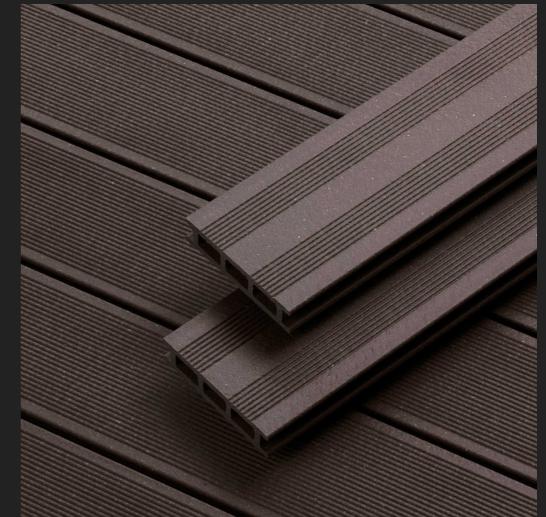
COMPOSITES USUELS

- ▶ Béton armé
 - ▶ Matrice en ciment
 - ▶ Charge (gravier, sable, polymères...)
 - ▶ Renfort en fer à béton (acier)



COMPOSITES USUELS

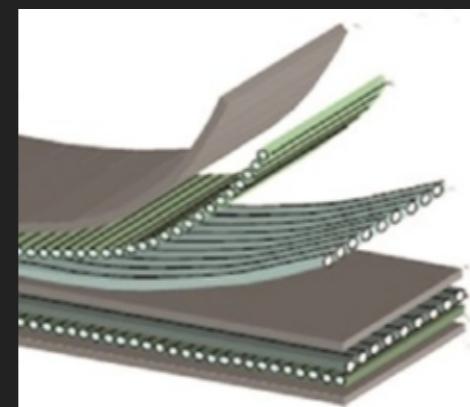
- ▶ Bois aggloméré
 - ▶ Matrice de colle polymère (α -formaldéhyde)
 - ▶ Renforts en particules de bois (plus ou moins grosses)
 - ▶ OSB, aggloméré ou medium (MDF)



COMPOSITES HAUTE TECHNOLOGIE

▶ GLARE : Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy

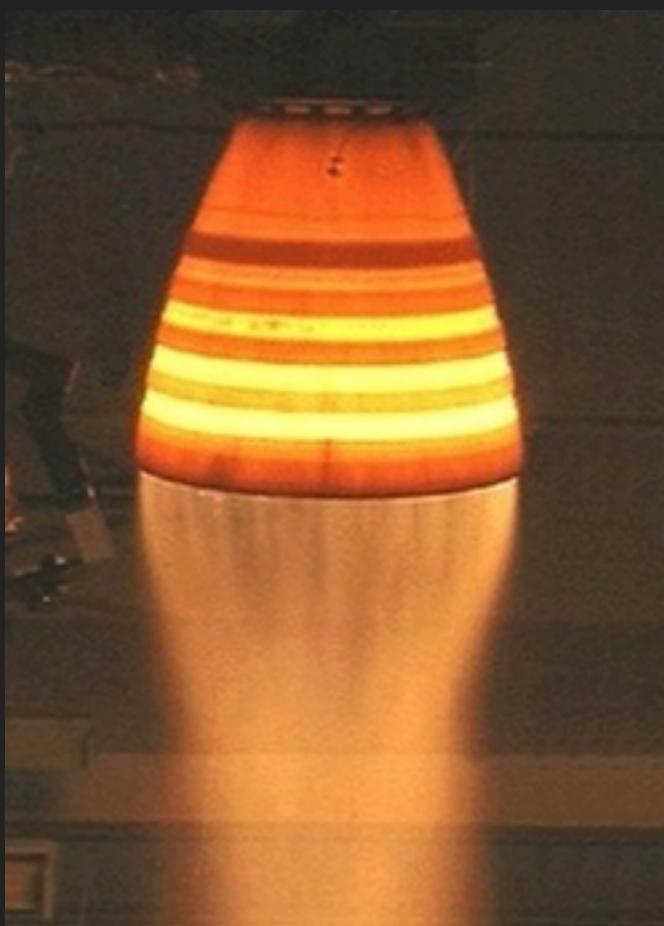
- ▶ Feuilles d'Aluminium
- ▶ Renforts en fibre de verre
- ▶ Le tout collé avec une résine Epoxy



- ▶ Meilleures résistances mécaniques, au feu, à la corrosion, à la fissuration, aux impacts, tout en étant moins dense

COMPOSITES HAUTE TECHNOLOGIE

- ▶ Céramique (CMC) ou métallique (MMC)
 - ▶ Tuyère de réacteur / freins de sport



Safran - Air France



MMC Céramique poreuse/aluminium



2-MECANIQUE

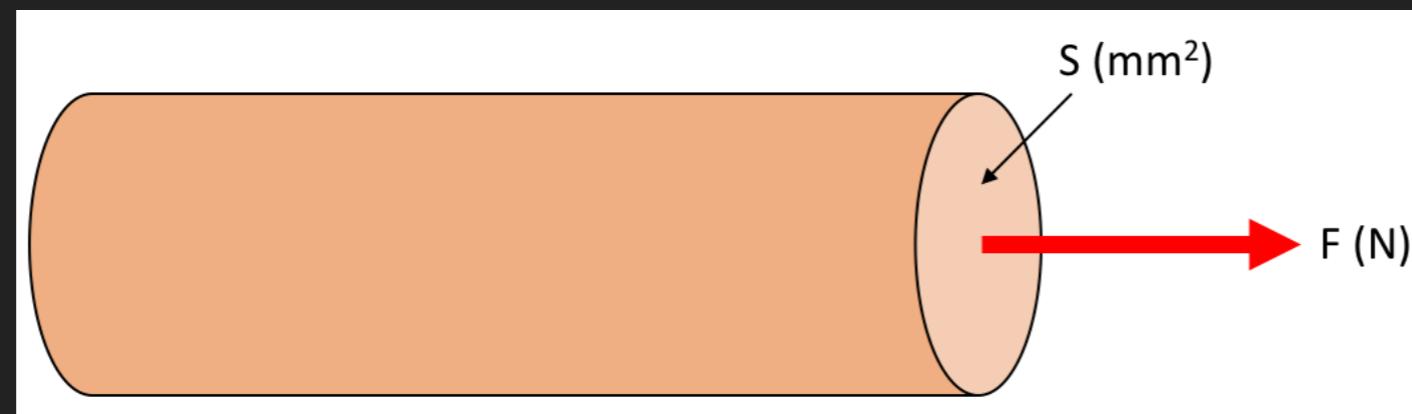
NOTIONS DE MÉCANIQUE

- ▶ Module d'Young ou module d'élasticité

Relie la contrainte de traction et la déformation élastique

- ▶ Loi de Hooke $\sigma = E \cdot \epsilon$

σ la contrainte de déformation $\sigma(MPa) = \frac{F(N)}{S(mm^2)}$

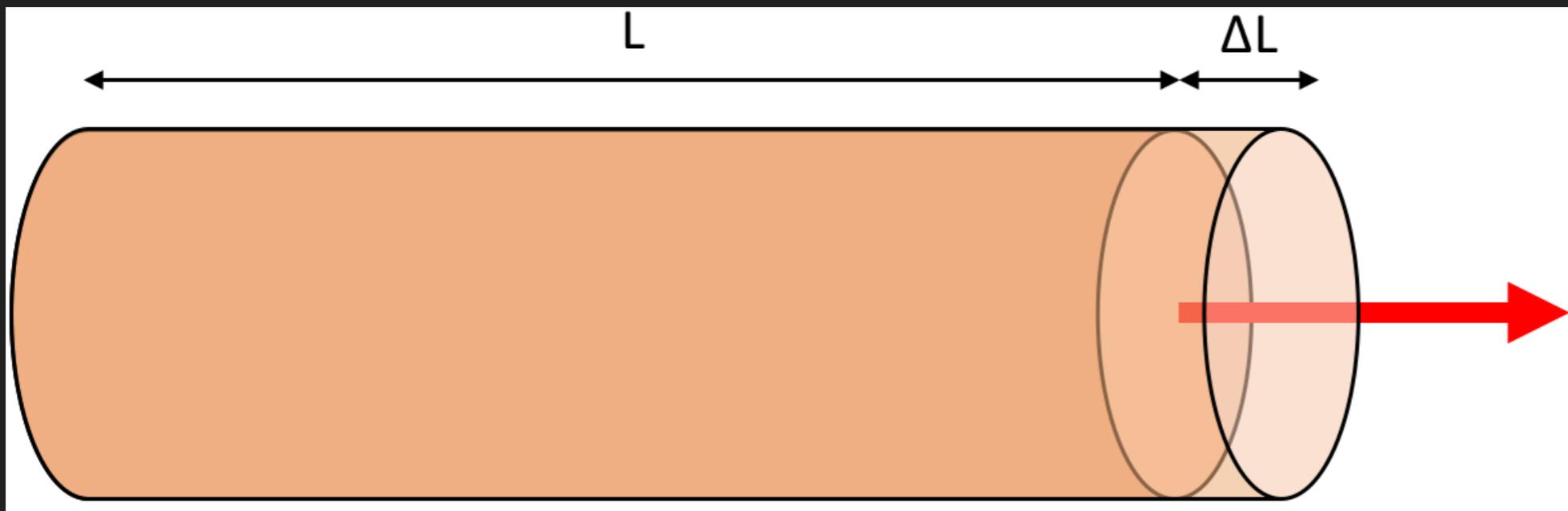


NOTIONS DE MÉCANIQUE

► Loi de Hooke $\sigma = E \cdot \epsilon$

ϵ la déformation de traction

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L}$$



NOTIONS DE MÉCANIQUE

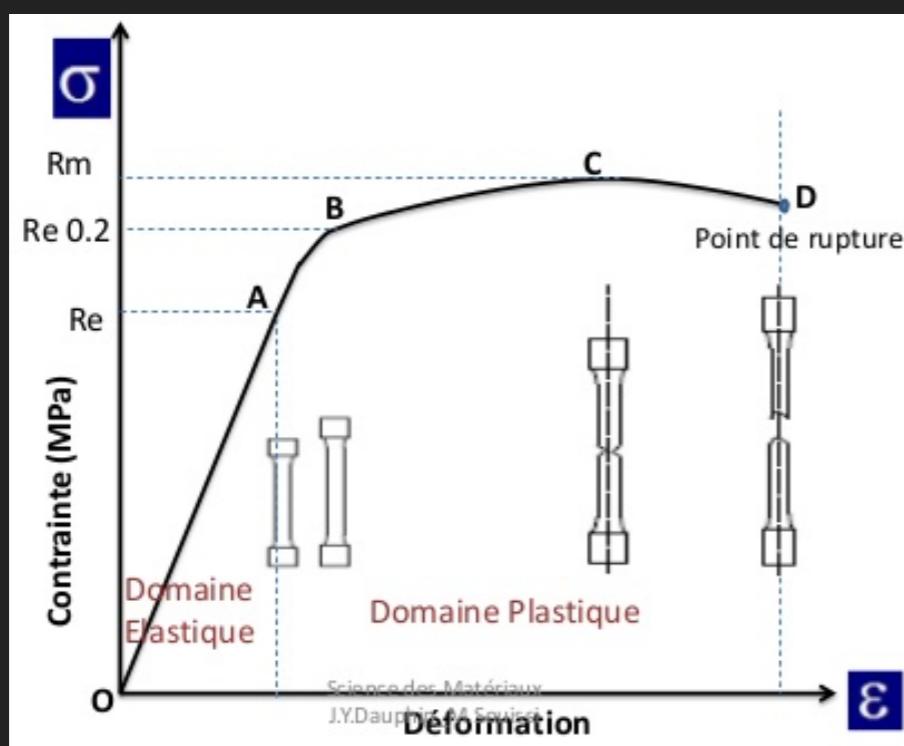
- ▶ Loi de Hooke

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

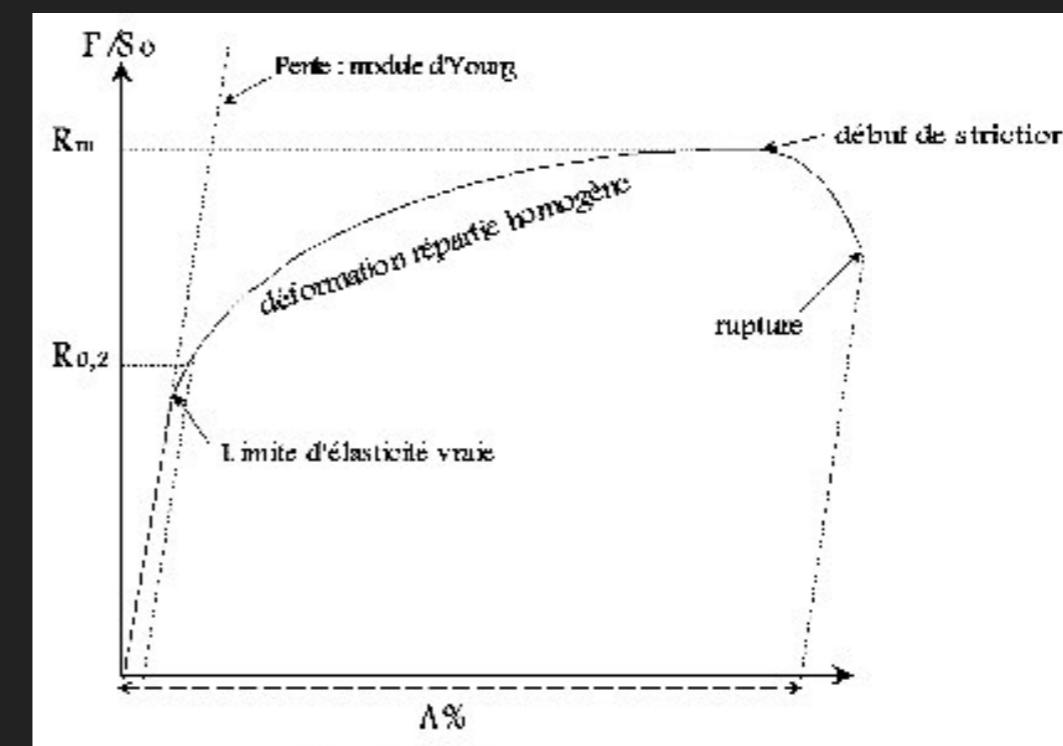
Pour une contrainte donnée, un matériau à grand E se déforme moins.

Différents comportements selon le matériau

Acier



Matériau plastique

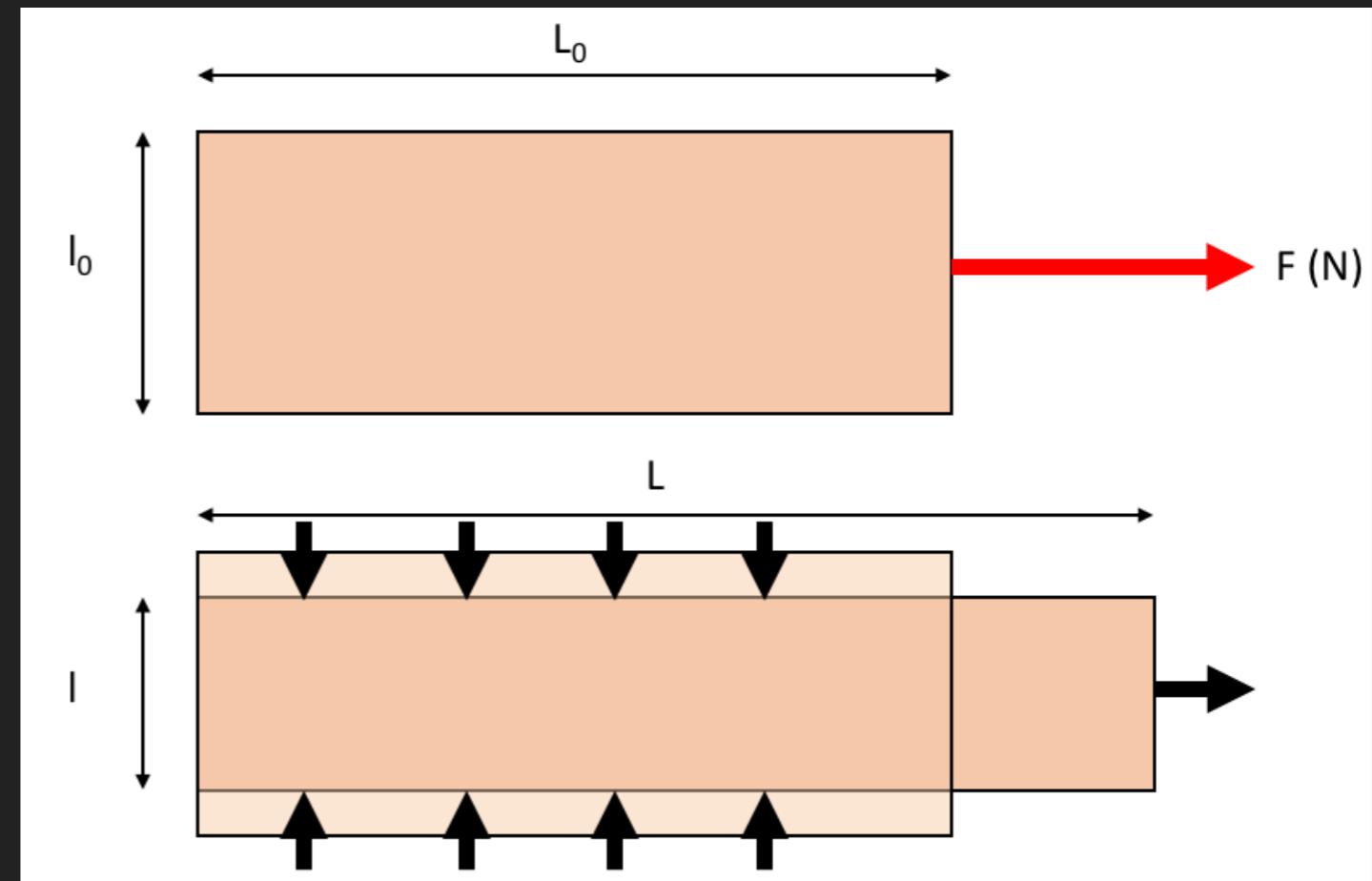


NOTIONS DE MÉCANIQUE

► Coefficient de Poisson

Contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$$\nu = \frac{\frac{l_0 - l}{l_0}}{\frac{L - L_0}{L_0}}$$



NOTIONS DE MÉCANIQUE

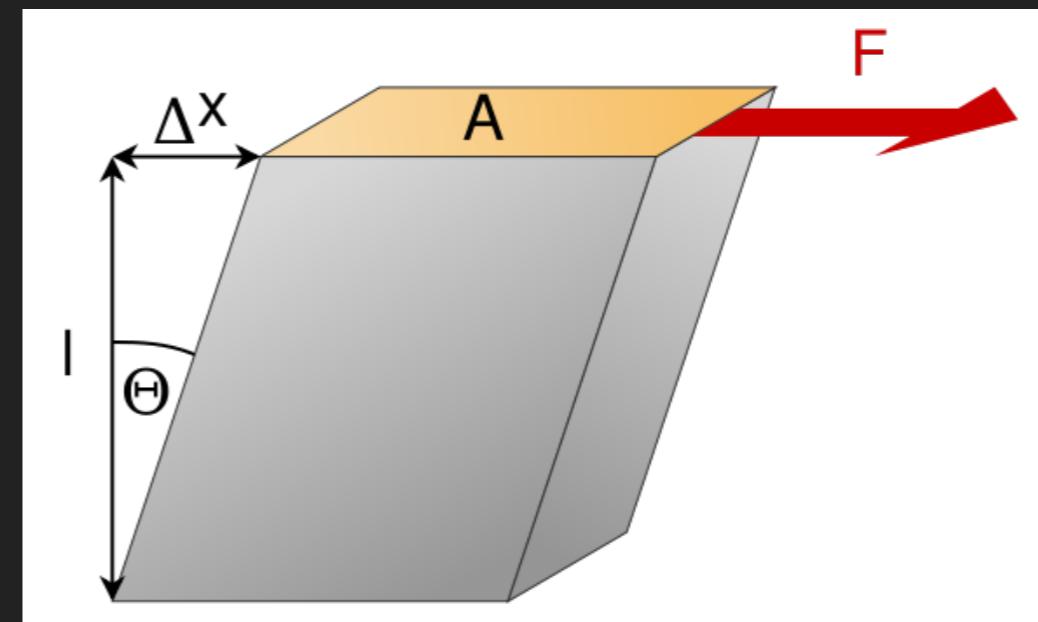
► Module de cisaillement

Capacité d'un matériau à résister à une sollicitation de cisaillement.

G en MPa ou N.mm⁻²

$$G = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta x}{l}} = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

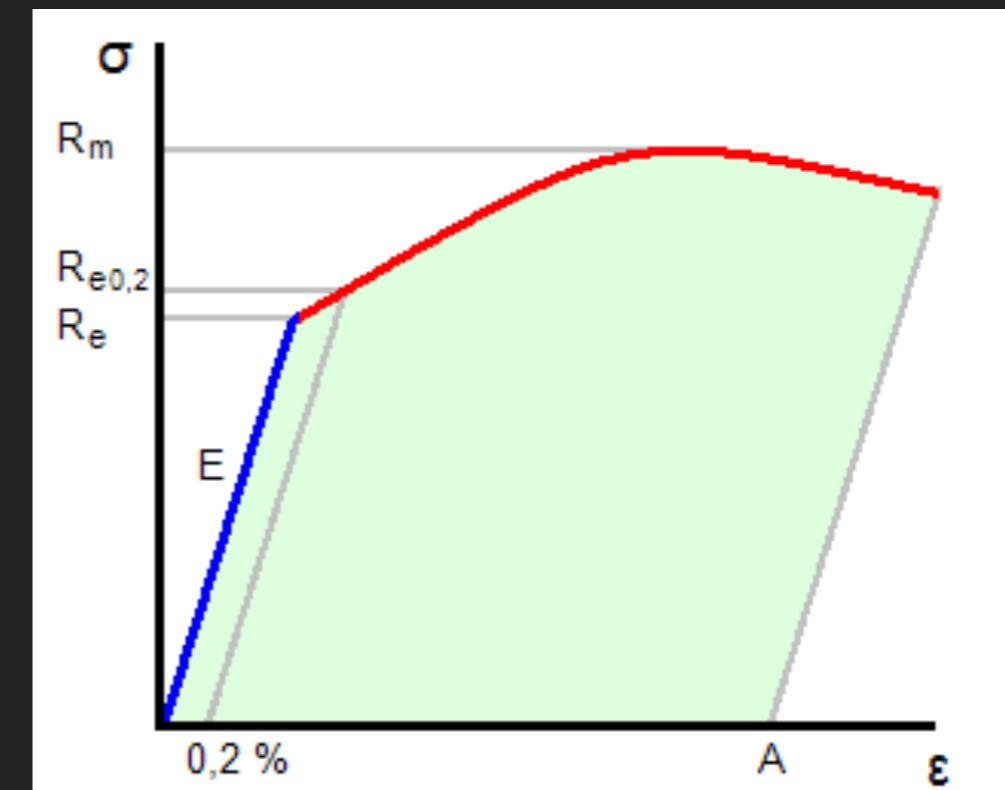
Matériaux isotropes



$$\sigma_c = G \cdot \epsilon_c$$

NOTIONS DE MÉCANIQUE

- ▶ Résistance mécanique
 - ▶ R_e : limite d'élasticité
 - ▶ $R_{e0,2}$: limite d'élasticité à 0.2 % de déformation (lorsque la transition élastique/plastique est flou)
 - ▶ R_m : résistance maximale



NOTIONS DE MÉCANIQUE

- ▶ Résistance mécanique : cas de sollicitations simples

- ▶ Matériaux fragiles :

$$R_{pe} = \frac{Rm}{s}$$

Avec s le coefficient de sécurité

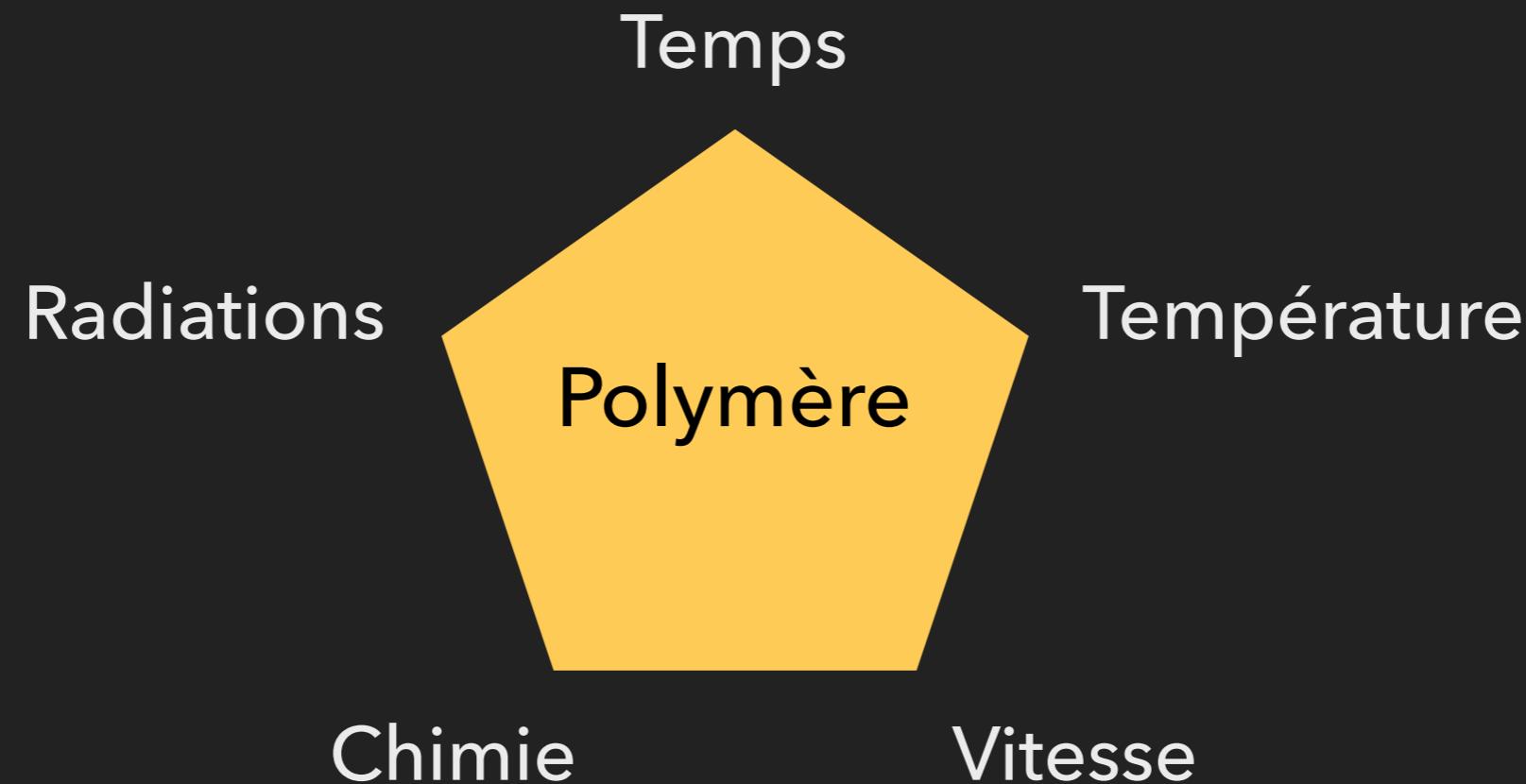
- ▶ Matériaux ductiles :

$$R_{pe} = \frac{Re}{s}$$

R_{pe} : résistance pratique à l'extension

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Facteurs de modification du comportement

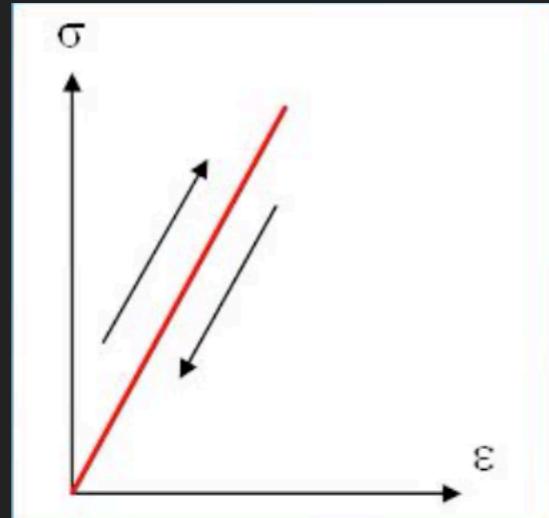


PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

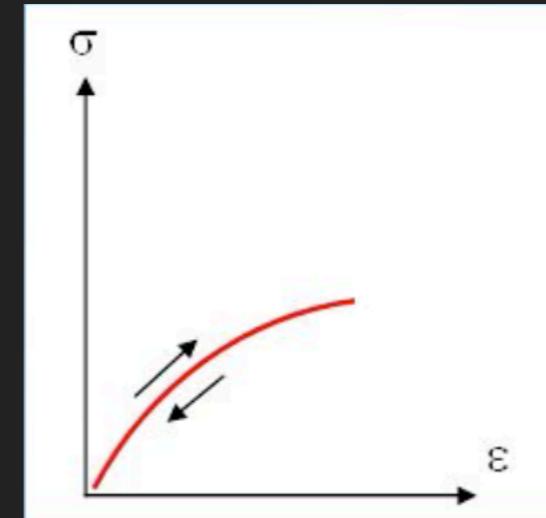
Viscoélasticité : solide élastique parfait

L'élasticité traduit un comportement réversible du solide

Elastique parfait linéaire



Elastique parfait non-linéaire



Ex: béton, céramiques...

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Rhéologie:

L'usage de modèles rhéologiques permet de représenter les comportements instantanés et différés en combinant différents éléments :

Ressorts de rigidité E (Pa) : solide Hookéen purement élastique

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$



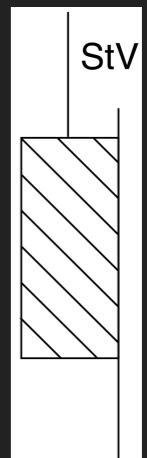
Amortisseur de viscosité η (Pa.s) : fluide Newtonien

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$$



Patin ou Saint-Venant (friction) : solide rigide plastique avec seuil de déformabilité

$$\sigma_s$$

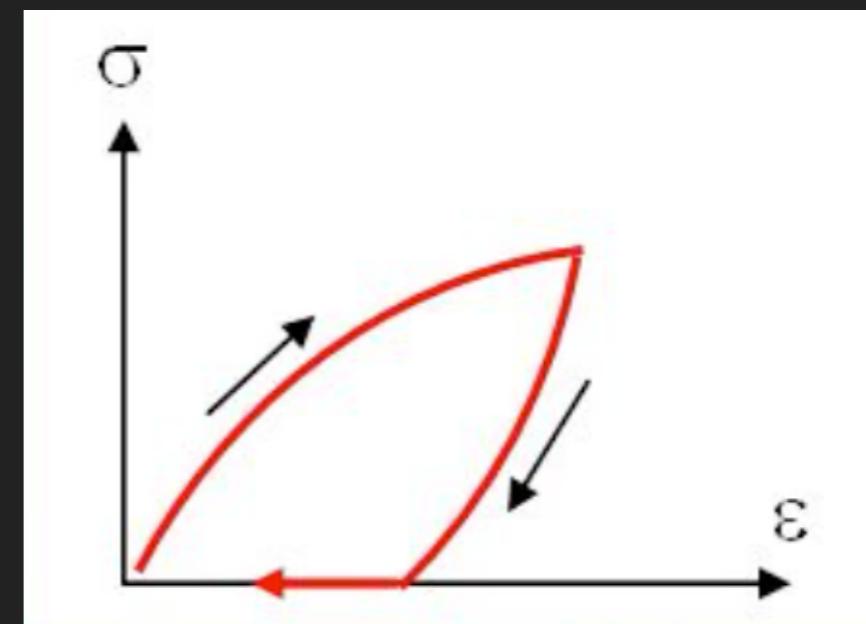


PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Viscoélasticité : solide viscoélastique

Réversibilité retardée, retour à la normal après un temps infini

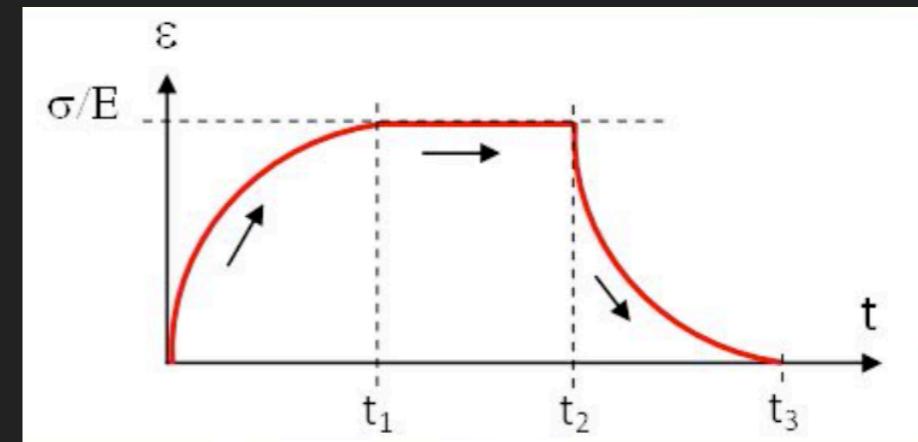
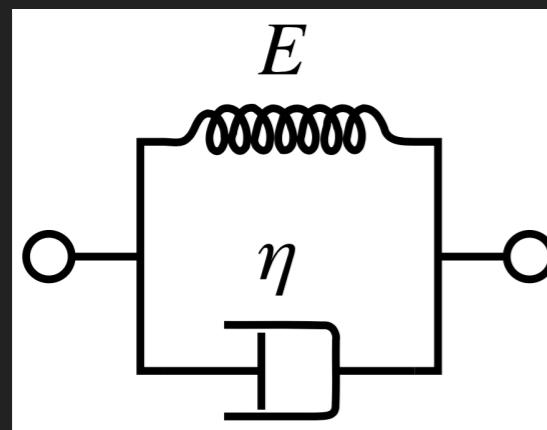
Différents modèles analogiques



PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Viscoélasticité : modèle de Kelvin-Voigt

Le modèle de Kelvin-Voigt associe en parallèle un ressort de rigidité E et un amortisseur de viscosité η pour représenter le comportement viscoélastique.



La complaisance évolue avec le temps :

avec le temps caractéristique $\tau = \frac{\eta}{E}$ (s) et la complaisance $J = \frac{1}{E}$ (Pa^{-1})

$$J(t) = J(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Démo en TD...

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Viscoélasticité : modèle de Poynting-Thomson

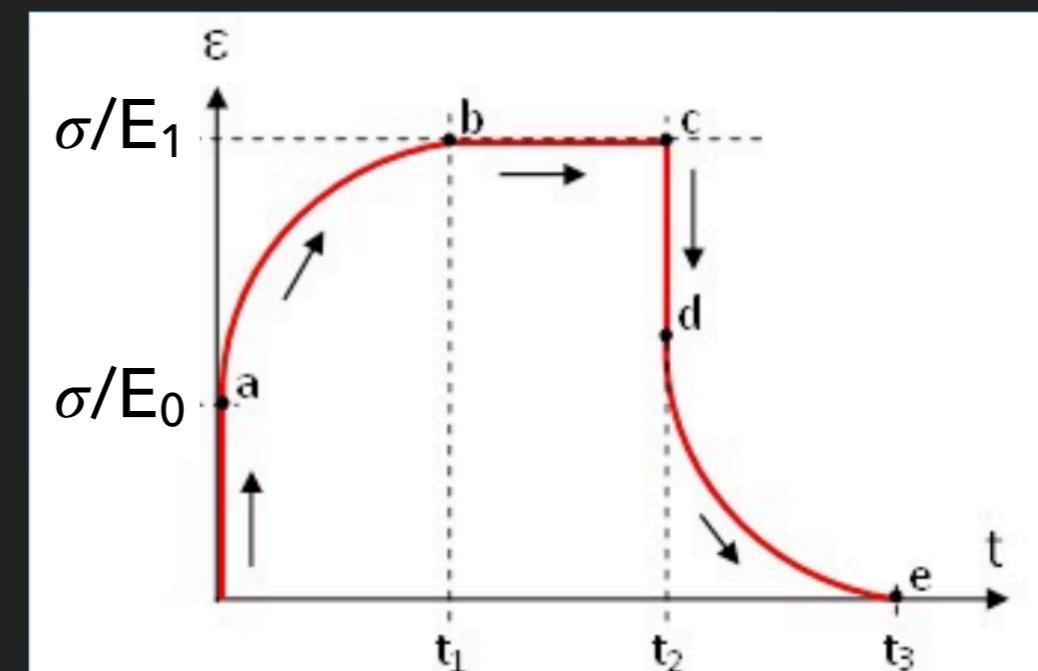
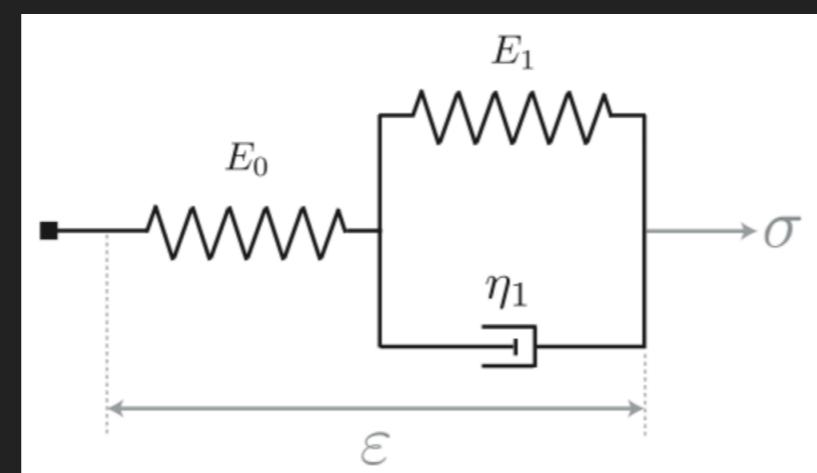
On ajoute un ressort en série au modèle de Kelvin-Voigt afin de représenter le comportement instantané

La complaisance possède alors un terme supplémentaire

$$J(t) = (J_0 + J_1)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad \tau = \frac{\eta_1}{E_1} \quad J_0 = \frac{1}{E_0} \quad J_1 = \frac{1}{E_1}$$

Attention erreur courante dans les livres,
la parenthèse est oubliée

Démo en TD...



PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Viscoélasticité : modèle de Poynting-Thomson

Une déformation élastique instantanée (E_0) se produit jusqu'à « a »

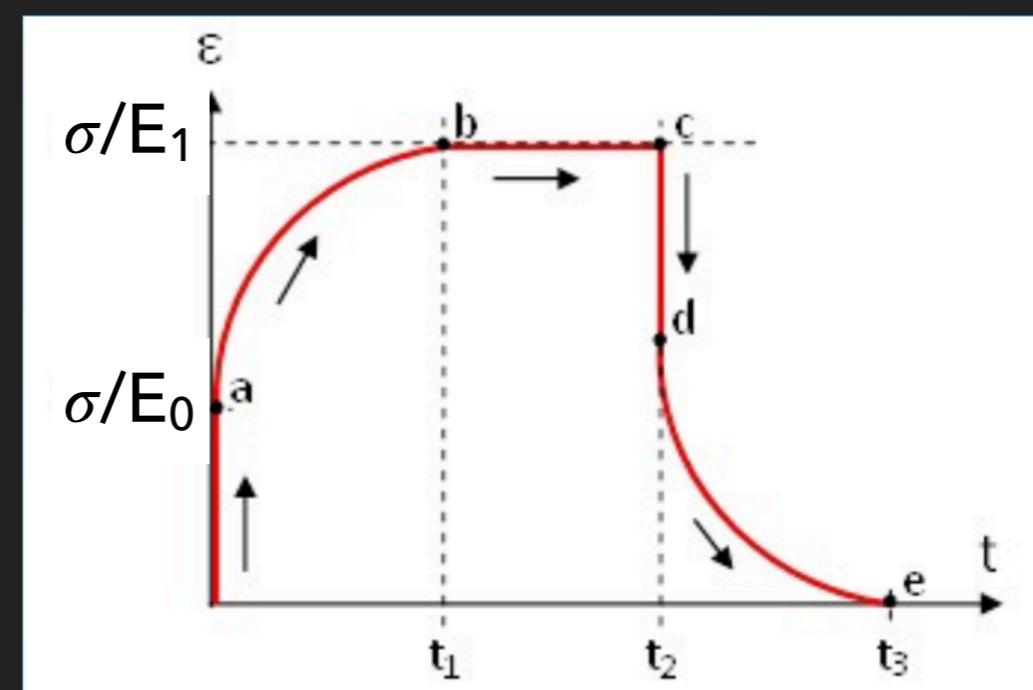
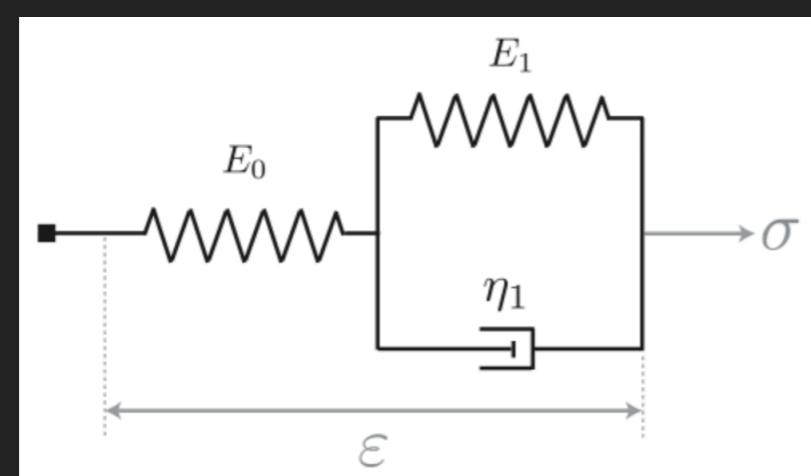
Une déformation viscoélastique (partie Kelvin-Voigt) entre « a » et « b »

On relâche la contrainte en « c »

La déformation élastique (E_0) est récupérée immédiatement (pas d'amortisseur)

La déformation viscoélastique intervient entre « d » et « e » jusqu'au retour à l'état initial

Aucune déformation permanente !



PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Viscoélasticité : modèle de Poynting-Thomson

Modèle valide pour les polymères, élastomères et bois pour des petites sollicitations.

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

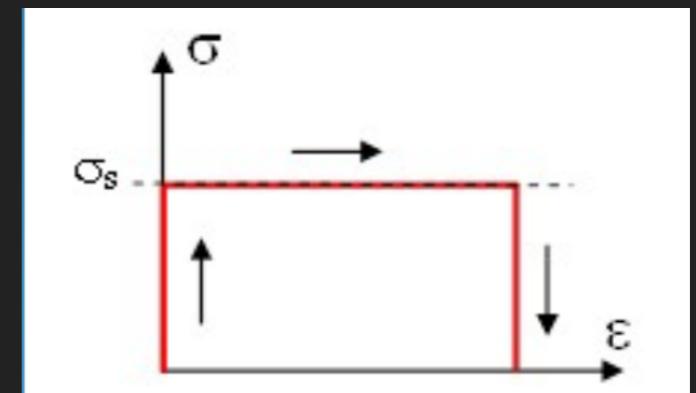
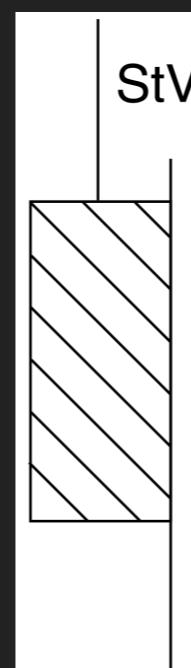
Plasticité : solide rigide parfaitement plastique

La plasticité définit les déformations permanentes après cession d'une sollicitation

Déformation nulle avant la contrainte seuil σ_s

$\sigma < \sigma_s$ alors $\varepsilon = 0$

$\sigma = \sigma_s$ alors $\varepsilon = \varepsilon_p$



PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

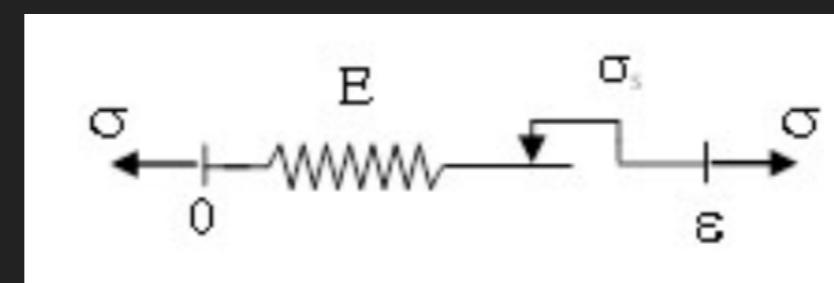
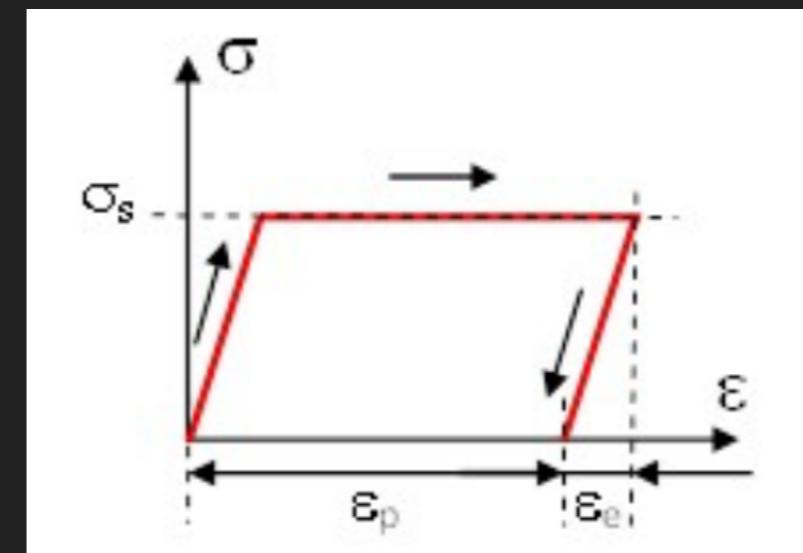
Plasticité : solide élastique parfaitement plastique

Comportement élastique linéaire ($\epsilon_e = \sigma/E$) suivi d'une déformation plastique (ϵ_p) une fois σ_s atteinte.

$\sigma < \sigma_s$ alors $\epsilon = \epsilon_e$

$\sigma = \sigma_s$ alors $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p$

On relâche et $\sigma < \sigma_s$ alors $\epsilon_{final} = \epsilon_p$



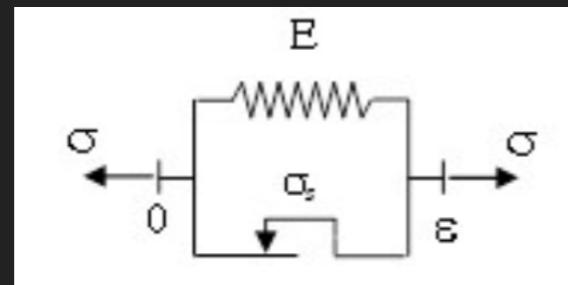
Ressort et patin en série
Modèle de Saint-Venant

Modèle pour les aciers à faible teneur en carbone par exemple

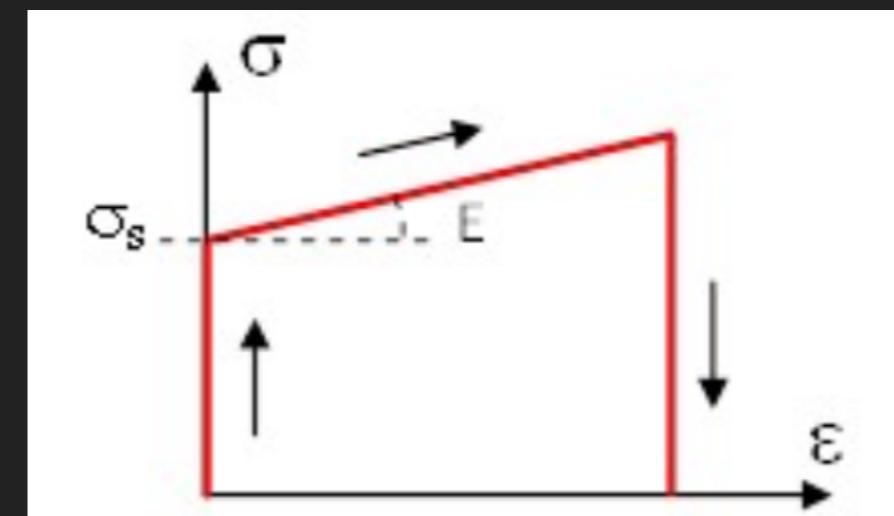
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Plasticité : solide rigide plastique

Comportement rigide suivi d'un écoulement plastique linéaire une fois σ_s atteinte.



Ressort et patin en parallèle

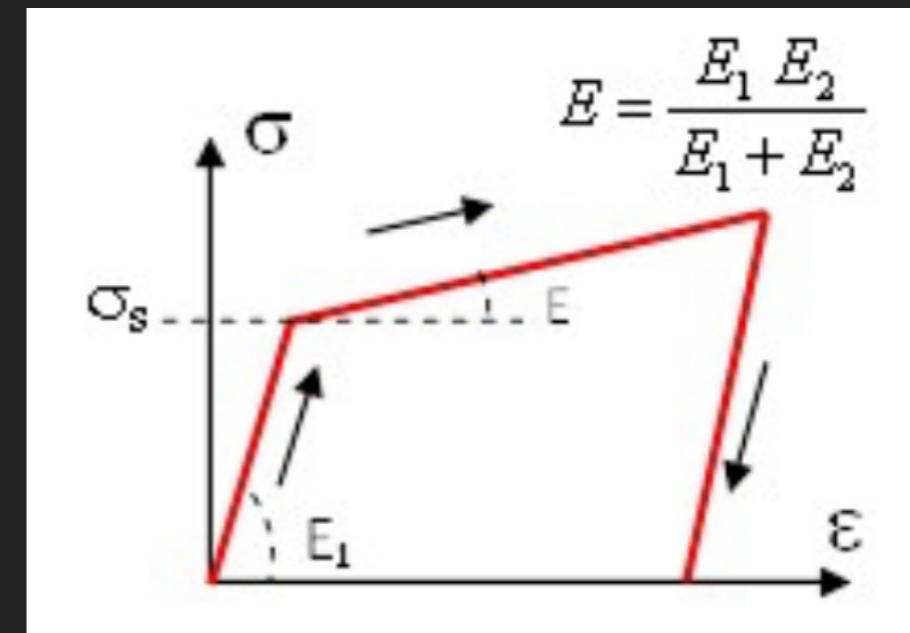
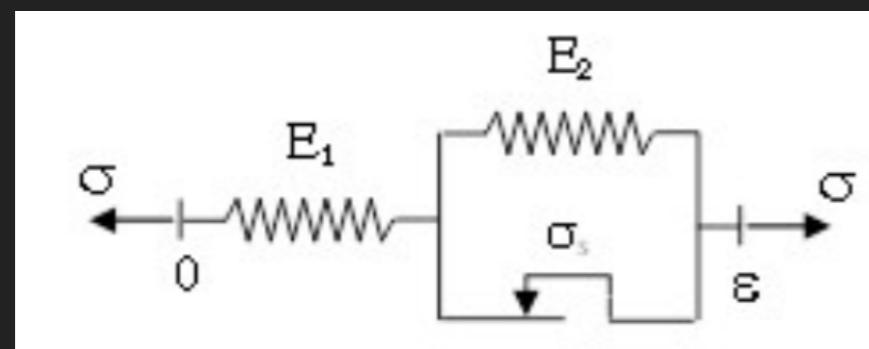


Modèle de Prager

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Plasticité : solide élastoplastique parfait

En ajoutant un ressort en série au modèle de Prager, il devient élastoplastique parfait



Modèle idéal pour les métaux

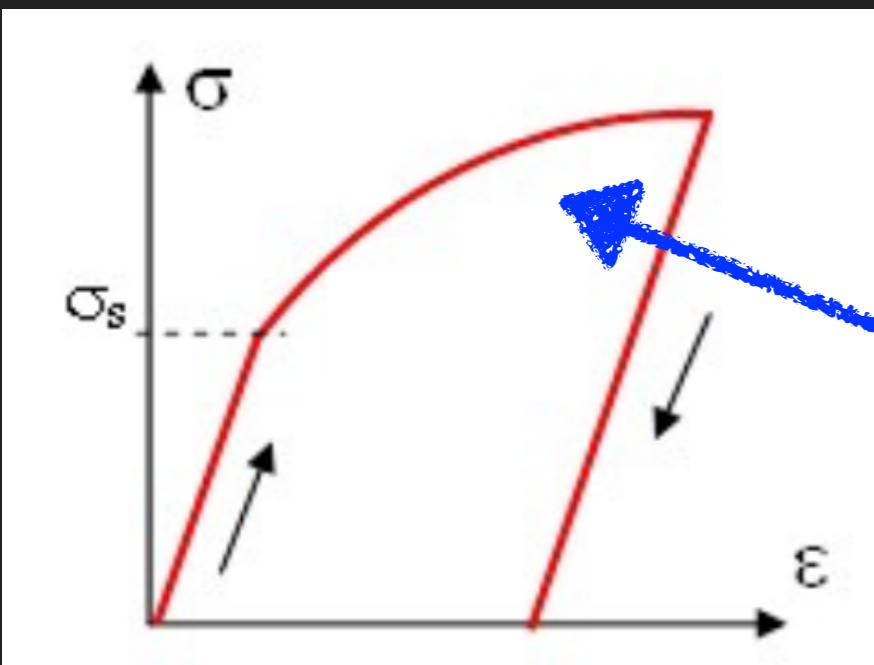
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Plasticité : solide élastoplastique écrouissable

Def : Ecrouissage consiste à augmenter les propriétés mécanique par déformation (forgeron)

Une partie linéaire élastique ($\varepsilon_e = \sigma/E$) réversible

Une déformation plastique (ε_p) permanente si $\sigma > \sigma_s$

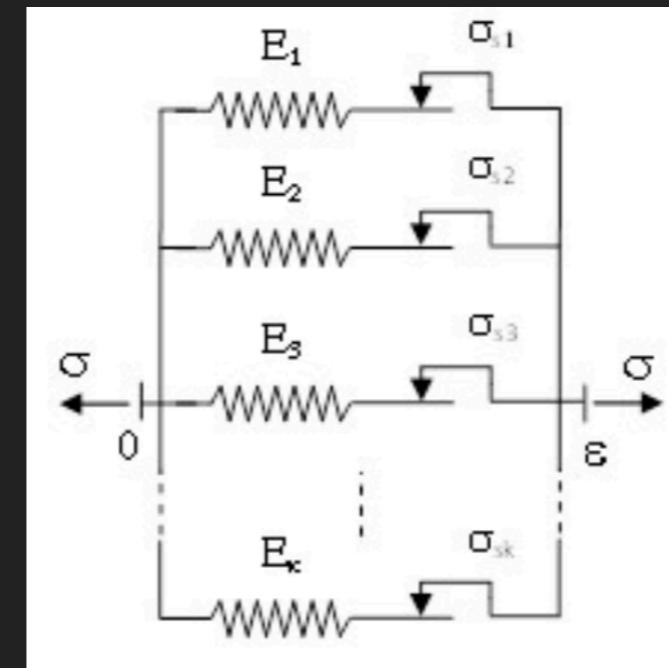
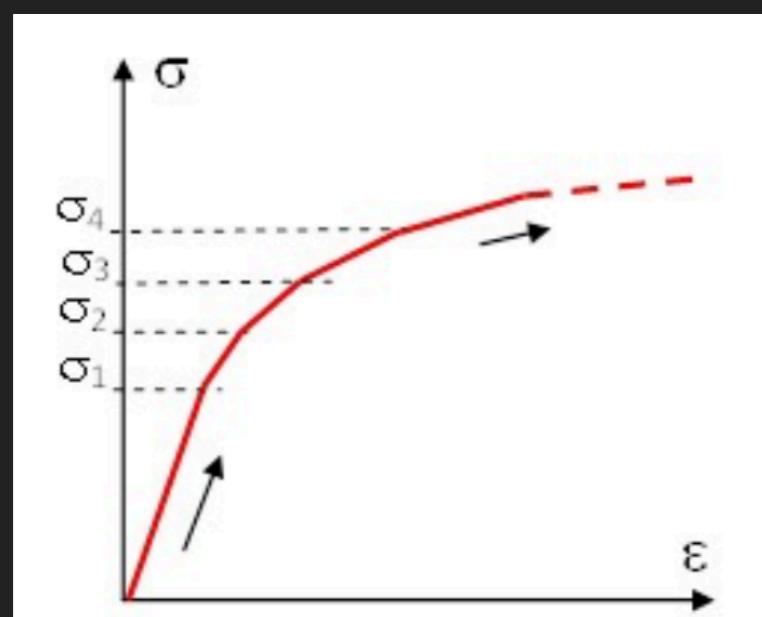


La déformation plastique est fonction de la contrainte

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

Plasticité : solide élastoplastique écrouissable

Assemblage en parallèle de modèles de St-Venant



Le comportement est élastique linéaire (somme des E_i de chaque ressort) jusqu'au seuil du patin le moins résistant

Au delà, l'écoulement plastique est gouverné par la hiérarchie des σ_{si} des patins encore en service. Plus i est grand, plus la description est fine.

3-INTERFACE FIBRE - MATRICE

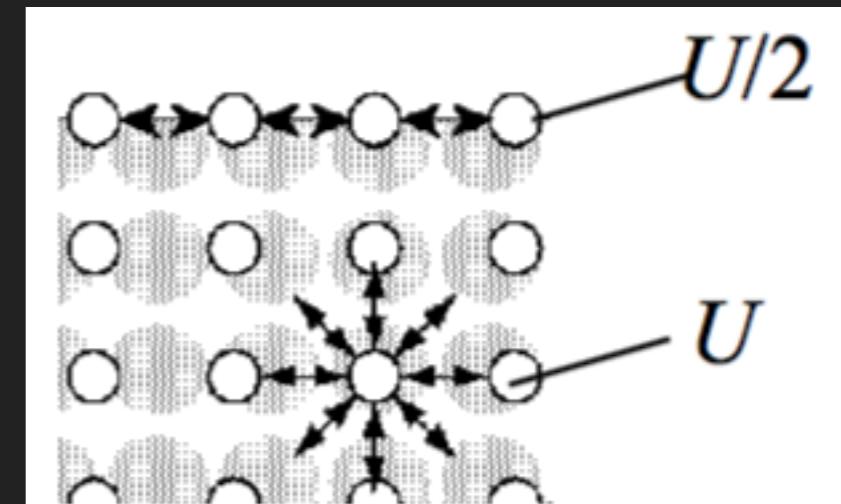
INTERFACE

- ▶ Critère primordial pour un bon composite
- ▶ Adhésion entre fibres et la matrice = résistance mécanique
- ▶ L'interface n'est pas seulement une discontinuité :
 - ▶ Elle modifie la structure cristalline du fait de l'orientation
 - ▶ Elle peut être une zone d'ensimage (traitement de surface)
 - ▶ Elle assure la continuité physique envers les différents constituants
 - ▶ Elle transmet les efforts aux fibres
 - ▶ Elle protège les phases des fissures (déviation), de l'humidité (ensimage) ou des dégradations chimiques.

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Dans un liquide, chaque molécule a des interactions cohésive avec ses voisines
- ▶ Energie de cohésion U
- ▶ A la surface, il manque des interactions => $U/2$
- ▶ La surface d'une molécule de surface est a^2
- ▶ La tension de surface (énergie de surface) est $\gamma \approx \frac{U}{2a^2}$
- ▶ Exemple liquide simple (uniquement VdW) $U = kT$ $a = 0,3\text{nm}$

$$U = \frac{1}{40} \text{eV}$$
 $\gamma = 22 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
- ▶ L'éthanol a une tension de surface de 22 mJ.m^{-2} par exemple



MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Dans le cas de l'eau, les liaisons hydrogènes augmentent cette énergie de cohésion

$$\gamma = 72.8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\gamma = 72.8 \text{ dynes} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\gamma = 72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

- ▶ Dans le cas du mercure, U=0,6 eV grâce aux liaisons métalliques $\gamma = 425 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Dans le cas de l'eau, les liaisons hydrogènes augmentent cette énergie de cohésion

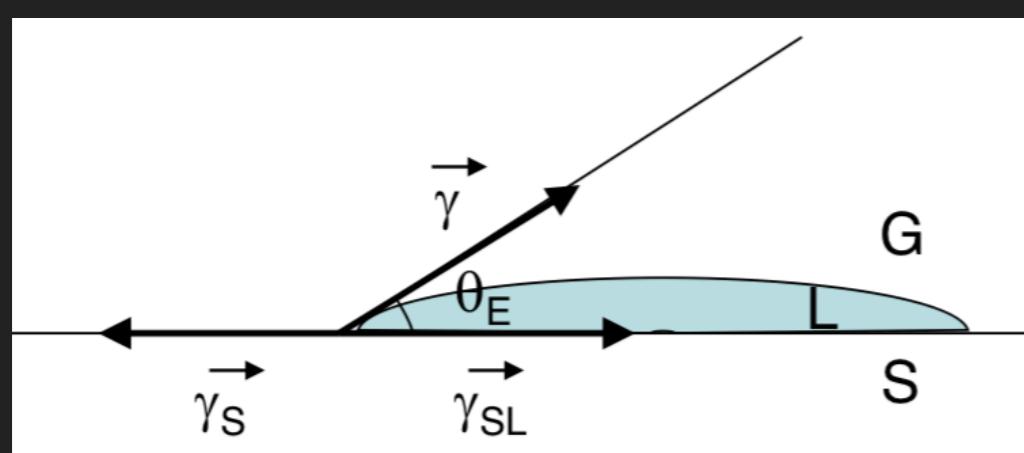
$$\gamma = 72.8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\gamma = 72.8 \text{ dynes} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\gamma = 72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

- ▶ Dans le cas du mercure, U=0,6 eV grâce aux liaisons métalliques $\gamma = 425 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

Projection $\gamma_{LV} \cdot \cos(\theta)$



Condition d'équilibre

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{SV}$$

Problème : γ_{SL} souvent inconnu

Besoin de modèles...

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- Déterminer la tension de surface d'un liquide dans l'air expérimentalement : γ_{LV}

- Méthode de la goutte pendante :

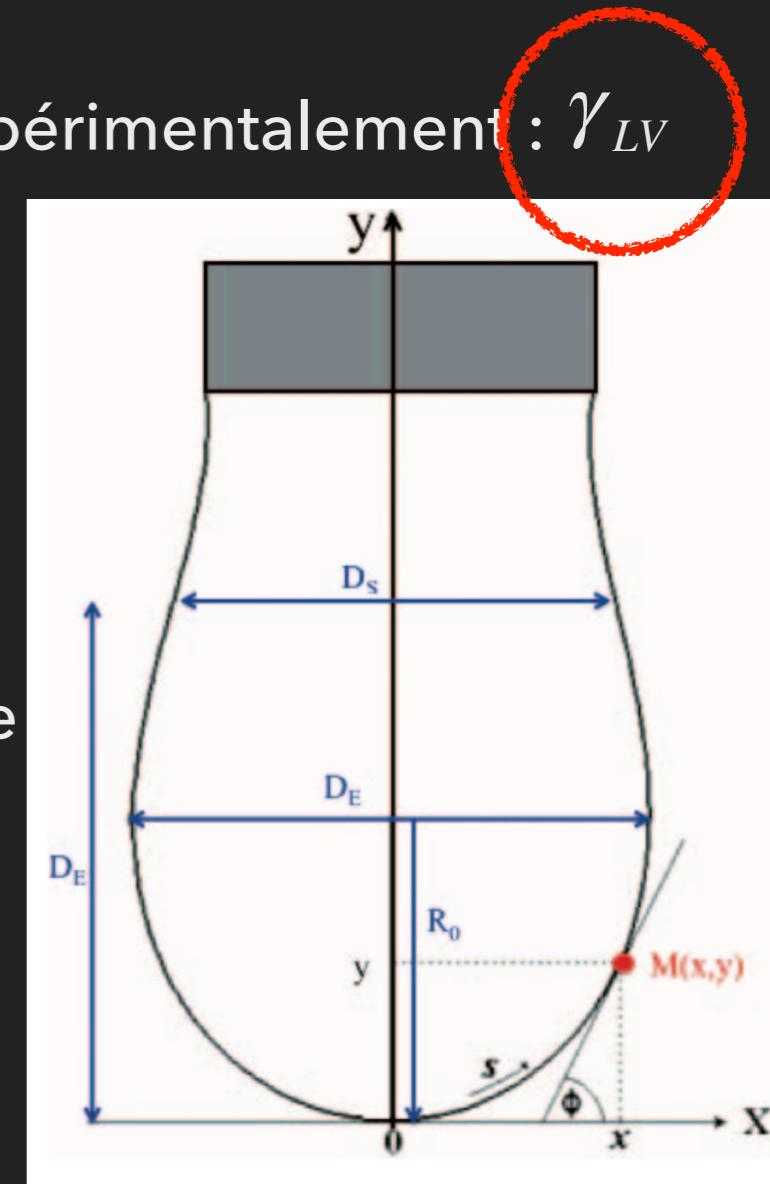
- Pas d'interface
- Equilibre entre gravité et capillarité

- Etude de la forme de la goutte en sortie de capillaire

- Equation de Young-Laplace :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta\rho \cdot g \cdot y + \gamma \frac{2}{R_0}$$

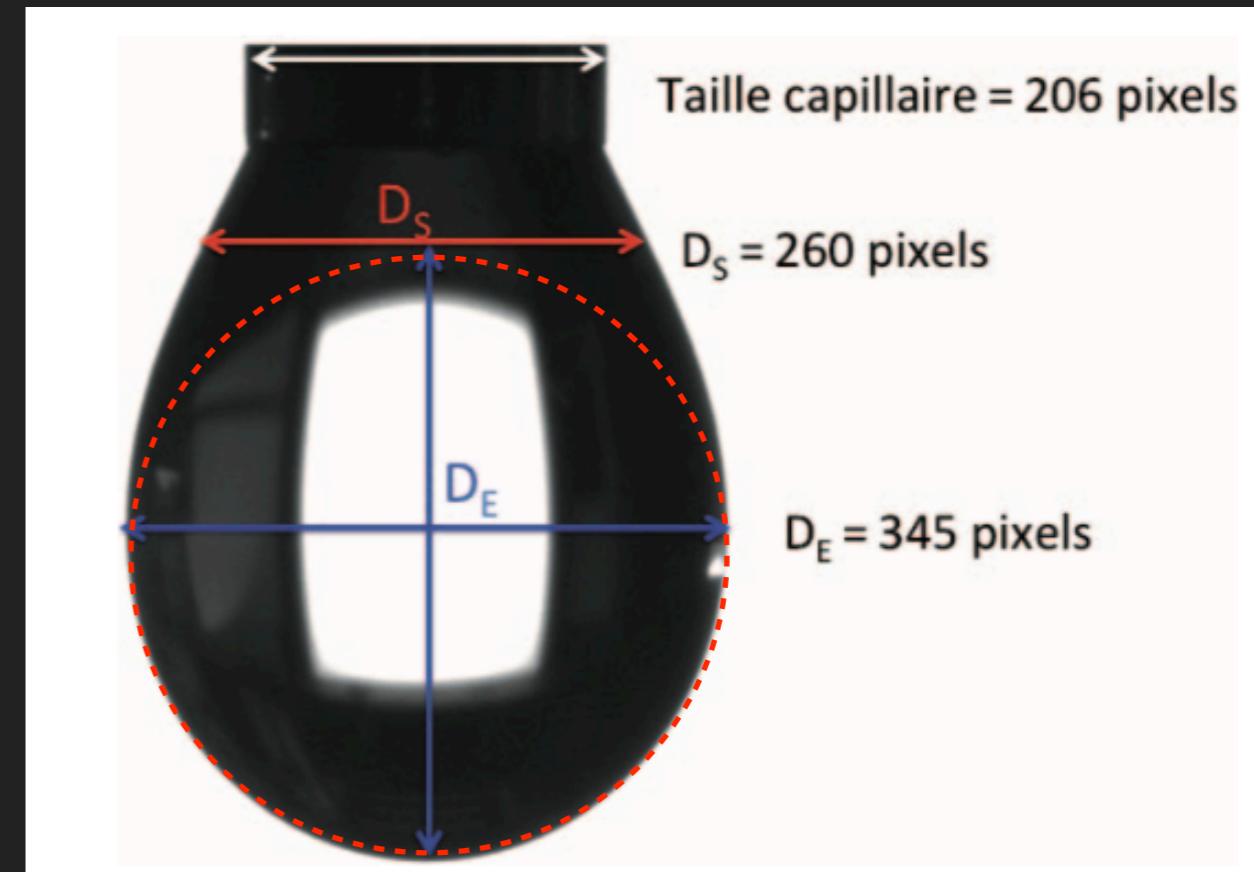
- R1 et R2 les deux rayons de courbure principaux, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique des fluides (liquide-air ou liquide-liquide), y l'ordonnée du point M et R0 le rayon de courbure en 0.
- Intégrale sur toute la courbure. Calcul numérique uniquement (ordinateur)



MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- Modèle simplifié (approximation)

- On pose $\sigma = \frac{DS}{DE}$



- On calcule (approximation depuis des tables)

$$\beta = 0,12836 - 0,7577 \cdot \sigma + 1,77136 \cdot \sigma^2 - 0,5426 \cdot \sigma^3 \quad \text{On obtient } \beta$$

$$\frac{DE}{2R_0} = 0,9987 + 0,1987 \cdot \beta - 0,0734 \cdot \beta^2 + 0,34708 \cdot \beta^3 \quad \text{On obtient } R_0$$

- Equation de Young-Laplace simplifiée : $\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2}{\beta}$

Calcul en TD...

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Condition de mouillage :
- ▶ Pour que la matrice et les renforts soient bien liées, il faut que la matrice (liquide) mouille les fibres.

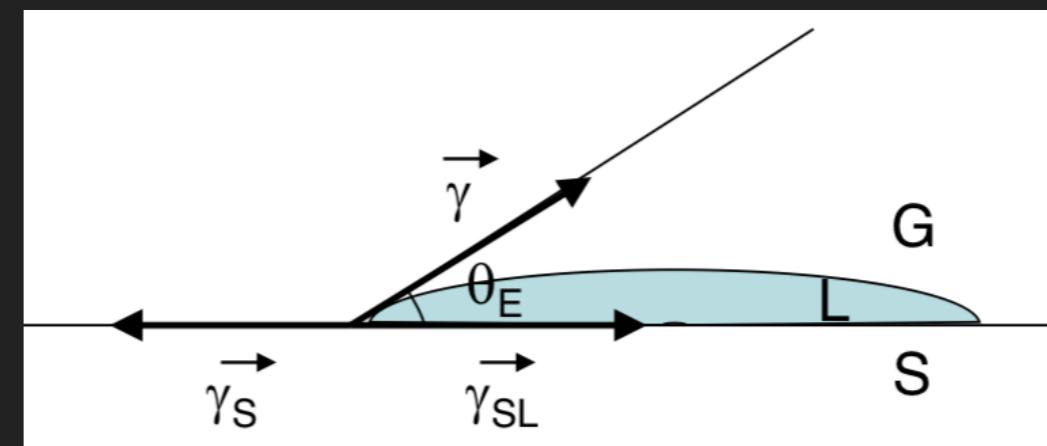
$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{SV} \quad (1)$$

▶ Si $\theta=0^\circ \Rightarrow$ mouillage parfait (hydrophile)

▶ Si $\theta=180^\circ \Rightarrow$ mouillage nul (hydrophobe)

▶ Si la surface est de haute énergie (γ_s grand) : les liquides s'étalent (métaux)

▶ Si la surface est de basse énergie (γ_s petit) : les liquides forment des gouttes dont l'angle θ dépend de (1) (polymères)



MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- Détermination de γ_{SV} et γ_{LV} , parachor model

- On additionne la contribution de chaque atome de la molécule (liquide ou solide): P_s

- V est le volume molaire en cm^3/mol

$$\gamma = \left(\frac{P_s}{V} \right) p$$

$p=4$ pour les liquides
et polymères
amorphes

$p=11/3$ pour les
polymères semi-
cristallins (fonctionne
moins bien)

En général, $3.5 < p < 4$

Calcul en TD...

Table 3.4 Structural Contributions for Estimating the Parachor

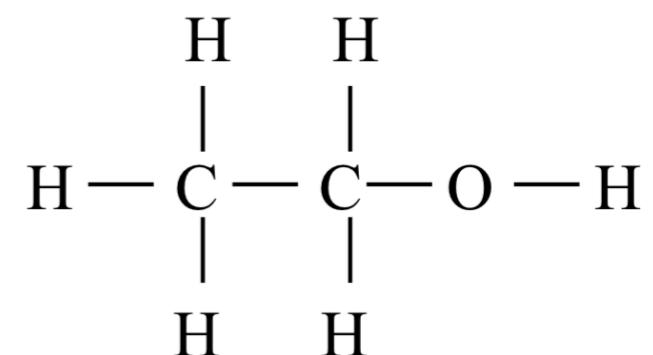
Carbon-hydrogen:		R-[—CO—]-R'(ketone)	
C	9.0	R + R' = 2	51.3
H	15.5	R + R' = 3	49.0
CH ₃	55.5	R + R' = 4	47.5
CH ₂ in —(CH ₂) _n	40.0	R + R' = 5	46.3
n < 12	40.3	R + R' = 6	45.3
n > 12		R + R' = 7	44.1
		—CHO	66
Alkyl groups			
1-Methylethyl	133.3	O (not noted above)	20
1-Methylpropyl	171.9	N (not noted above)	17.5
1-Methylbutyl	211.7	S	49.1
2-Methylpropyl	173.3	P	40.5
1-Ethylpropyl	209.5	F	26.1
1,1-Dimethylethyl	170.4	Cl	55.2
1,1-Dimethylpropyl	207.5	Br	68.0
1,2-Dimethylpropyl	207.9	I	90.3
1,1,2-Trimethylpropyl	243.5	Ethylenic bonds:	
C ₆ H ₅	189.6	Terminal	19.1
		2,3-position	17.7
		3,4-position	16.3
Special groups:			
—COO—	63.8		
—COOH	73.8	Triple bond	40.6
—OH	29.8		
—NH ₂	42.5	Ring closure:	
—O—	20.0	Three-membered	12
—NO ₂	74	Four-membered	6.0
—NO ₃ (nitrate)	93	Five-membered	3.0
—CO(NH ₂)	91.7	Six-membered	0.8

Source: Quale [8].

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- Exemple : Ethanol

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ dyne} = 100 \text{ nJ}$$



$$P_s = 29.8 (\text{OH}) + 40 (\text{CH}_2) + 55.5 (\text{CH}_3) = 125,3 \text{ (cm}^3\text{.mol}^{-1}\text{)(erg.cm}^2\text{)}^{1/4}$$

$$V = 46 \text{ (g/mol)} / 0,789 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$V = 58,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\gamma = \left(\frac{125,3}{58,3} \right)^4 = 21 \text{ mJ/m}^2$$

Théorique à 22mJ/m²

Table 3.4 Structural Contributions for Estimating the Parachor

Carbon-hydrogen:		R - [-CO-] - R' (ketone)	
C	9.0	R + R' = 2	51.3
H	15.5	R + R' = 3	49.0
CH ₃	55.5	R + R' = 4	47.5
CH ₂ in -(CH ₂) _n		R + R' = 5	46.3
n < 12	40.0	R + R' = 6	45.3
n > 12	40.3	R + R' = 7	44.1
		-CHO	66
Alkyl groups			
1-Methylethyl	133.3	O (not noted above)	20
1-Methylpropyl	171.9	N (not noted above)	17.5
1-Methylbutyl	211.7	S	49.1
2-Methylpropyl	173.3	P	40.5
1-Ethylpropyl	209.5	F	26.1
1,1-Dimethylethyl	170.4	Cl	55.2
1,1-Dimethylpropyl	207.5	Br	68.0
1,2-Dimethylpropyl	207.9	I	90.3
1,1,2-Trimethylpropyl	243.5	Ethylenic bonds:	
C ₆ H ₅	189.6	Terminal	19.1
		2,3-position	17.7
		3,4-position	16.3
Special groups:			
-COO-	63.8		
-COOH	73.8	Triple bond	40.6
-OH	29.8		
-NH ₂	42.5	Ring closure:	
-O-	20.0	Three-membered	12
-NO ₂	74	Four-membered	6.0
-NO ₃ (nitrate)	93	Five-membered	3.0
-CO(NH ₂)	91.7	Six-membered	0.8

Source: Quale [8].

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Dépendance de la tension de surface
- ▶ A la température : Le parachor est indépendant de la température. On recalcule la tension de surface par la variation de la masse volumique

$$\gamma = \gamma(298K) \left(\frac{\rho(T)}{\rho(298K)} \right)^4$$

- ▶ A la masse molaire M_n : $\gamma = \gamma_\infty - \frac{k_e}{Mn^{\frac{2}{3}}}$

Polymer	γ_∞	k_e
polyethylene	36	386
polystyrene	30	373
Polydimethylsiloxane	21	166
polyethylene oxide	43	343

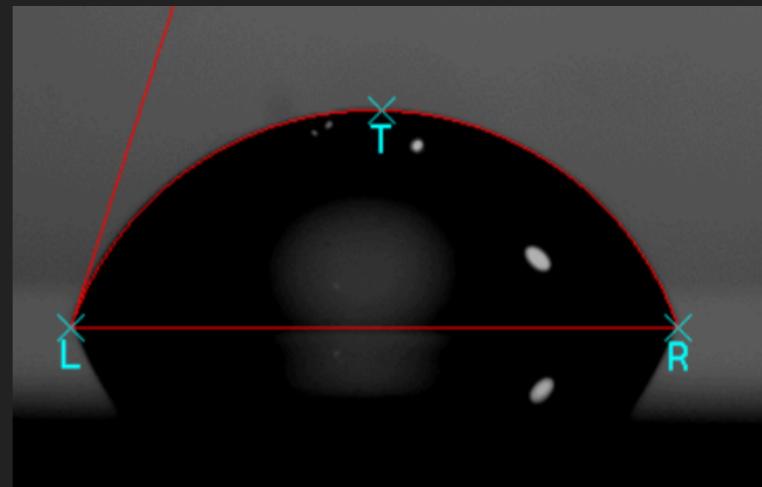
MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Estimation de l'angle de contact :

- ▶ Sans connaitre le γ_{SL} on peut estimer l'angle

$$\cos \theta \approx 2\Phi \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l} \right)^{1/2} - 1$$

$$\Phi = \frac{4(V_s V_l)^{1/3}}{(V_s^{1/3} + V_l^{1/3})^2}$$



Calcul en TD...

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Et même déterminer approximativement γ_{SL}
- ▶ En combinant les équations déjà vu :

$$\gamma_{sl} - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta = 0 \quad \gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s \gamma_l)^{1/2}$$

$$\Phi = \frac{4(V_s V_l)^{1/3}}{(V_s^{1/3} + V_l^{1/3})^2}$$

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{SV}$$

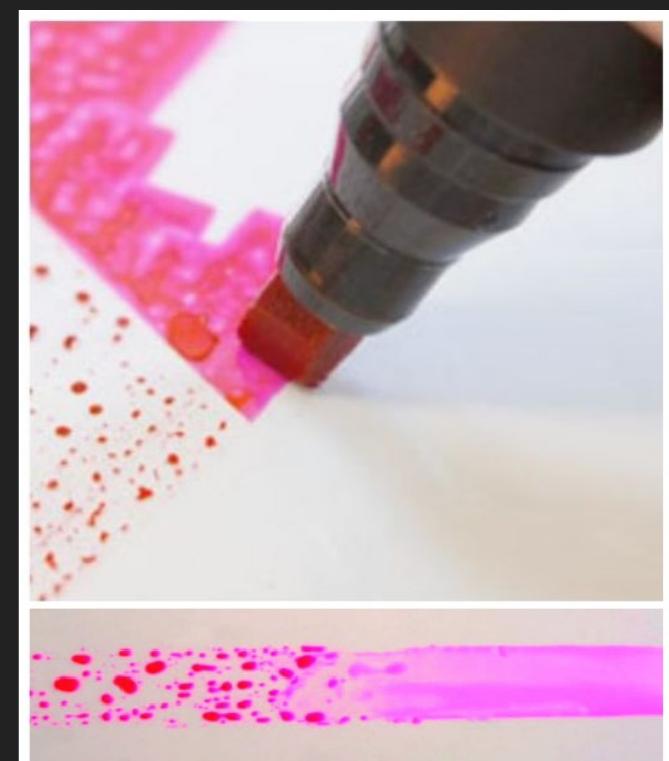
- ▶ On peut trouver γ_{SL}

Calcul en TD...

- ▶ En connaissant γ_{SL} γ_{SV} γ_{LV} nous pouvons prédire précisément le comportement des liquides sur les solides

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Détermination plus juste de γ_{SV}
- ▶ (1) Méthode empirique des liquides CESN (Contrôle de l'état de surface nettoyée), ou des encres.
- ▶ Fonctionne uniquement avec des liquides apolaires (huiles)
- ▶ Le but est de déposer des gouttes de γ_{LV} croissant (19.7 mJ/m² à 41,6 mJ/m²) et de regarder à partir de quelle valeur le liquide forme une goutte.
- ▶ On obtient γ_c (critique) et non γ_s car ne prend pas en compte la composante γ_{SL} mais c'est une bonne approximation. Et c'est une technique relative.
- ▶ Si $\gamma_c > \gamma_l$ alors le mouillage est total
- ▶ Si $\gamma_c < \gamma_l$ alors le mouillage est partiel (goutte)



MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Détermination de γ_{SV}
- ▶ (2) Modèle d'Owens-Wendt à deux composantes
- ▶ Permet de calculer la composante dispersive γ^d et polaire γ^p

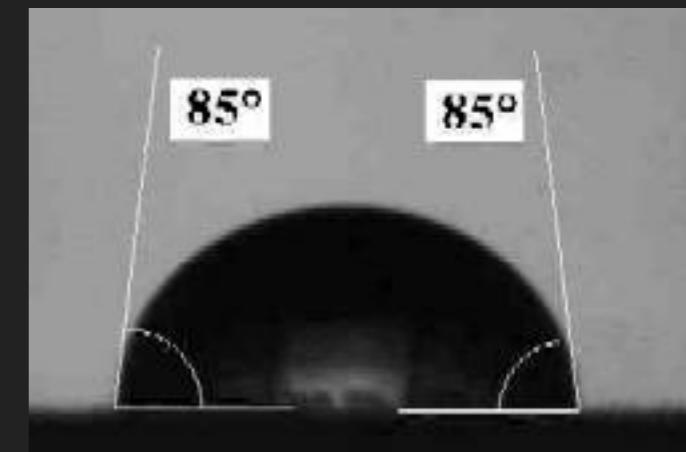
$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

Besoin de connaître les deux composantes du liquide

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p}$$

- ▶ Plusieurs options :
 - ▶ Soit on utilise 2 liquides et on résout l'équation (Calcul en TD...)
 - ▶ Soit on a plus que 2 liquides et on procède à une régression linéaire

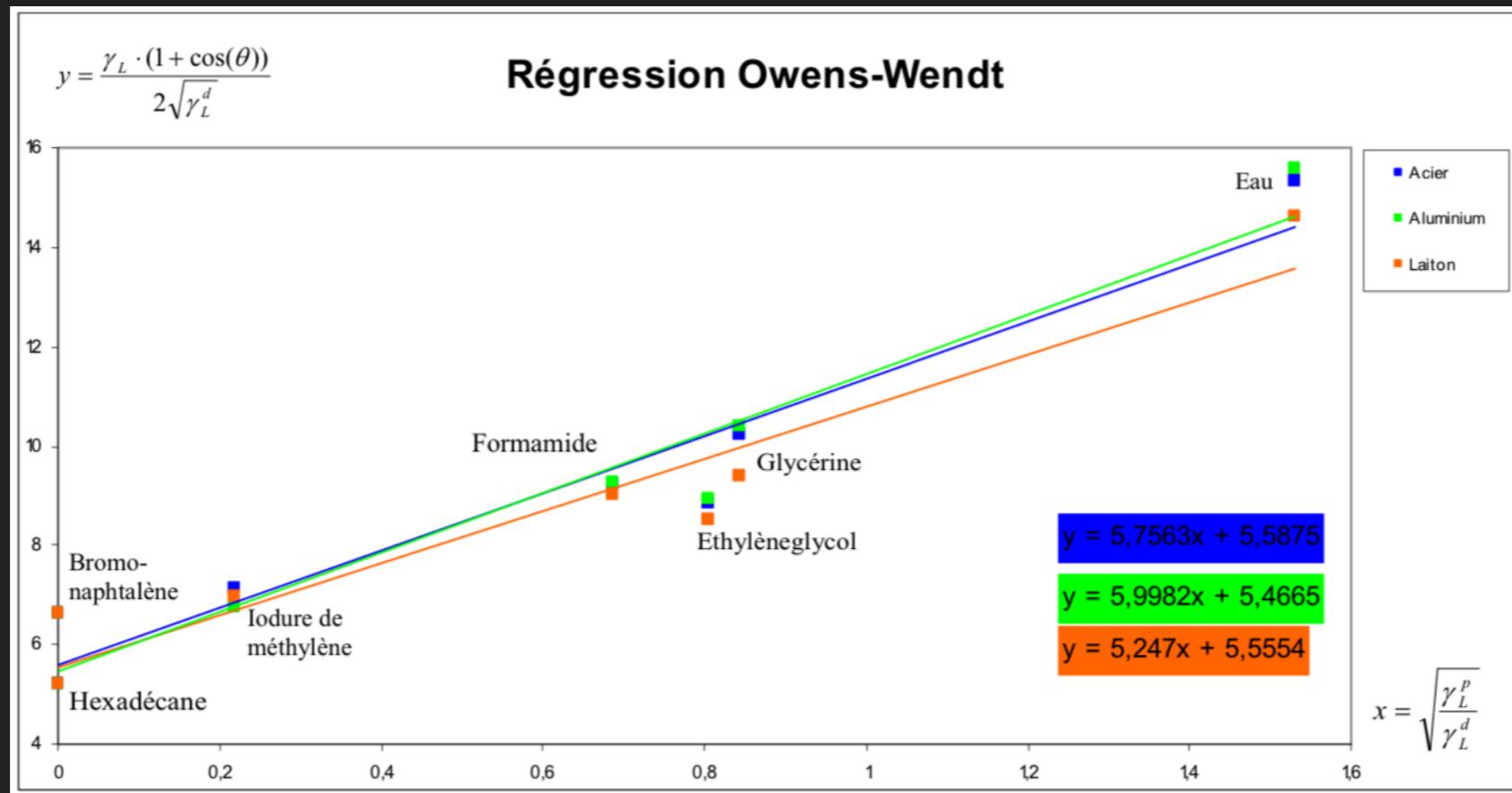


MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Détermination de γ_{SV}
- ▶ (2) Modèle d'Owens-Wendt à deux composantes
- ▶ On trace $y=f(x)$. La régression linéaire $y=ax+b$ nous donne

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad y = \frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}}$$

$$a = \sqrt{\gamma_s^p} \quad b = \sqrt{\gamma_s^d}$$



MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Détermination de γ_{SV}
- ▶ (3) Modèle de Wu à deux composantes
- ▶ Similaire à Owens - Wendt mais prend en compte une moyenne harmonique, plus précis pour les polymères.
- ▶ On utilise généralement ces deux liquides : eau et iodure de méthylène.

$$H = \frac{n}{\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \cdots + \frac{1}{a_n}}$$

$$\gamma_l(1 + \cos(\theta)) = 4 \frac{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + 4 \frac{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}$$

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Détermination de γ_{SV}

- ▶ (3) Modèle de Wu

- ▶ Résolution du modèle de Wu

	Liquide A Eau	Liquide B Iodure de méthylène
Angle de contact mesuré	θ_A	θ_B
Composante polaire	$\gamma_{LA}^p = 51,0 \text{ mN/m}$	$\gamma_{LB}^p = 2,3 \text{ mN/m}$
Composante dispersive	$\gamma_{LA}^d = 21,8 \text{ mN/m}$	$\gamma_{LB}^d = 48,5 \text{ mN/m}$
Totale	$\gamma_{LA} = 72,8 \text{ mN/m}$	$\gamma_{LB} = 50,8 \text{ mN/m}$

$$A_A = \gamma_{LA} (3 - \cos \theta_A) / 4$$

$$B_A = \gamma_{LA}^p (\gamma_{LA}^d - \gamma_{LA} (1 + \cos \theta_A)) / 4$$

$$C_A = \gamma_{LA}^d (\gamma_{LA}^p - \gamma_{LA} (1 + \cos \theta_A)) / 4$$

$$D_A = \gamma_{LA} \gamma_{LA}^p \gamma_{LA}^d (1 + \cos \theta_A) / 4$$

$$A_B = \gamma_{LB} (3 - \cos \theta_B) / 4$$

$$B_B = \gamma_{LB}^p (\gamma_{LB}^d - \gamma_{LB} (1 + \cos \theta_B)) / 4$$

$$C_B = \gamma_{LB}^d (\gamma_{LB}^p - \gamma_{LB} (1 + \cos \theta_B)) / 4$$

$$D_B = \gamma_{LB} \gamma_{LB}^p \gamma_{LB}^d (1 + \cos \theta_B) / 4$$

$$a^p = A_B C_A - A_A C_B$$

$$b^p = B_B C_A - B_A C_B - D_A A_B + D_B A_A$$

$$c^p = D_B B_A - D_A B_B$$

$$a^d = A_B B_A - A_A B_B$$

$$b^d = C_B B_A - C_A B_B - D_A A_B + D_B A_A$$

$$c^d = D_B C_A - D_A C_B$$

MOUILLABILITÉ ET ADHÉSION

- ▶ Détermination de γ_{SV}

- ▶ (3) Modèle de Wu

	Résolution de la composante polaire γ_S^p	Résolution de la composante dispersive γ_S^d
Equation	$a^p \cdot \gamma_S^{p^2} + b^p \cdot \gamma_S^p + c^p = 0$	$a^d \cdot \gamma_S^{d^2} + b^d \cdot \gamma_S^d + c^d = 0$
Solution 1	$\gamma_S^p = \frac{-b^p + \sqrt{b^{p^2} - 4a^p c^p}}{2a^p}$	$\gamma_S^d = \frac{-b^d + \sqrt{b^{d^2} - 4a^d c^d}}{2a^d}$
Solution 2	$\gamma_S^p = \frac{-b^p - \sqrt{b^{p^2} - 4a^p c^p}}{2a^p}$	$\gamma_S^d = \frac{-b^d - \sqrt{b^{d^2} - 4a^d c^d}}{2a^d}$

- ▶ On garde les deux solutions positives et réelles. La tension de surface est la somme des deux.
- ▶ Exemple : Résine epoxy modifiée
 - ▶ Wu : 30,6 mJ/m²
 - ▶ Owens : 21,0 mJ/m² (Ce modèle sous estime les matériaux hydrophobes)

CONCLUSION

- ▶ Si $\gamma_s < \gamma_l$, le solide ne fournit pas assez d'énergie pour rompre la cohésion de surface des molécules du liquide. Plus les deux valeurs seront éloignées, plus l'angle de la goutte sera grand
- ▶ Si $\gamma_s > \gamma_l$, alors le solide fournit assez d'énergie pour rompre la cohésion, le liquide n'est plus sous forme de gouttes et s'étale totalement.
- ▶ Un liquide apolaire (sans liaisons H) a une faible énergie de surface et s'étale totalement
- ▶ Pour connaître l'angle d'une goutte il faut connaître les 3 composantes :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{SV}$$

- ▶ Mais des modèles permettent d'approximer ces valeurs

4-FIBRES

FIBRES

- ▶ matière ayant une résistance élevée et module Young plus grand que matériau initial (orientation)
- ▶ La résistance à la rupture est très liée aux défauts de surface, donc fibre \neq bulk. Lors du filage, la matière se réorganise et efface les défauts.

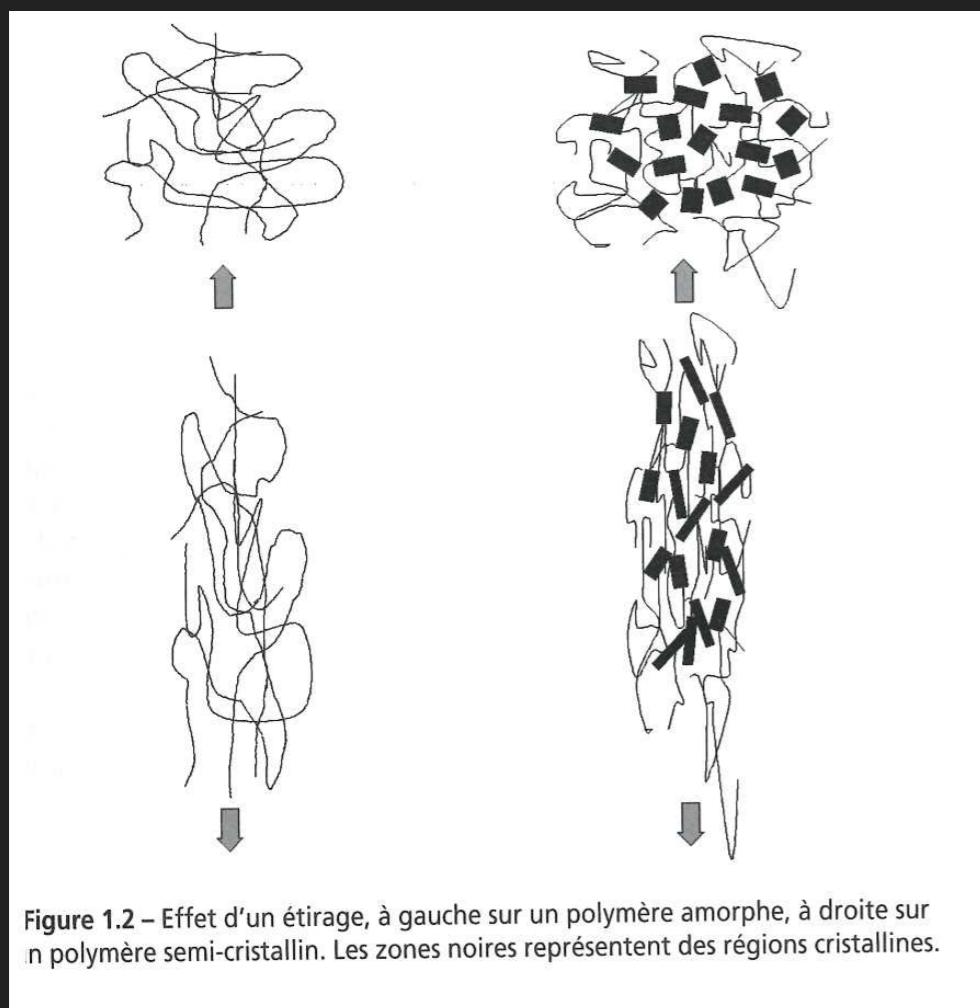


Figure 1.2 – Effet d'un étirage, à gauche sur un polymère amorphe, à droite sur un polymère semi-cristallin. Les zones noires représentent des régions cristallines.

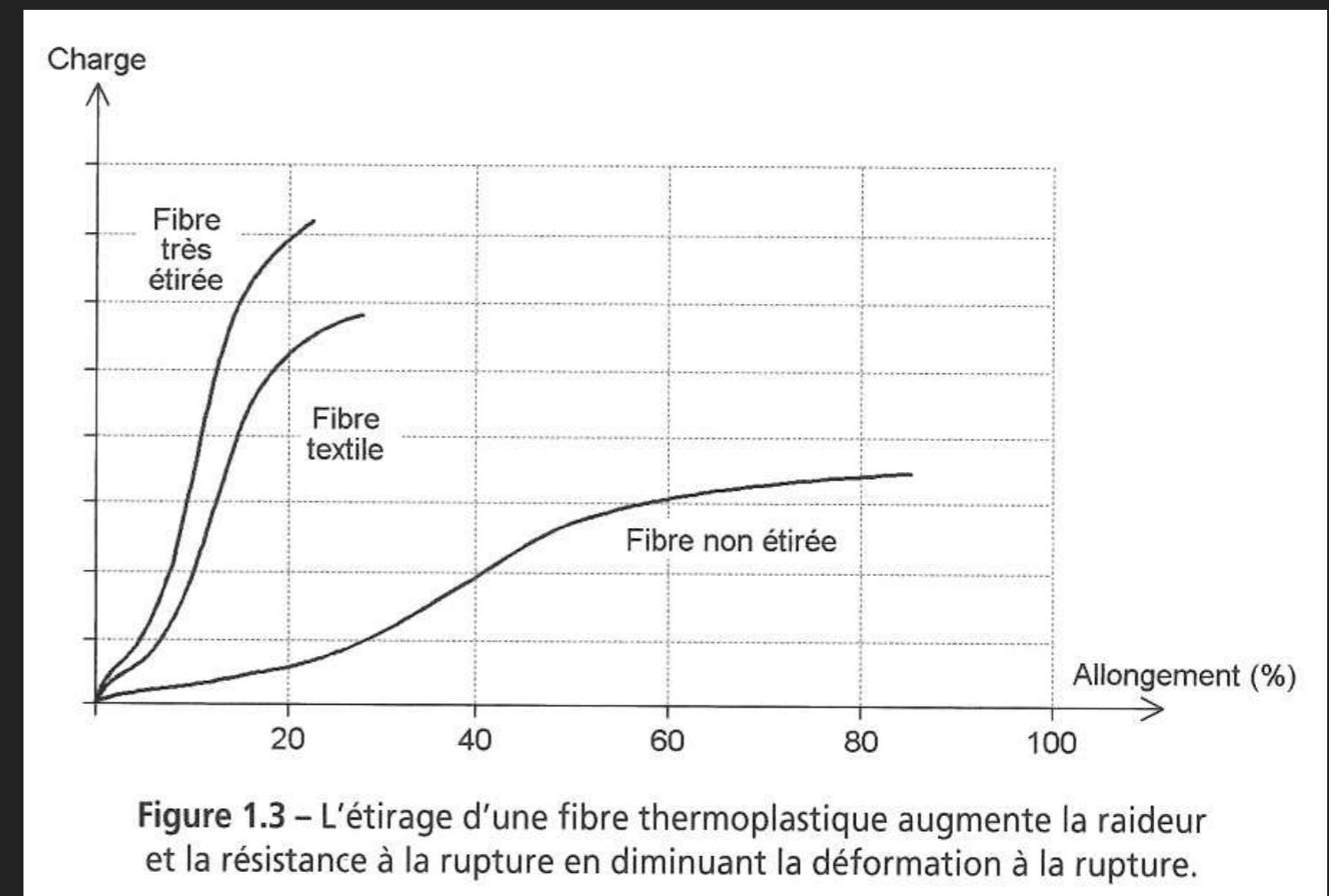
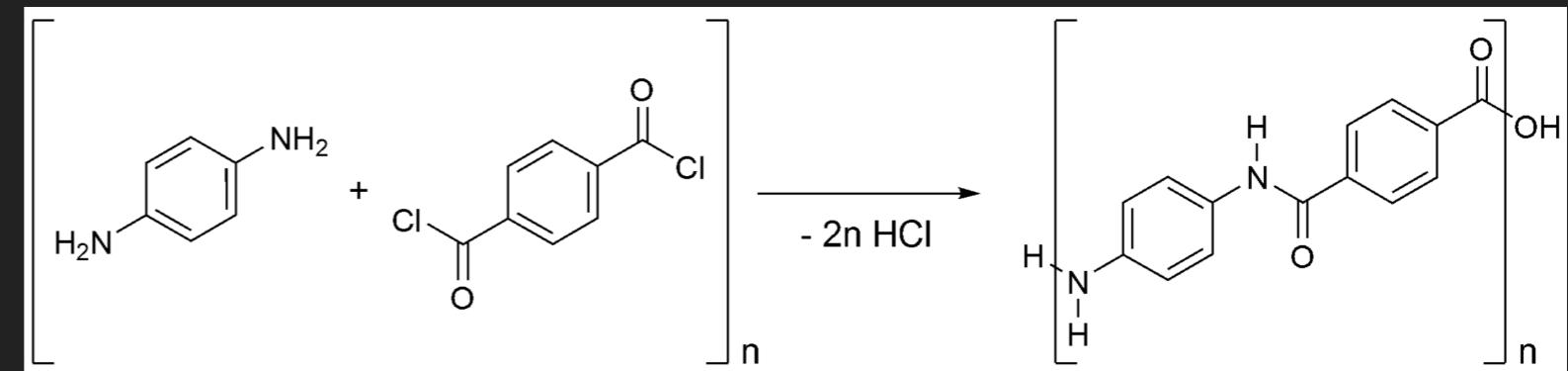


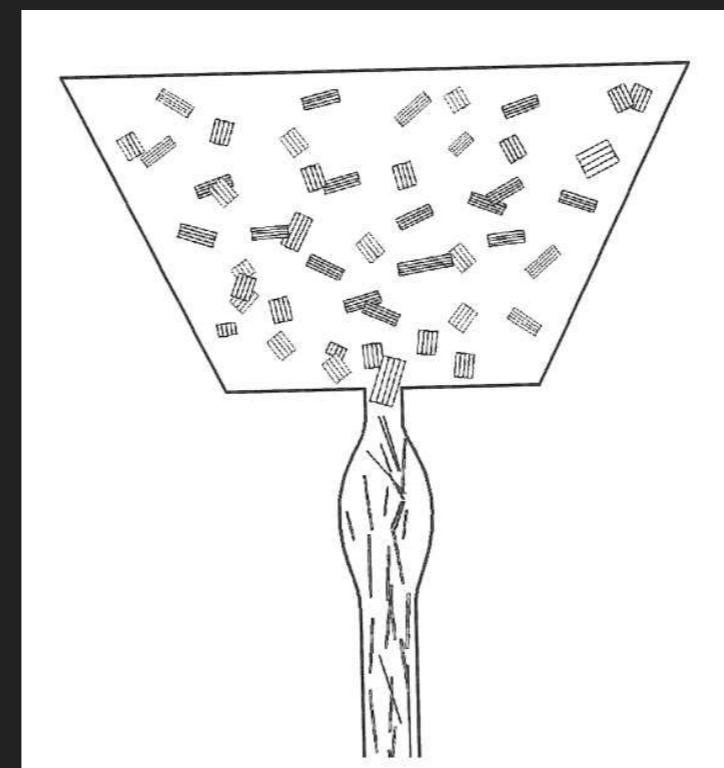
Figure 1.3 – L'étirage d'une fibre thermoplastique augmente la raideur et la résistance à la rupture en diminuant la déformation à la rupture.

FIBRES DE KEVLAR

Aramid, PA

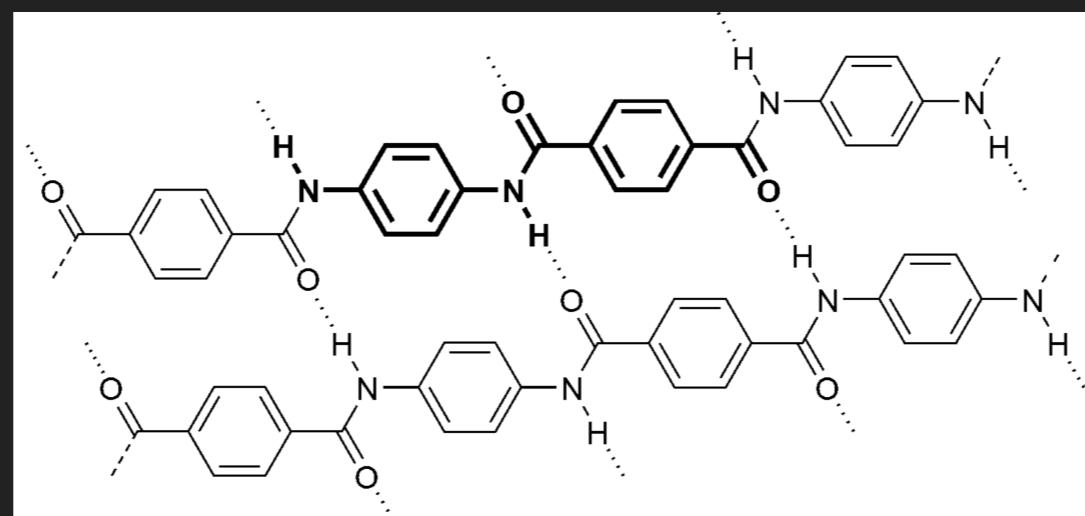


- ▶ Afin d'augmenter le module encore plus haut, nous pouvons avoir recourt aux cristaux liquides (mesostables)
- ▶ Réaction entre paraphénylenediamine (PPD) avec du chlorure de terephtalyne dans un solvant pour obtenir du PPD-T. Dissolution dans l'acide sulfurique pour obtenir des cristaux liquides, puis formation du PPTA (p-phenylene terephthalamides)



FIBRES ORGANIQUES : KEVLAR

- ▶ La plus utilisée des fibres organique
 - ▶ Fibre très anisotrope (fabrication par orientation des cristaux liquides)
 - ▶ Liaisons covalences dans l'axe de sollicitation
 - ▶ Liaisons VdW et Hydrogènes dans l'axe transverse
 - ▶ Non utilisable seule pour des sollicitations multiaxiales. Mais est utilisée pour la résistance aux pressions (bouteilles de gaz par exemple).
 - ▶ Grande résistance en compression et au déchirement car se plastifie (gilets par balles utilisant aussi le Dyneema - PE)
 - ▶ Cependant la rigidité maximum n'est pas atteinte car la molécule n'est pas « droite »



FIBRES DE VERRE

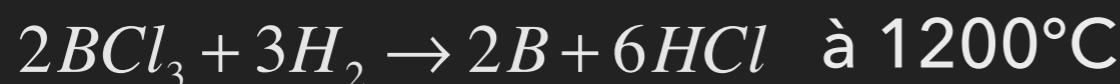
- ▶ 99% massique des renforts de composites.
- ▶ Composé de SiO_2 en majorité. Problème de la silice pure, $T_f=1750^\circ\text{C}$ donc impossible à filer. On ajoute d'autres composants pour diminuer T_f jusqu'à 1200°C (Na_2OH , K_2O , F , CaO , MgO , B_2O_3).
- ▶ Verre E le plus employé (initialement pour propriétés électriques), Verre S (Strength) ou Verre R (Résistance) avec plus de Al_2O_3 . Verre C (corrosion acide). Verre D (Diélectrique)

FIBRES DE VERRE

Type de verre	COMPOSITIONS				
	E	S	R	C	D
SiO ₂	54 %	65 %	60 %	65 %	74 %
Al ₂ O ₃	15 %	25 %	25 %	4 %	
CaO	18 %		9 %	14 %	0,2 %
MgO	4 %	10 %	6 %	3 %	0,2 %
B ₂ O ₃	8 %			5,5 %	23 %
F	0,3 %				
Fe ₂ O ₃	0,3 %				
TiO ₂					0,1 %
Na ₂ O				8 %	1,2 %
K ₂ O	0,4 %			0,5 %	1,3 %
PROPRIETES MECANIQUES					
Densité	2,54	2,49	2,49	2,49	2,16
Rm	3.5 GPa	4.65 GPa	4.65 GPa	2.8 GPa	2.45 GPa
Module d'Young	73.5 GPa	86.5 GPa	86.5 GPa	70 GPa	52.5 GPa
Allongement max	4,5 %	5,3 %	5,3 %	4 .0%	4,5 %

FIBRES DE BORE ET SiC (DIAMANT)

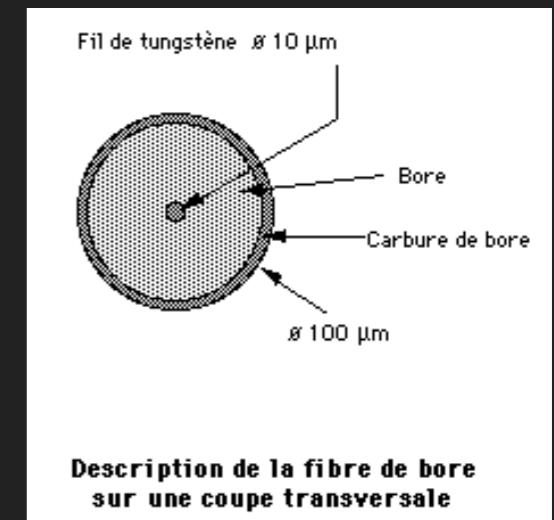
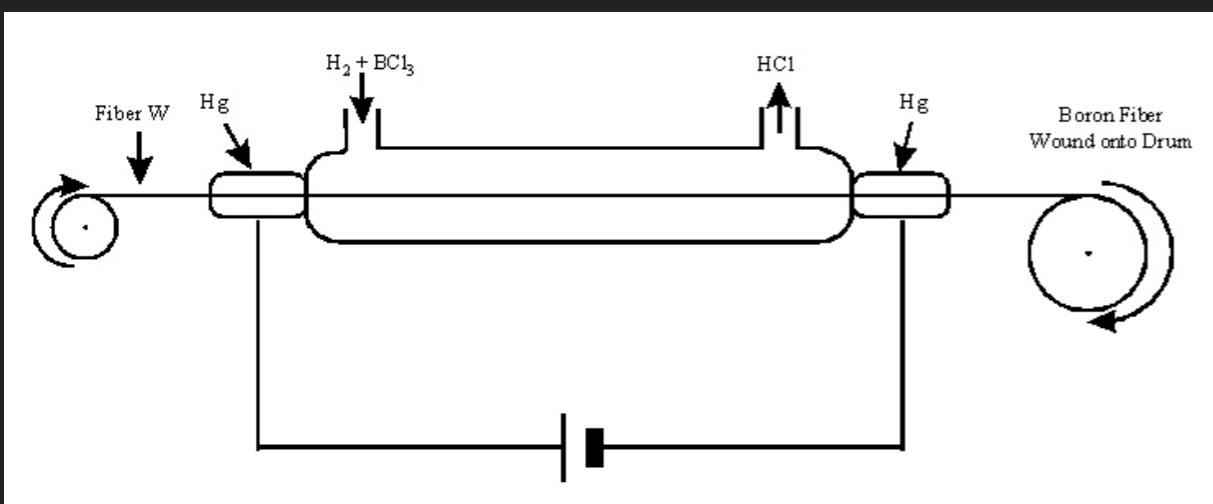
- ▶ Les plus rigides des fibres. Module $E \approx 400$ GPa ($E_{\text{acier}} = 200$ GPa). Mais elles sont trop dures pour être tréfilées ou fondues.
- ▶ Fabrication par CVD (Chemical Vapor Deposition) sur un substrat filament de Tungstène ou carbone (tenu en température)



Renforcement des matrices titane

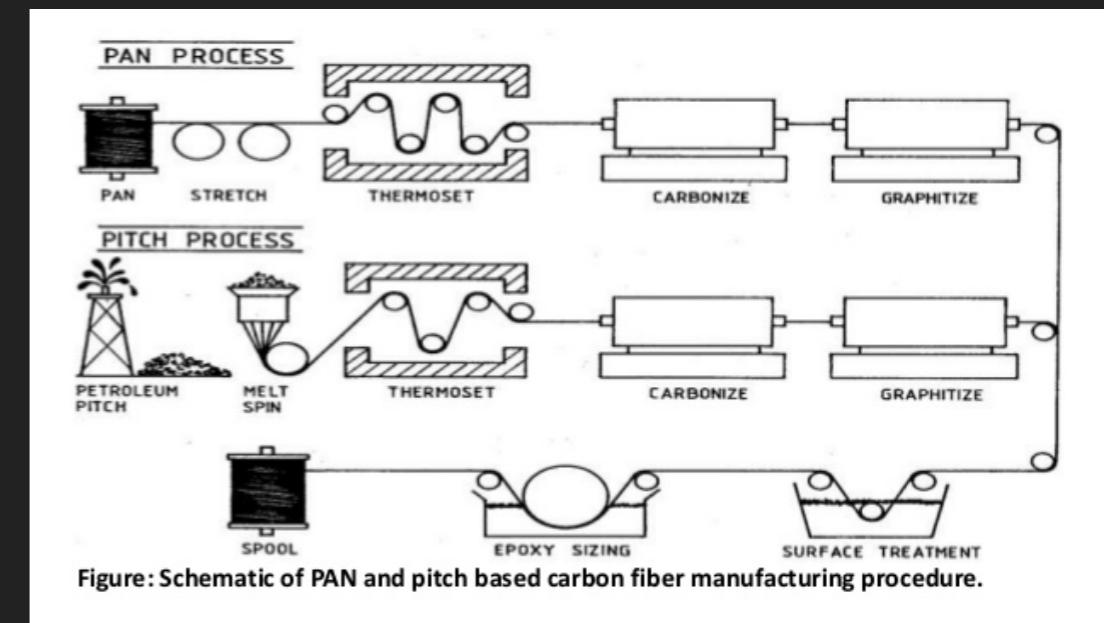
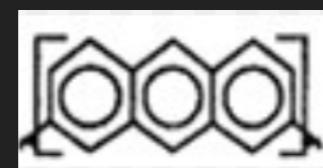
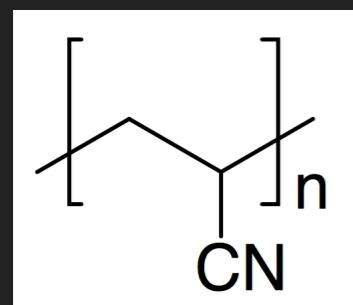
$T \rightarrow 600^\circ\text{C}$

Type	Subst.	Diam. (μm)	Densité	Rm (GPa)	Déf. (%)	E (GPa)
SiC	C	140	2.7-3.3	3.4-4.0	0.8-1	427
	W	103-140	3,4	3.4-4.1	0,8	400-410
B	W	100-140	2,57	3-6	1	380-400



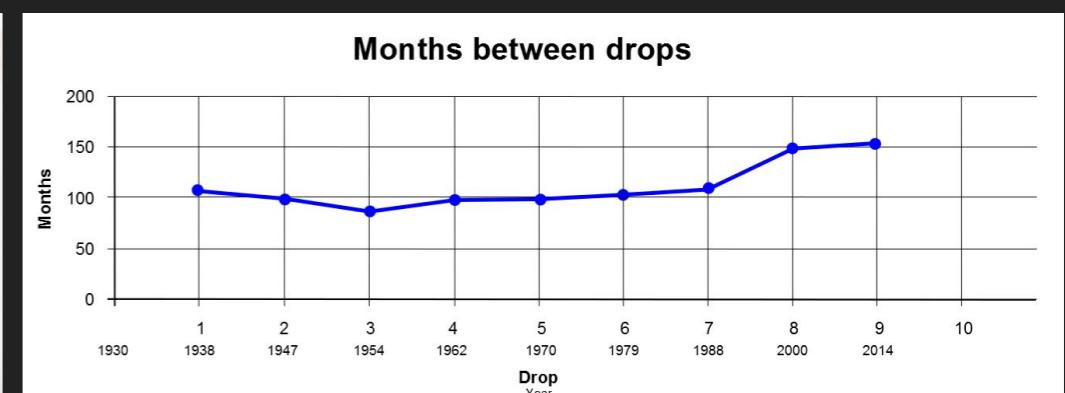
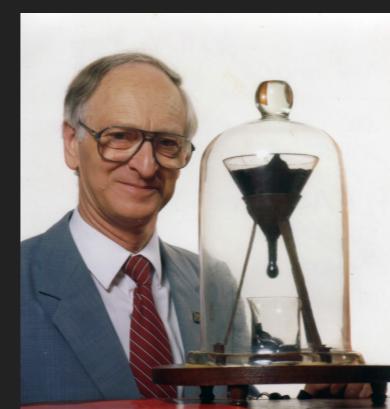
FIBRES DE CARBONE

- ▶ Pourquoi le carbone est solide ? Liaison C-C : $E=4 \text{ MJ/mol}$, la plus forte
- ▶ Fabrication à partir de cellulose (24% C) pour des applications spécifique de haut transfert de chaleur. Ou lignine.
- ▶ A partir de polyacrylonitrile (PAN, 49% C)



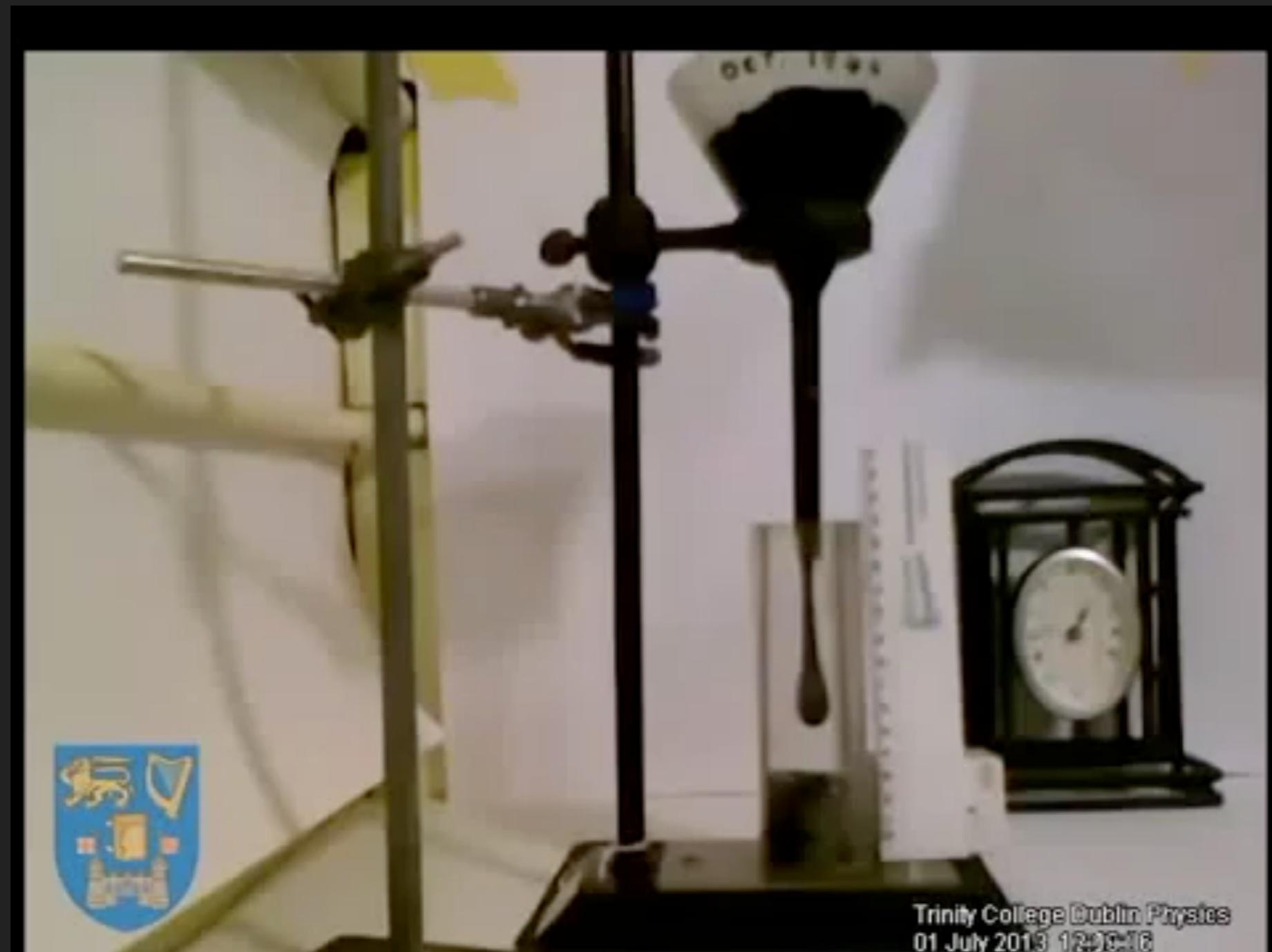
- ▶ A partir de poix ou brais (Pitch). Liquide visqueux obtenu à partir du pin ou pétrole. Faible module ($E=40 \text{ GPa}$) mais peuvent être coûteuses. Utilisées pour le ciment. Sinon Braix \rightarrow cristaux liquides \rightarrow filage pour obtenir de « vraies » fibres.

Anecdote : le pitch est tellement visqueux qu'une goutte met 8 à 13 ans pour couler d'un entonnoir (prochaine 2022-2024)



PITCH

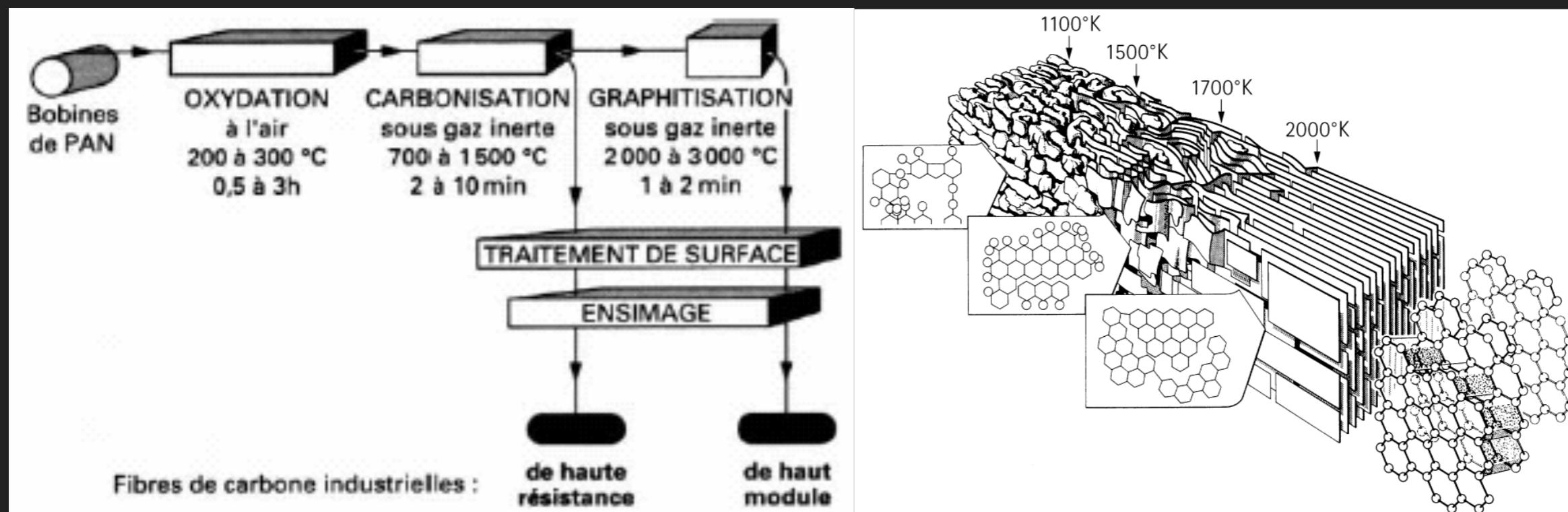
- ▶ $1\text{s} = 12\text{h}$



<http://www.thetenthwatch.com/feed/>

FIBRES DE CARBONE

- ▶ La température de chauffe modifie la structure.
- ▶ La première carbonisation : 93% de C et 7% de N (cas du PAN)
- ▶ Graphitisation : 100% de C sous forme graphite



Fibres haut module d'Young (HM) ou fibres haute résistance Rm (HR)

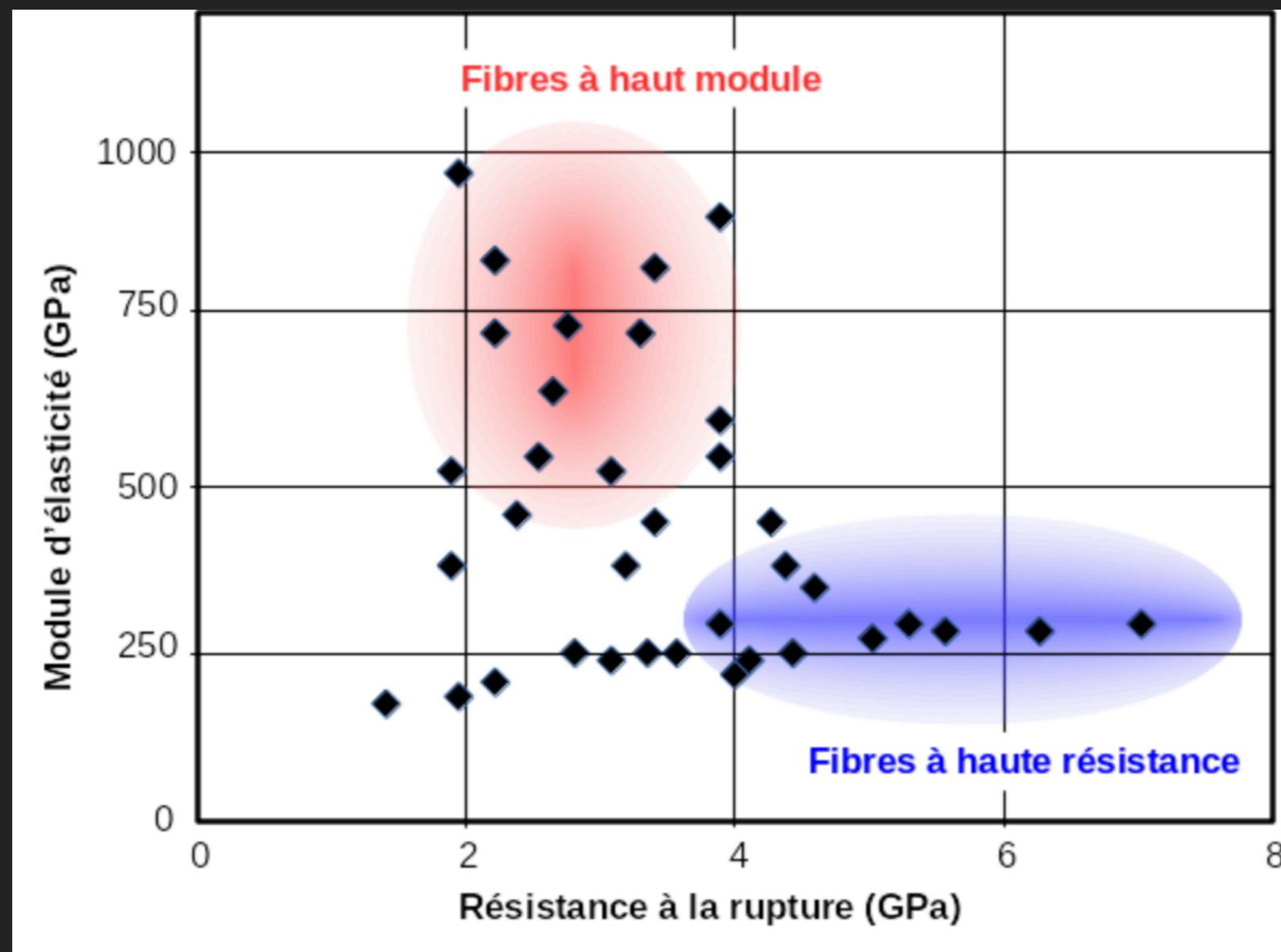
FIBRES DE CARBONE

1ère gen. : 7µm ; 2ème gen. : 5µm (moins de défauts)

Type	Diamètre (µm)	Densité	Rm (GPa)	Def. max (%)	E (GPa)
Ex-PAN					
HR 1ère gen.	7	1,80	4,4	1,8	250
HR 2ème gen.	5	1,82	7,1	2,4	294
HM 1ère gen.	7	1,84	4,2	1,0	436
HM 2ème gen.	5	1,94	3,9	0,7	588
Ex-Pitch					
brai de pétrole	11	2,10	3,7	0,9	390
HM pétrole	11	2,16	3,5	0,5	780
brai de charbon	10	2,12	3,6	0,58	620
HM charbon	10	2,16	3,9	0,48	830

FIBRES DE CARBONE

- ▶ Beaucoup de types de fibres de carbone... à différents prix...



FIBRES DE CARBONE

- ▶ Exemple du projet français FORCE

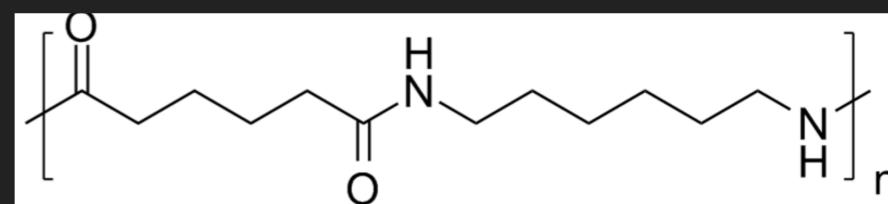
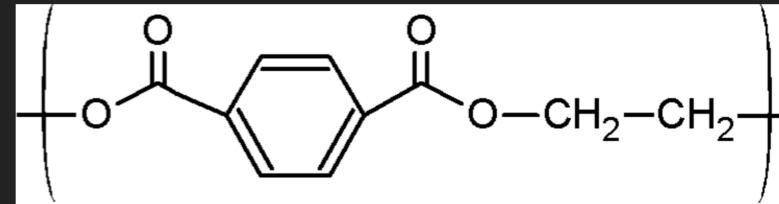
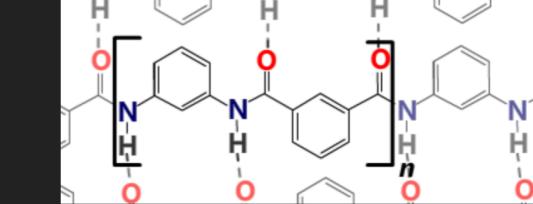
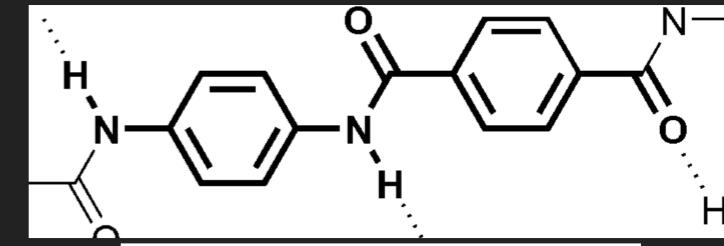
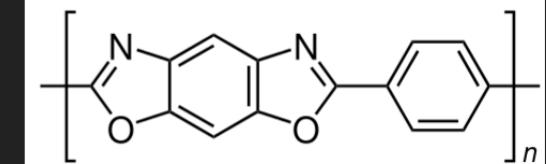
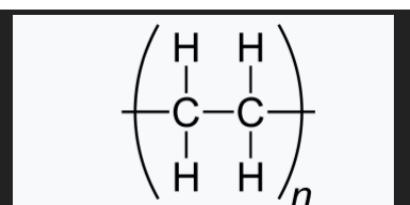


8€/kg contre 14€/kg

Usine pilote inaugurée
en oct. 2018

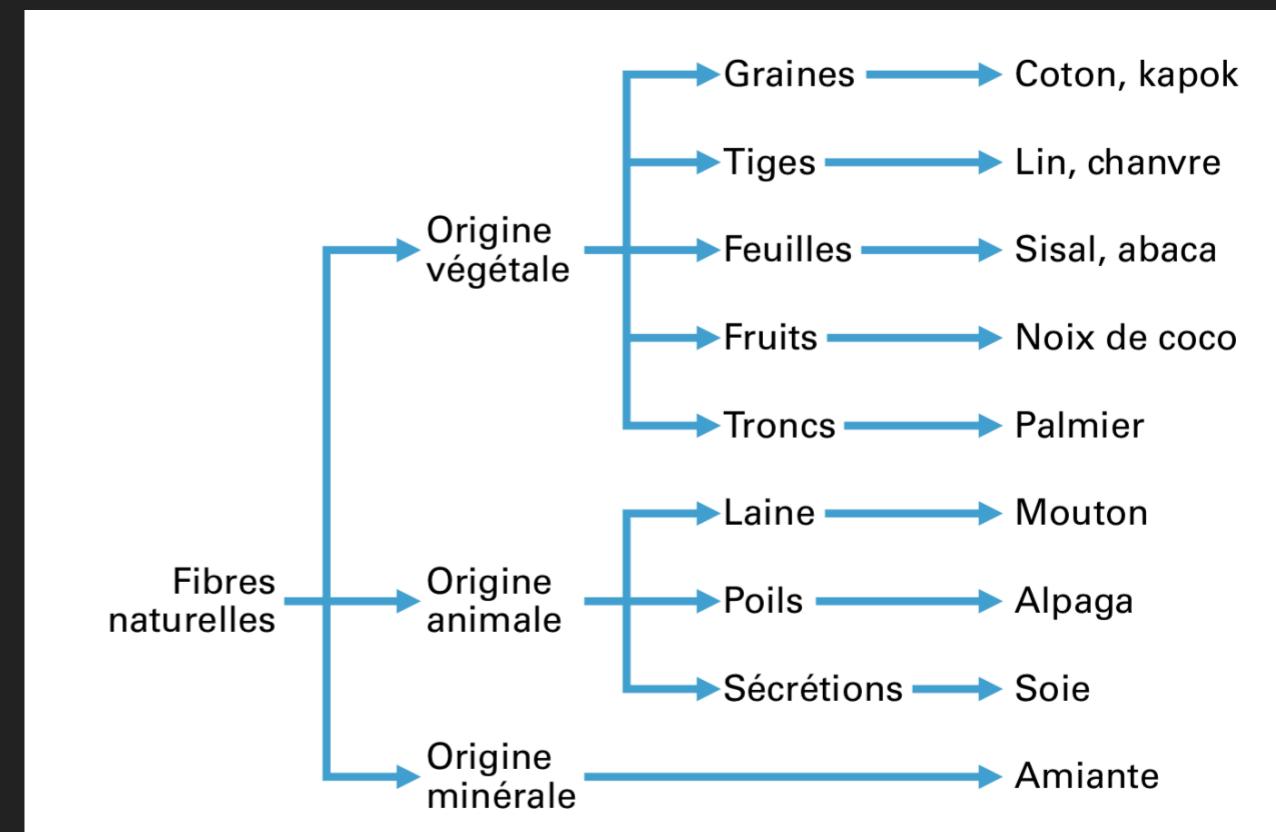
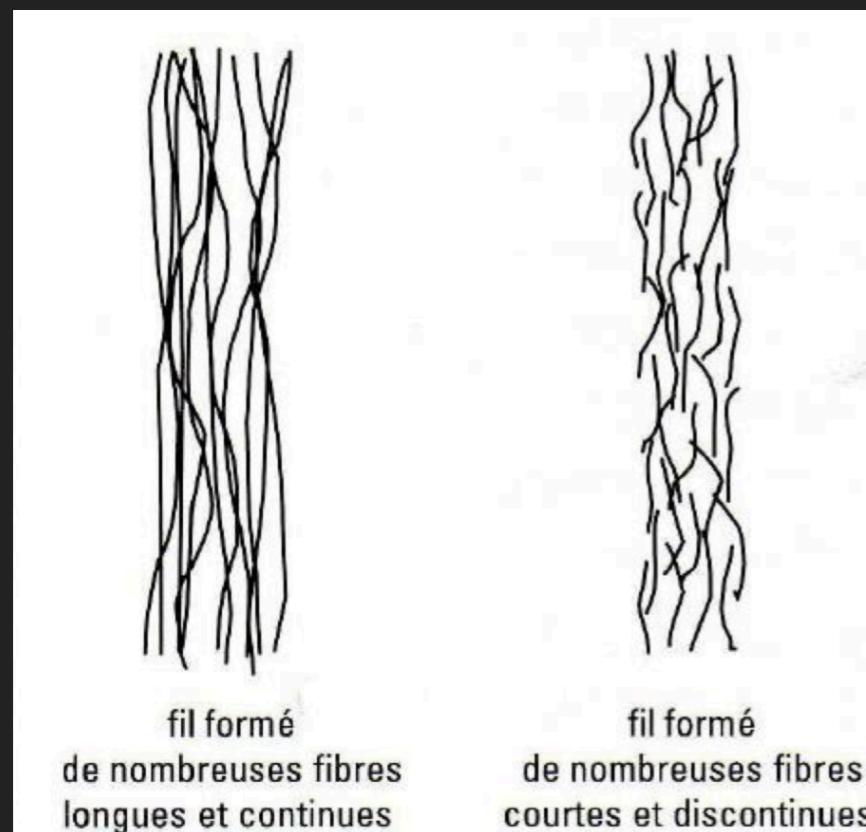
Objectif : remplacer le PAN par lignine, cellulose ou PE

FIBRES ORGANIQUES

Fibre	Polymère	Diamètre	Densité	E (GPa)	Rm (GPa)	Def. (%)	Structure
Nylon	PA 6-6	20 µm	1,2	< 5	1	20	
Polyester	PET	15 µm	1,38	< 18	0,8	15	
Nomex (aramide)	MPD-I	15 µm	1,38	17	0,64	22	
Kevlar, Twaron (Aramidé)	PPTA	12 µm	1,45	135	3	4,5	
Zylon	PBO	12 µm	1,56	280	5,8	2,5	
Dyneema	UHMW PE	38 µm	0,96	117	3	3,5	

FIBRES NATURELLES

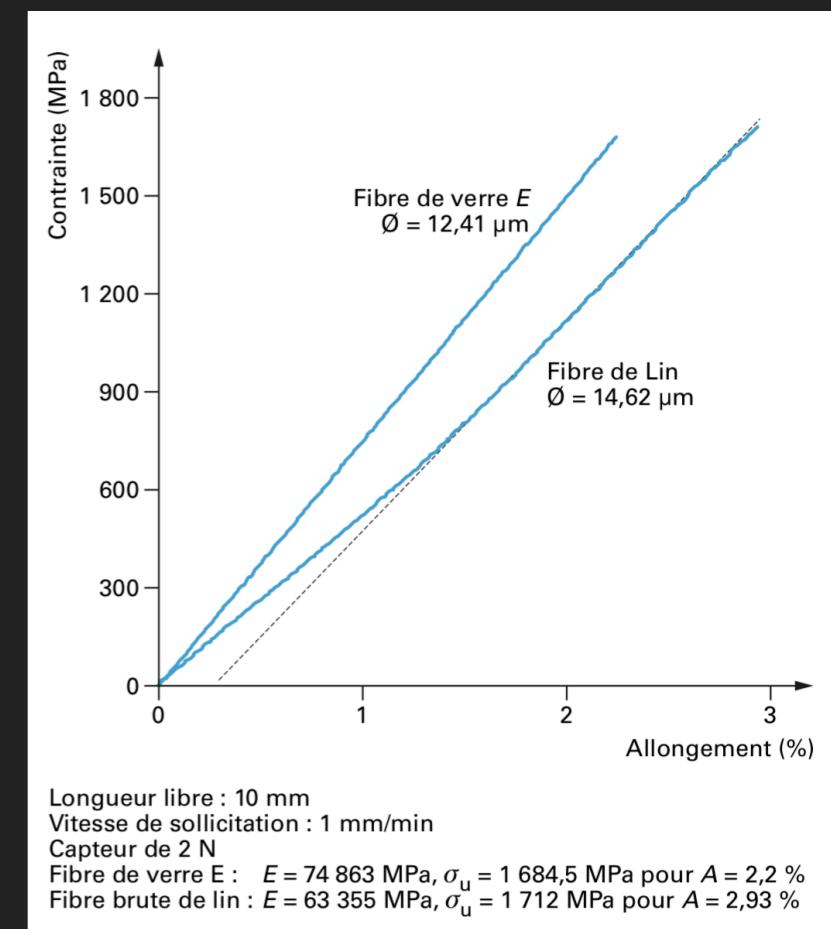
- ▶ Objectif : réduire l'impact environnemental. Associées à une matrice biodégradable, compostage en fin de vie. Rappel : les composites sont difficilement recyclables, mais c'est possible. De plus, presque neutre en CO₂
- ▶ Fibres naturelles : végétales (cellulosiques), animales (protéiniques) et minérales (amiante)
- ▶ Idées reçues : fibres naturelles fragiles en milieu humide, adhérence fibre matrice végétale... Les fibres naturelles servent de vêtements et ne se décomposent pas à la première pluie.



FIBRES NATURELLES

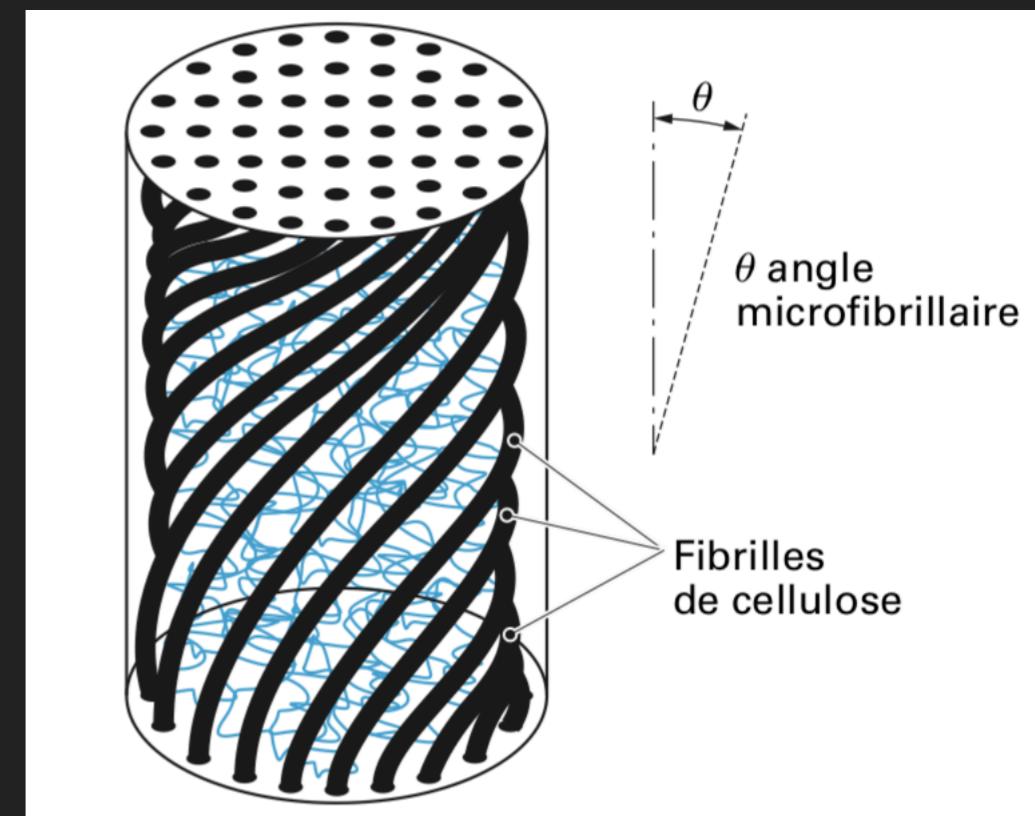
- ▶ Les fibres de lin et orties sont les plus intéressantes d'un point de vue mécanique.
- ▶ Les soies tolèrent des déformations très grande avant rupture.

	E (GPa)	Rm (MPa)	Def. (%)
Verre E	72	3300	4,7
Lin	12-85	600-2000	1-4
Chanvre	23-90	270-900	1-3,5
Ortie	87	1600	2,1
Soie de vers	5-16	200-650	15-18
Soie d'araignée	7	600	30-50



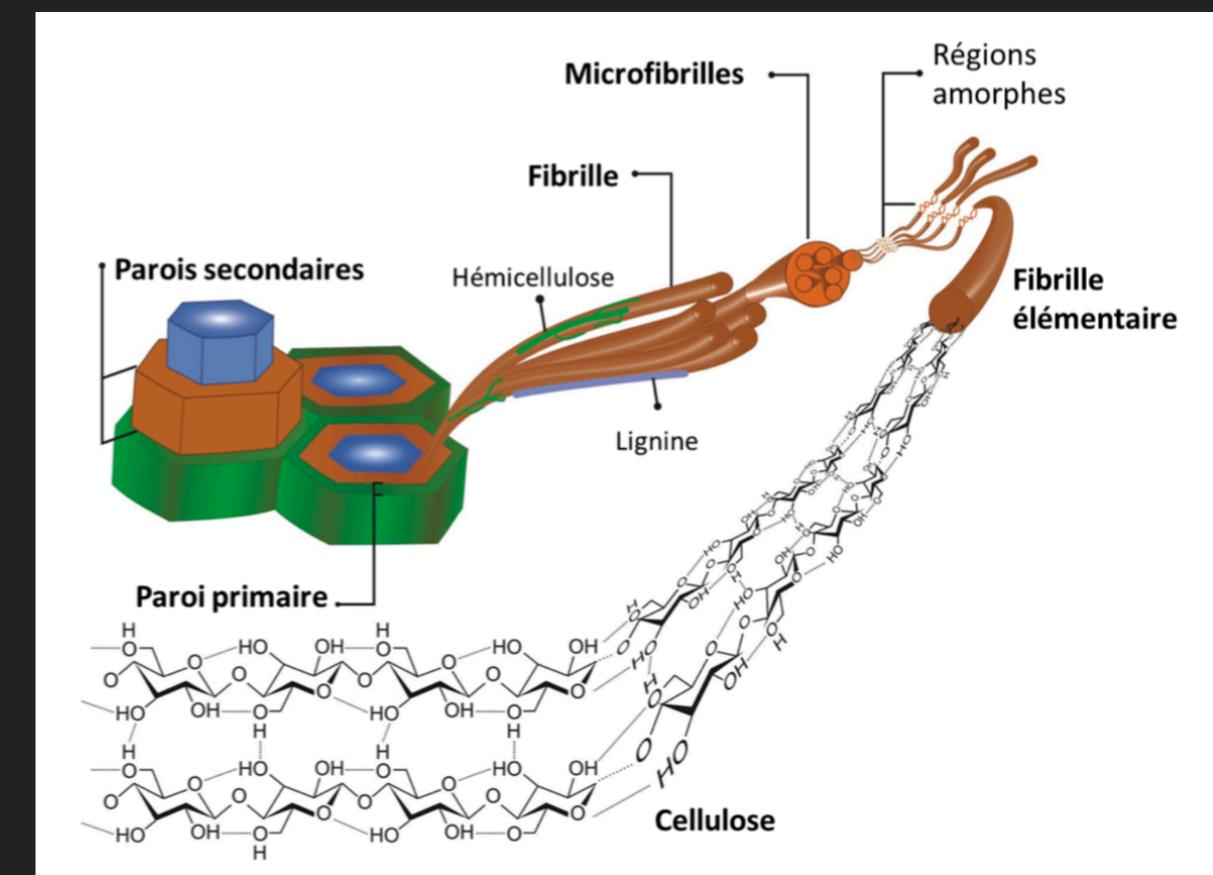
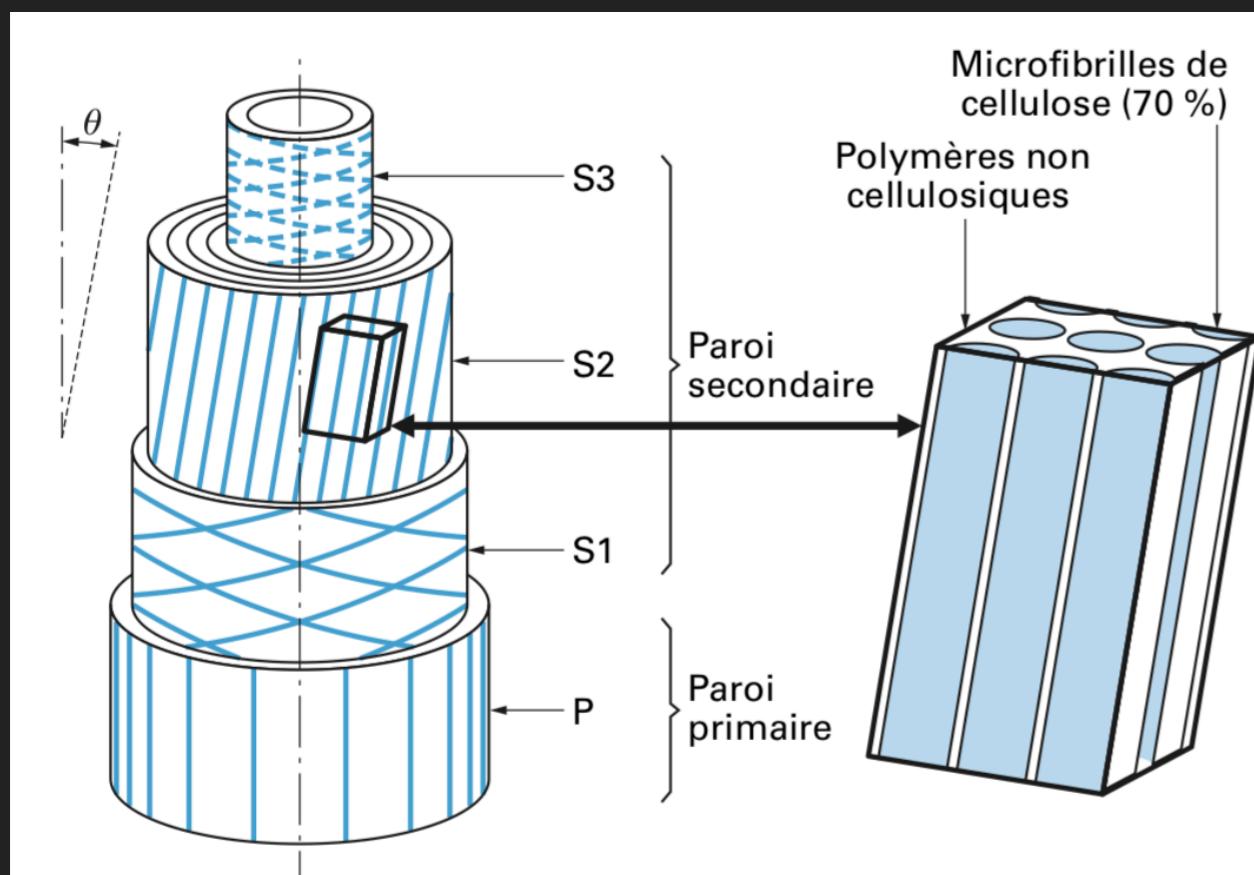
FIBRES NATURELLES : COMPOSITION DES FIBRES VÉGÉTALES

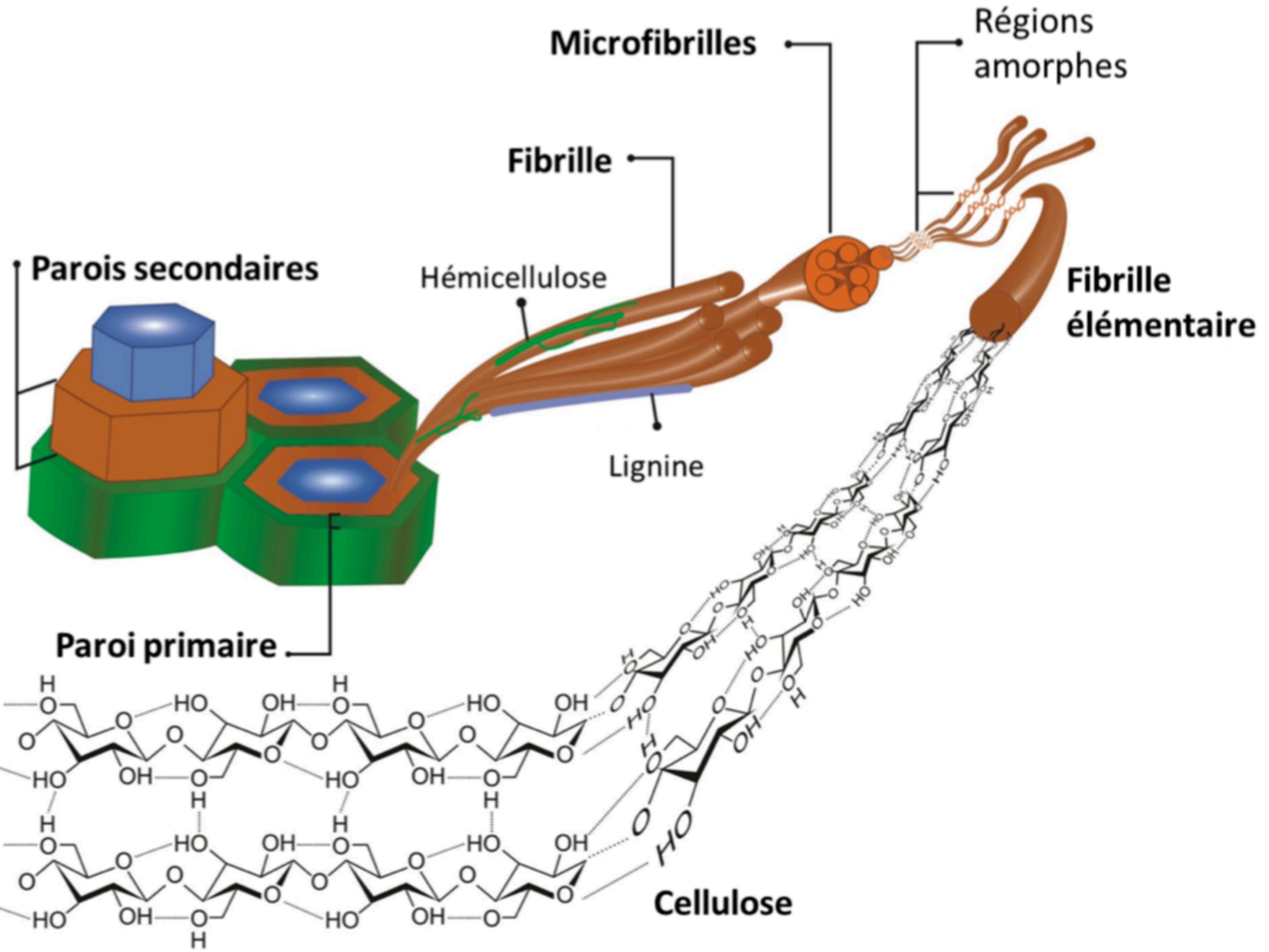
- ▶ Fibre végétale = matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose
- ▶ Matrice = hémicelluloses, pectines, lignine.
- ▶ Fibrilles de celluloses sont orientées en hélice avec un « angle micofibrillaire » (10° pour le lin et 6° pour le chanvre)
- ▶ Plus l'angle est faible, plus la fibre est rigide
- ▶ Plus l'angle est élevé, plus la fibre s'allonge
- ▶ Propriétés mécaniques dépendent de :
 - ▶ la composition biochimique
 - ▶ la nanostructure
 - ▶ le pourcentage de cellulose
 - ▶ son degré de cristallisation
 - ▶ l'angle micofibrillaire
 - ▶ les propriétés des polysaccharides (transfert de charge entre les fibrilles)



FIBRES NATURELLES : COMPOSITION DES FIBRES VÉGÉTALES

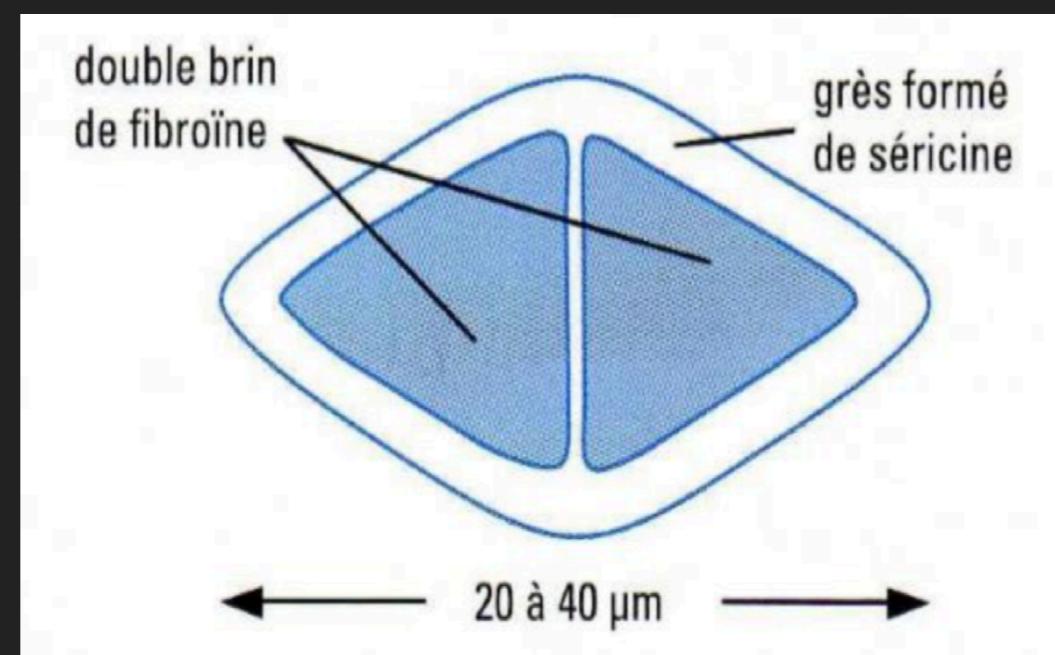
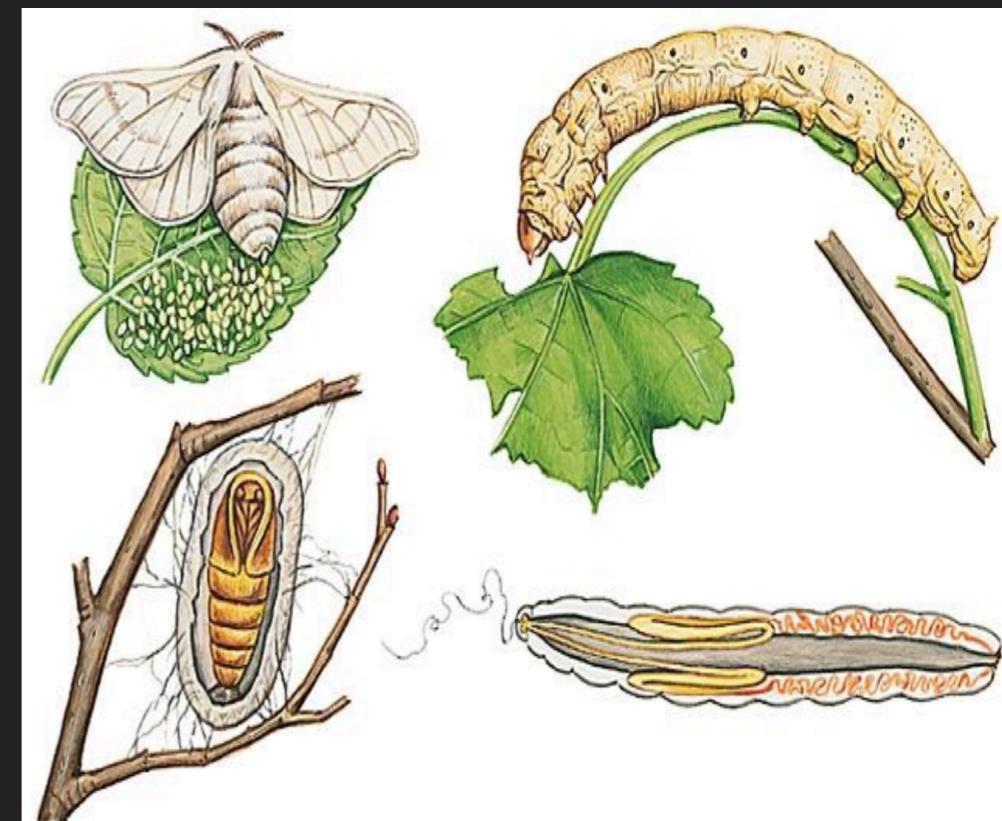
- ▶ Paroi primaire : faible en cellulose (8 à 14 %). Très élastique
- ▶ Paroi secondaire : jusqu'à 80 % de cellulose. Fibrilles orientées. Donne la raideur à la fibre.
- ▶ Entre les différentes parois et les fibres, on trouve une « lamelle moyenne » constituée de pectine (polysaccharides)





FIBRES NATURELLES ANIMALE

- ▶ La soie de Bombyx du murier
- ▶ Fil continu de 20-40 µm de diamètre
- ▶ Fil continu jusqu'à 1.5 km de long
- ▶ Composée principalement de deux protéines :
 - ▶ 1 - fibroïne (65%)
 - ▶ 2 - séricine (12%)
 - ▶ 3 - eau (12%)
 - ▶ 4 - colorants
 - ▶ 5 - graisses
 - ▶ 6 - minéraux

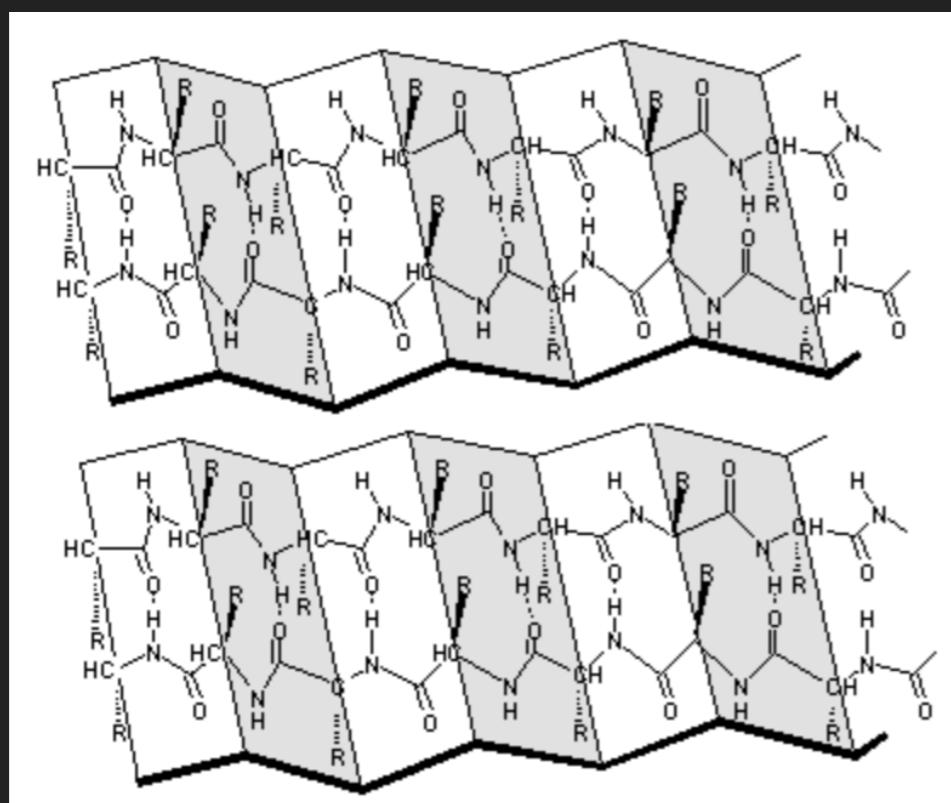


Fil de soie

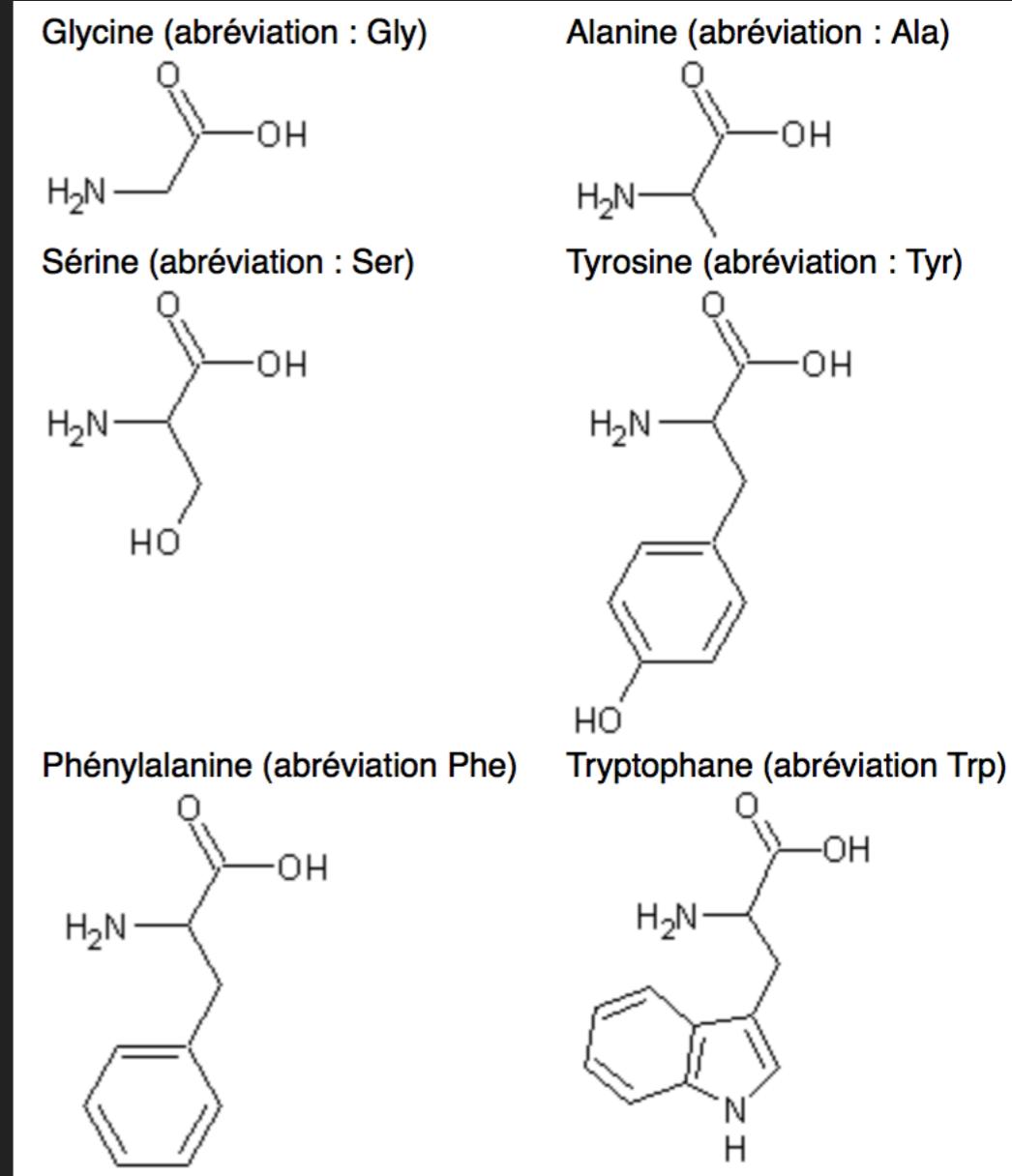
FIBRES NATURELLES ANIMALE

- ▶ Composée de deux protéines
 - ▶ 1 - fibroïne (65%) Majorité de séquences Gly-Ala-Gly et Gly-Ser-Gly

Arrangement en feuillets superposés



Lorsque R est $\text{CH}_2\text{-OH}$ (Ser) ou CH_3 (Ala),
il s'intercale dans le feuillet adjacent
(petites molécules)

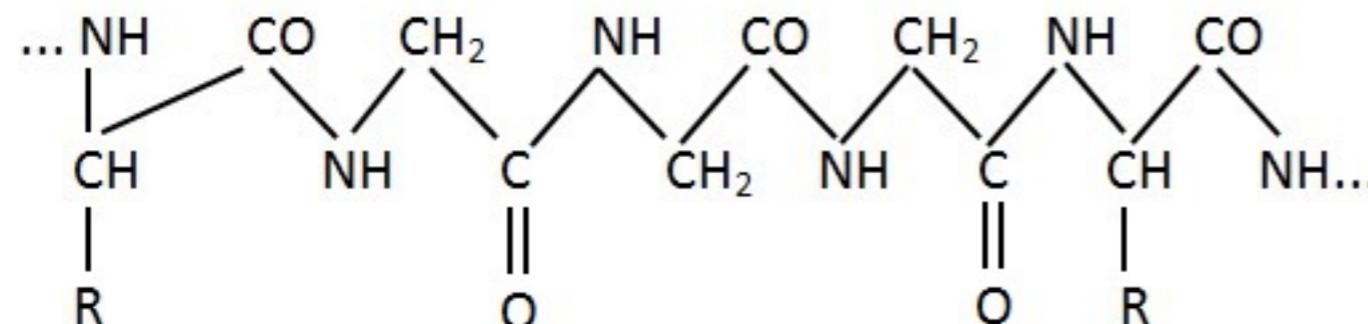


FIBRES NATURELLES ANIMALE

- ▶ 1 - la fibroïne
 - ▶ La fibroïne est flexible grâce aux liaisons VdW entre les feuillets (transverse)
 - ▶ La fibroïne n'est pas très extensible car bcp de liaisons covalences dans le sens de traction des feuillets.
 - ▶ Les séquences Gly-Ala-Gly et Gly-Ser-Gly créent des micro-cristaux de faible masse molaire. Ces cristaux donnent une grande ténacité (R_m) à la soie.
 - ▶ $R_m=200-650 \text{ MPa}$ (contre 350 MPa pour l'acier et 100 MPa pour l'aluminium)
 - ▶ Les séquences avec Trp, Tyr et Phe sont amorphes et assurent une bonne résilience à la fibroïne ($\epsilon = 15-18\%$ contre 8-18% pour l'acier et 30% pour l'alu)

FIBRES NATURELLES ANIMALE

- ▶ 2 - La séricine
 - ▶ Elle entoure les fils de fibroïne. Elle est retirée (décreusage) pour l'utilisation textile.
 - ▶ Elle représente 20-25 % de la fibre
 - ▶ Mêmes acides aminés que la fibroïne mais en proportions différentes et structure amorphe analogue à la gélatine.



on R = -CH₃ o -CH₂C₆H₄OH

FIBRES NATURELLES VS. FIBRES SYNTHÉTIQUES

- ▶ Absorption en eau :

Polymère	Taux %
PC	2
PMMA	2
PE	<0.2
PS	<0.2
PVC	<0.2
PA 6	8,5
Lin	7
Chanvre	9
Jute	12
Soie de papillon	7

4-MATRICES

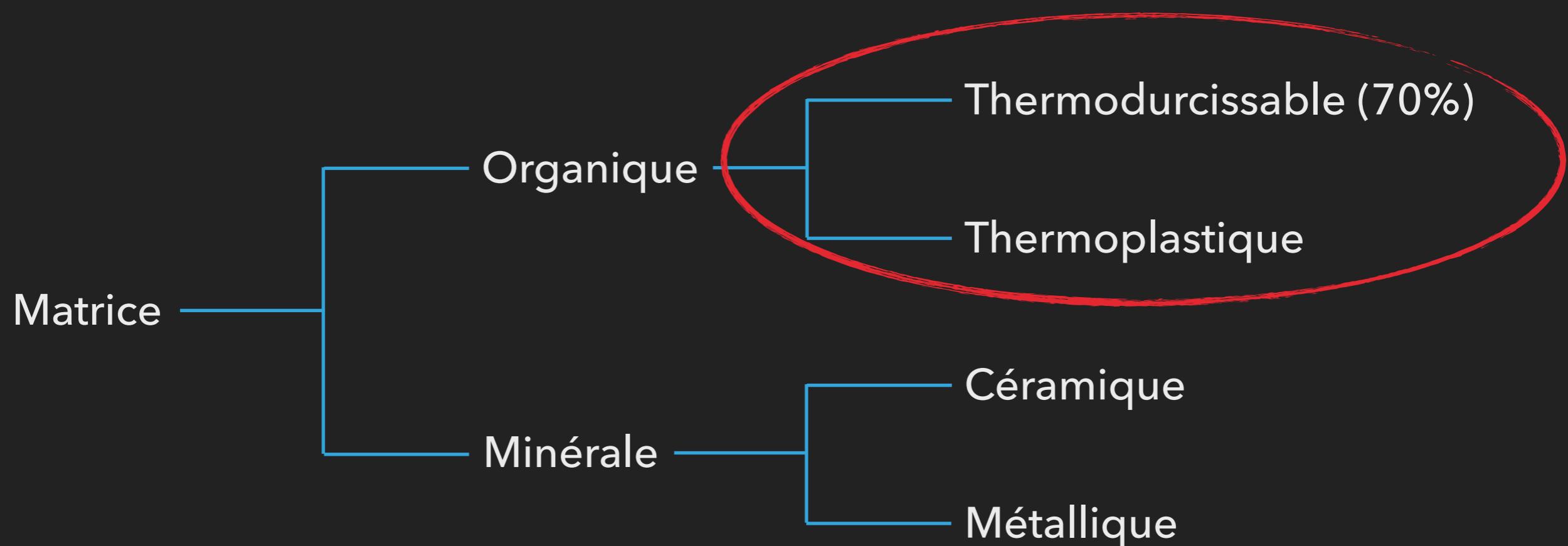
MATRICES

- ▶ La fibre sert à absorber la majorité des contraintes mécaniques
- ▶ La matrice polymère sert :
 - ▶ de liant
 - ▶ de protection physico-chimique et thermique des fibres
 - ▶ à répartir les efforts
 - ▶ conditionne la mise en oeuvre
- ▶ Matrice = rôle primordiale : 50 à 70% volumique dans la plupart des composites (40 à 50% dans les hautes performances)
- ▶ Modification des matrices :
 - ▶ Adjuvants : tensioactif pour mouillage, plastifiants, agents anti-retraits, agents nucléants, catalyseurs, stabilisants...
 - ▶ Charges : abaissement du coût, maîtrise de la rhéologie, tenue au feu

MATRICES



MATRICES



MATRICES

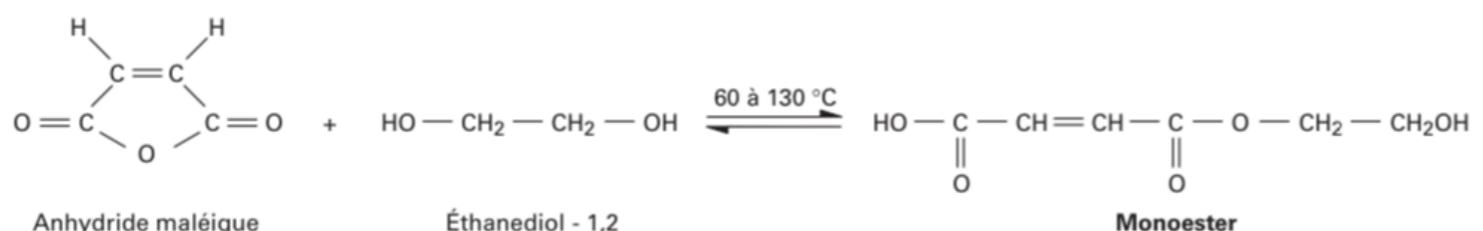
- ▶ Résines thermodurcissables
 - ▶ Les plus utilisée pour leur bas prix et leur côté liquide (généralement) qui imprègne bien les fibres. Mais doivent être consommées rapidement.
 - ▶ 1 - Polyesters insaturés : meilleur rapport qualité/prix
 - ▶ 2 - Epoxydes : pour des application structurales
 - ▶ 3 - Vinylesters : proche des polyesters (prix x3), meilleure résistance à la corrosion
 - ▶ 4 - Phénoliques : bonne tenue au feu et aux hautes températures
- ▶ Résines thermoplastiques
 - ▶ Durée de stockage illimité. Pas de formulation. Résistance aux chocs plus élevée. Recyclage possible.
 - ▶ PP : pour la grande diffusion
 - ▶ Polymères techniques : PC, PET, PBT, PA, POM
 - ▶ Thermostables : PPE, PSU, PESU, PAI, PEEK, PEI

MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

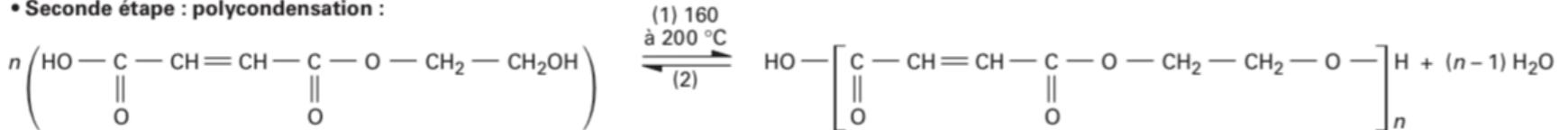
- Mélange d'un prépolymère et d'un monomère vinylique (styrène)
- Prépolymère synthétisé sous « fusion-vide » (pompage de l'eau pour déplacer la réaction vers la droite ($M_n = 1000\text{-}3000 \text{ g/mol}$) et à chaud pour diminuer la viscosité)

A partir de Diacide + Diols

• Première étape : estérification :

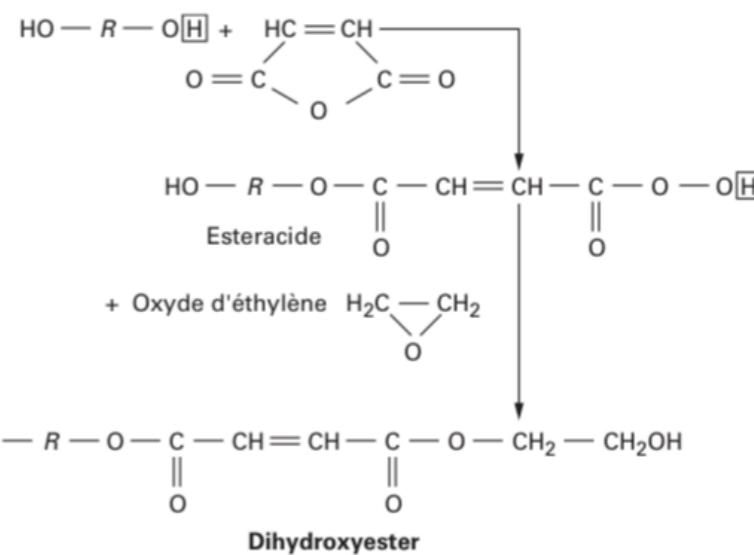


• Seconde étape : polycondensation :



anhydride maléique + éthanediol-1,2

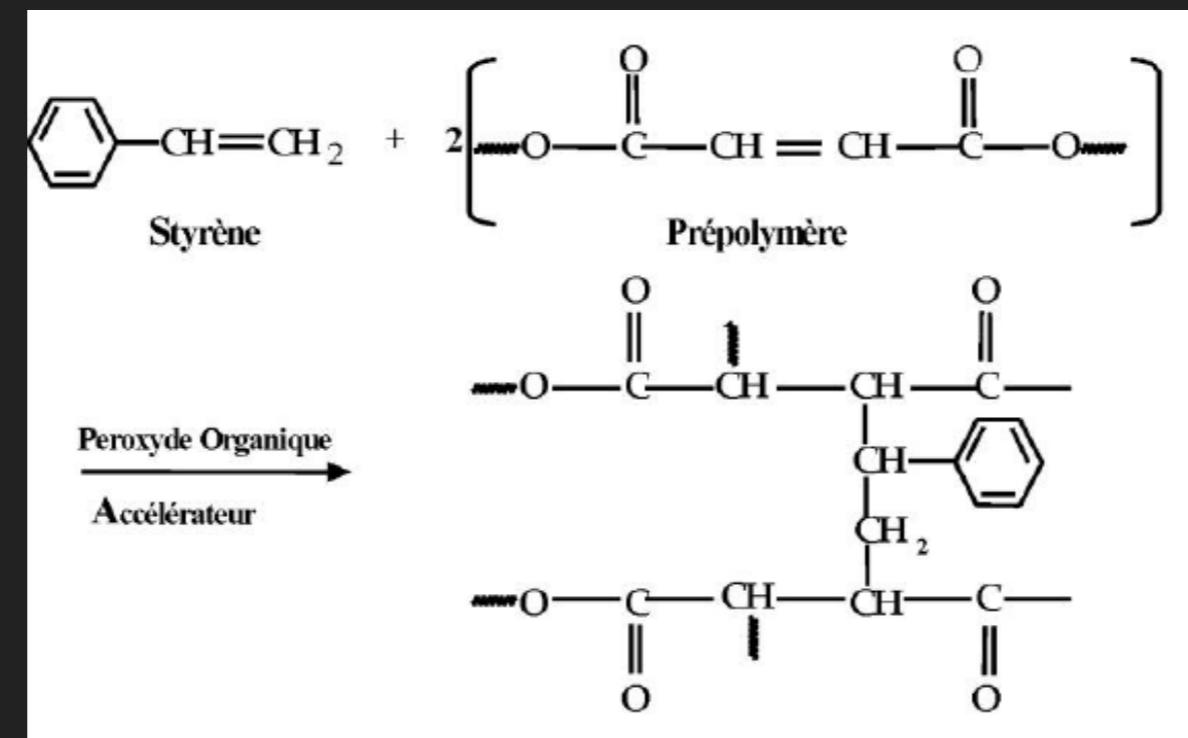
A partir d'époxyde



Monoépoxydes (par exemple oxyde d'éthylène ou de propylène) + anhydrides

MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

- Mélange du prépolymère avec un styrène (solvant et réticulant) + peroxyde = gélification



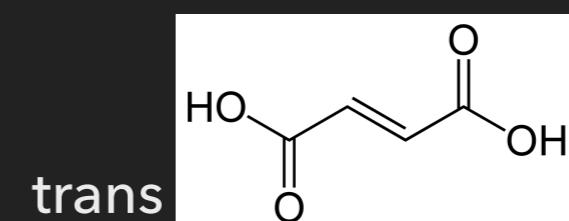
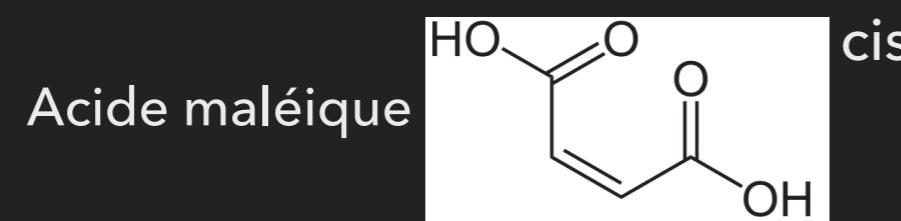
- Propriétés des polyesters dépendent de :
 - teneur et type de diacides
 - teneur et type de diols
 - teneur et type du monomère de pontage (styrène ici)
 - poids moléculaire de la résine
 - Inhibiteurs
 - Catalyseurs

MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

- ▶ De nombreuses résines polyesters... à tous les prix
 - ▶ Résines orthophthaliques (les moins chers et sensibles aux bases)
 - ▶ Résines isophthaliques (coût plus élevée mais plus stable)
 - ▶ Résines bisphénol A fumarate (dureté, tenue thermique et chimique)
 - ▶ Résines chlorendiques (tenue au feu - Cl)
 - ▶ Polyesters transparents (Remplacement d'une partie du styrène par MMA)
 - ▶ Résines au DCPD (dicyclopentadiène, Mn faible donc moins de styrène = moins dangereux, et moins visqueux donc injectable avec haut taux de renfort)
 - ▶ Résines anti-retrait (normalement 9%), charges thermoplastiques pour diminuer « low shrink » ou supprimer le retrait « low profile »

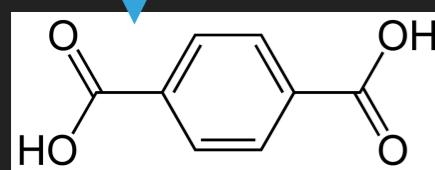
MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

- ▶ Propriétés de UP : types de diacides
- ▶ Les diols insaturés étant peu nombreux, on utilise des diacides insaturés
- ▶ Généralement mélange 1 diacide saturé + 1 diacide insaturé sauf si on veut une grosse réticulation (résine plus rigide)
- ▶ Acide insaturé : le + utilisé est anhydride maléique (cis) et aussi acide fumarique (trans) qui est plus réactif.

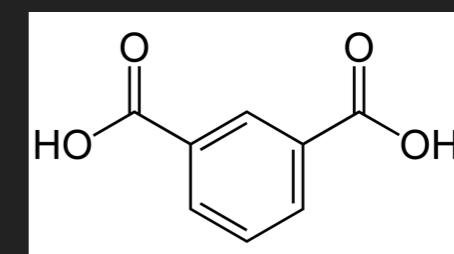
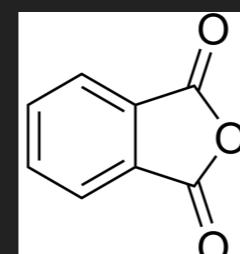
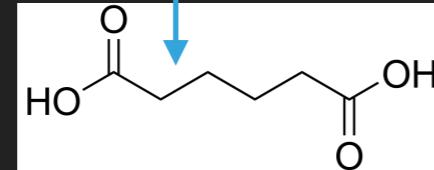


- ▶ Acide saturé : acide phtalique -> anhydride orthophtalique, mais aussi acide isophthalique,

Tenue chimique
et thermique
acide



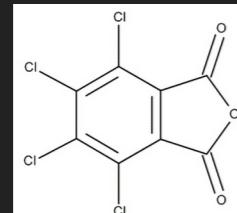
Résistance chocs



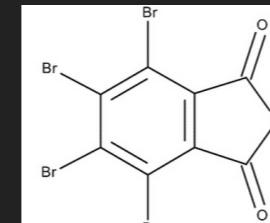
Tenue chimique
et à hydrolyse

- ▶ Acide saturé pour tenue au feu : tétrachlorophthalique (TEPA), tétrabromophthalique (TBPA) et hexachloro-endométhylène tétrahydrophthalique (HET)

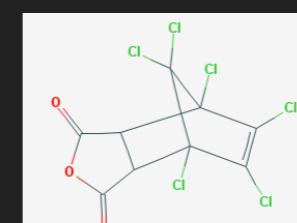
TEPA



TBPA



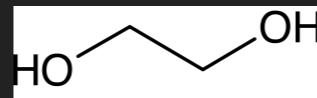
HET



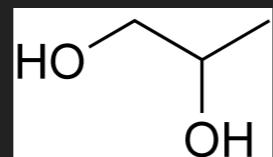
MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

▶ Propriétés de UP : types de diols

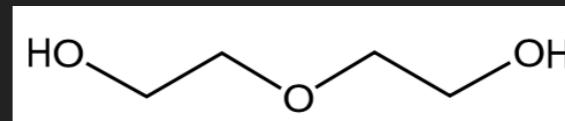
- ▶ Ethylène glycol (rarement utilisé seul)



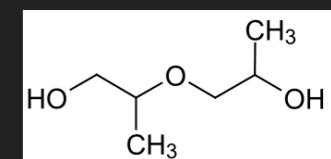
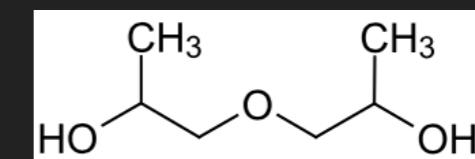
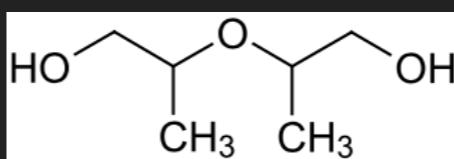
- ▶ Propylène glycol (classique)



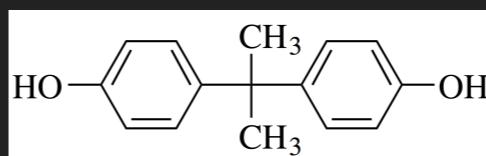
- ▶ diéthylène glycol (flexibilité + meilleur mouillage)



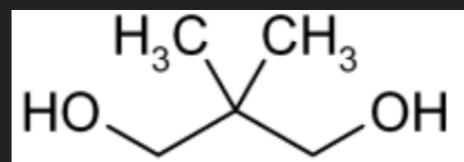
- ▶ dipropylène glycol (3 isomères, flexibilité)



- ▶ bisphénol A (résistance alcaline, anticorrosion)



- ▶ néopentylglycol (tenue à l'hydrolyse et corrosion)



De alcools de valence 1 sont utilisés pour ralentir les réactions. Ceux de valence 3 permettent la réticulation rapide, mais difficilement contrôlable.

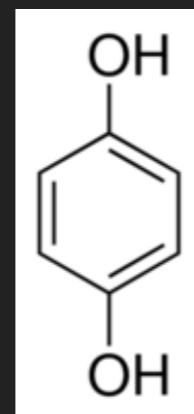
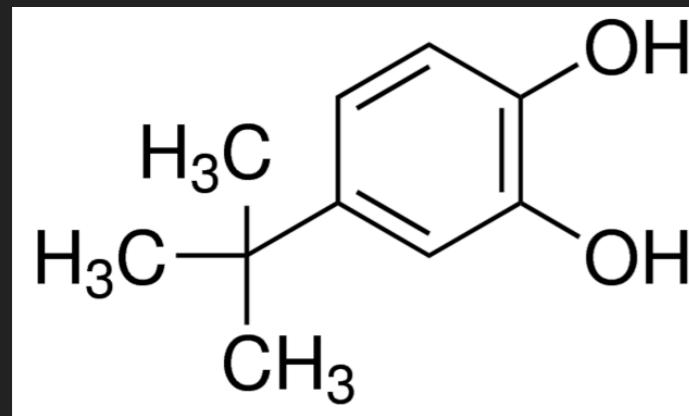
Augmenter la distance entre les esters (longue chaîne carbone) augmente la flexibilité

MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

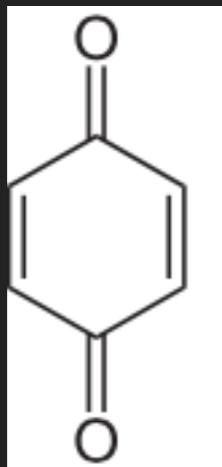
- ▶ Propriétés de UP : types de pontage
- ▶ Résine polyester fusible et visqueuse devient solution dans monomère de pontage
- ▶ Sert de solvant jusqu'à ajout de peroxyde. Devient alors agent de pontage.
- ▶ En grande majorité : styrène (prix, réactivité...) 1-2 mol / mol d'acide insaturé
- ▶ Mélange styrène:MMA (2:1) pour améliorer la tenue aux UV et intempéries, + transparent
- ▶ Autres : vinyle toluène (tenue T°, - retrait), α -méthyl styrène (moins exothermique (en mélange avec styrène)), divinyl benzène (corrosion et T°), diallyl phtalate

MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

- ▶ Propriétés de UP : inhibiteurs
- ▶ Evite la réticulation spontanée du mélange UP + Agent de pontage
- ▶ On ajoute des « mangeurs » de radicaux libres 50-1000 ppm
- ▶ paratertiobutyl catéchol ou hydroquinone (à T° ambiante)



- ▶ para-benzoquinone (T° élevée)

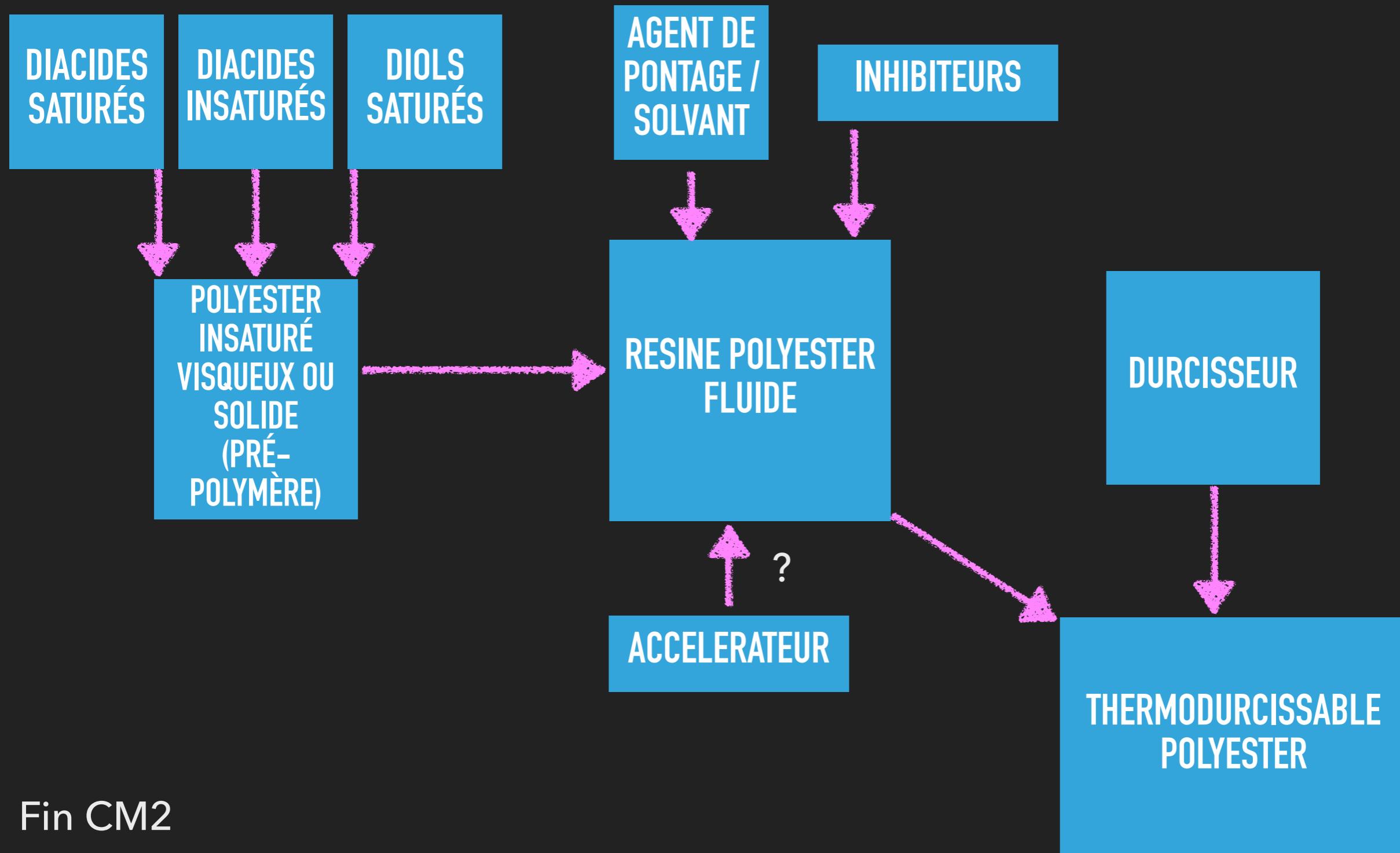


MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

- ▶ Propriétés de UP : catalyseurs ou durcisseurs et accélérateurs ou promoteurs
- ▶ Ajout du durcisseur en plus grande quantité que nécessaire car réagit d'abord avec les inhibiteurs
- ▶ Les durcisseurs sont des peroxydes de cétone associés à des sels de cobalt, ou des peroxydes de benzoyle associés à la diméthylaniline ou diéthylaniline.
- ▶ R-O-O-R' -> R-O* + R'-O* sous UV, chaleur, sels métalliques ou amines
- ▶ Avec accélérateur : convient dans la plupart des cas, avec ou sans fibres.
- ▶ Sans accélérateur : Apport de chaleur obligatoire. Convient pour le pressage à chaud ou fabrication en continu. Au dessus de 100°C, pas besoin d'accélérateurs.

MATRICES THERMODURCISSABLES : POLYESTERS INSATURES (UP)

► Résumé :

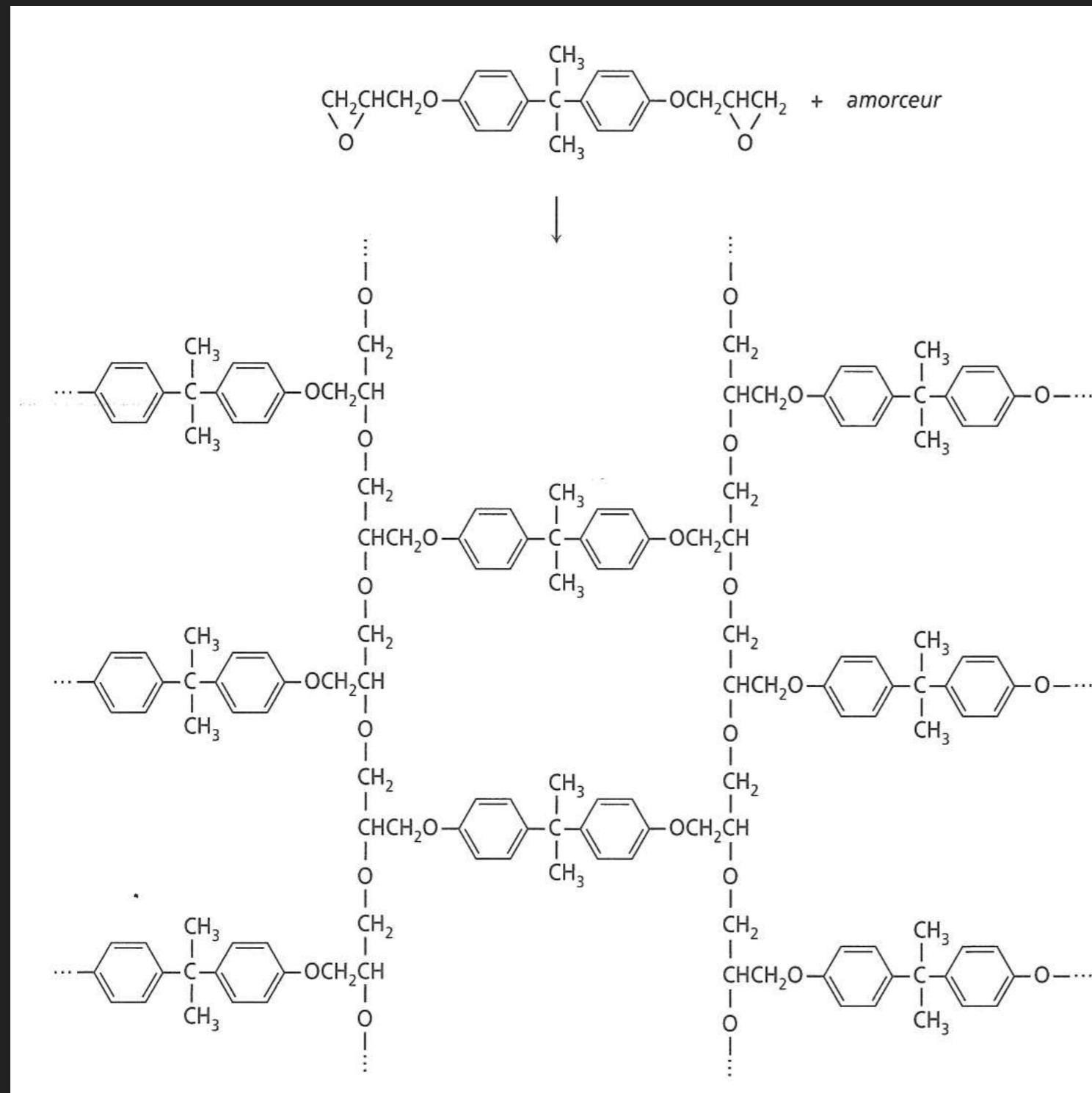


MATRICES THERMODURCISSABLES : EPOXYDES

- ▶ Aéronotique, sport et loisir, automobile car faible retrait, forte adhésion aux fibres, tenue chimique, mécanique (fatigue), bonnes propriétés électriques.
- ▶ Résines époxydes du bisphénol A (DGEBA) DiGlycidyl Éther de Bisphénol A : standard
- ▶ Résines époxydes de bisphénol F (DGEBF) : plus fluide
- ▶ Novolaques époxydés : polyfonctionnelles (résistance chimique, mécanique, thermique)
- ▶ Résines glycidyles amine : propriétés thermiques excellentes. Triglycidyle para amine phénol (TGAP) a une valence de 3, tétraglycidyle amine méthyle dianiline (TGMDA) a une valence de 4.
- ▶ Résines cycloaliphatiques : Bonne propriété électriques
- ▶ Résines époxydes aliphatiques : faible viscosité (max 10% car valence 1 ou 2 donc moins de performances mécaniques)

MATRICES THERMODURCISSABLES : EPOXYDES

- ▶ Homopolymérisation de la DGEBA (sans amines)



Bisphenol A + 2 groupes oxyranes (oxyde d'éthylène)

MATRICES THERMODURCISSABLES : EPOXYDES

► Polymérisation de la DGEBA avec amines aromatiques

Tableau 2.2 – Exemple de l'homopolymérisation de la DGEBA
(données technologiques DGEBA plus amorceur).

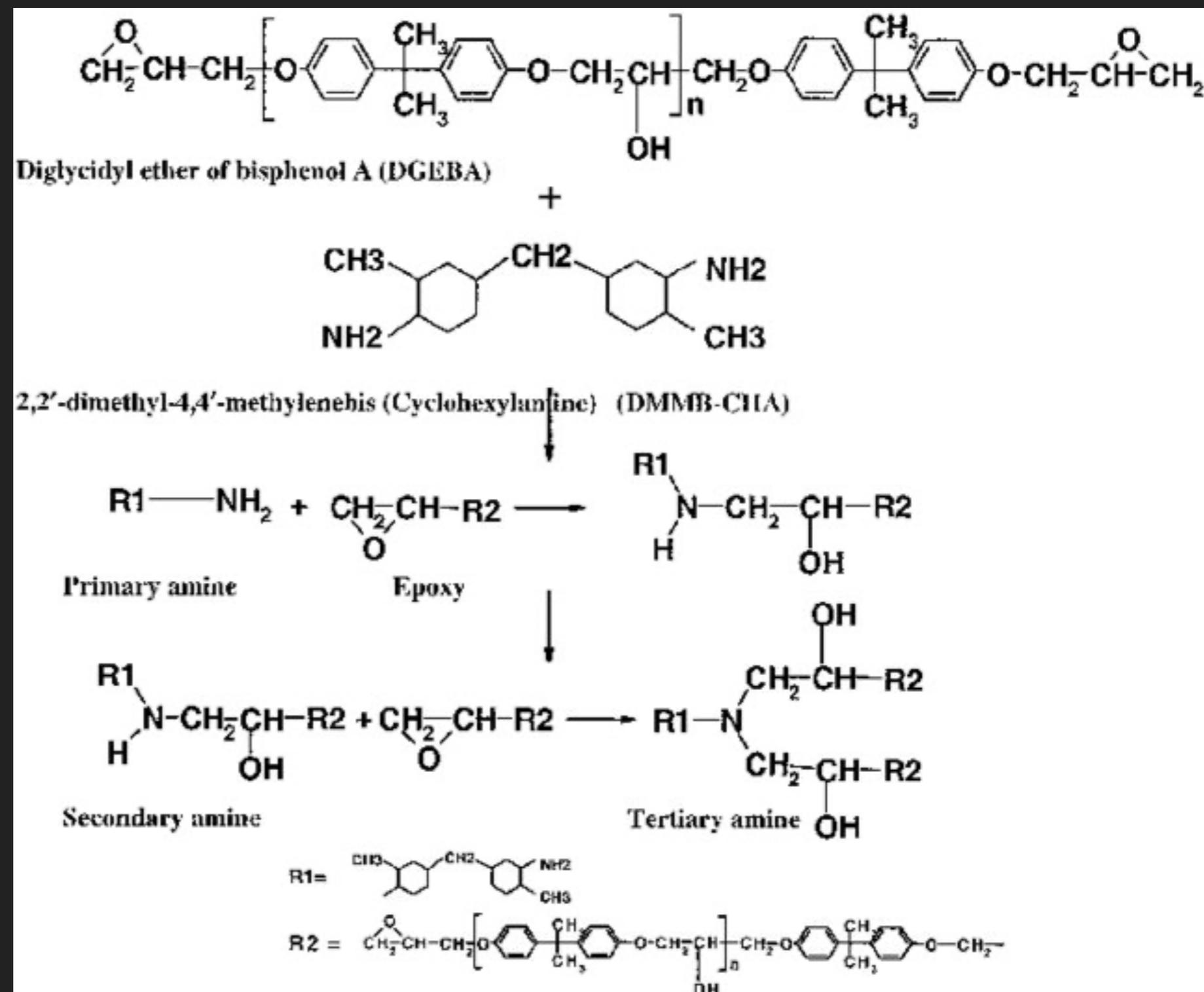
	PHR	Pot life (25 °C)	Température de cuisson	Temps de cuisson	HDT*
Amines tertiaires DMP 30-BDMA	2 à 10	30 à 60 min	20 à 120 °C	10 à 4 heures	env. 100 °C
BF ₃ -MEA	2 à 4	2 à 3 mois	130 à 150 °C	1 à 4 heures	125 à 175 °C
Imidazole-2-éthyl- 4-méthyl	4	1 à 2 jours	60 à 150 °C	4 à 2 heures	160 °C
Imidazole latent	7	2 mois	100 à 150 °C	4 à 4 heures	160 °C

* Température de fléchissement sous charge.

PHR : Parts per hundred of rubber

MATRICES THERMODURCISSABLES : EPOXYDES

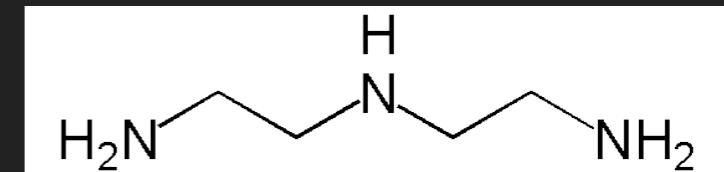
- ▶ Durcisseurs :
- ▶ Amines + DGEBA



MATRICES THERMODURCISSABLES : EPOXYDES

- ▶ Exothermie (TD)
- ▶ Libération de 10^5 J/mol d'oxygène lors de l'ouverture du cycle oxirane

- ▶ Exemple : 450g de résine DGEBA, 50g de DETA)

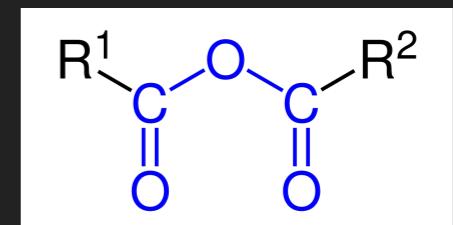


- ▶ $\Delta H = \Delta T \cdot C_p \cdot m$ $C_p = 1,25 \text{ J/g (mélange)}$

- ▶ Soit une élévation théorique supérieure à 400°C (expérimentalement on observe 120°C)

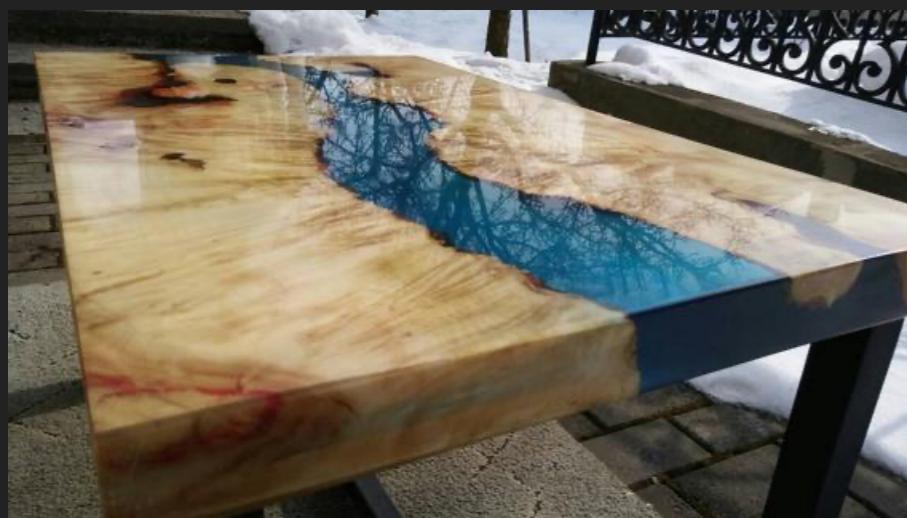
- ▶ Risque de départ de flamme
- ▶ L'utilisation d'anhydrides plutôt qu'amine ralentit la réaction et la montée en T°

Les durcisseurs anhydrides conduisent à une densité de réticulation plus importante que les durcisseurs amines. Moins de reprise d'eau lors du vieillissement en milieu humide donc T_g plus grande.



MATRICES THERMODURCISSABLES : EPOXYDES

- ▶ Applications selon les formulations :
- ▶ Elastomères avec def. max 100-500 % (joints d'étanchéités, ingrédient du propergol de fusée)
- ▶ Produits structuraux, composites ou colles (Araldite)
- ▶ Revêtements, peintures, vernis boites de conserve
- ▶ Produits de l'électrotechnique et l'électronique
- ▶ Structuraux Naval, automobile, aéronautique



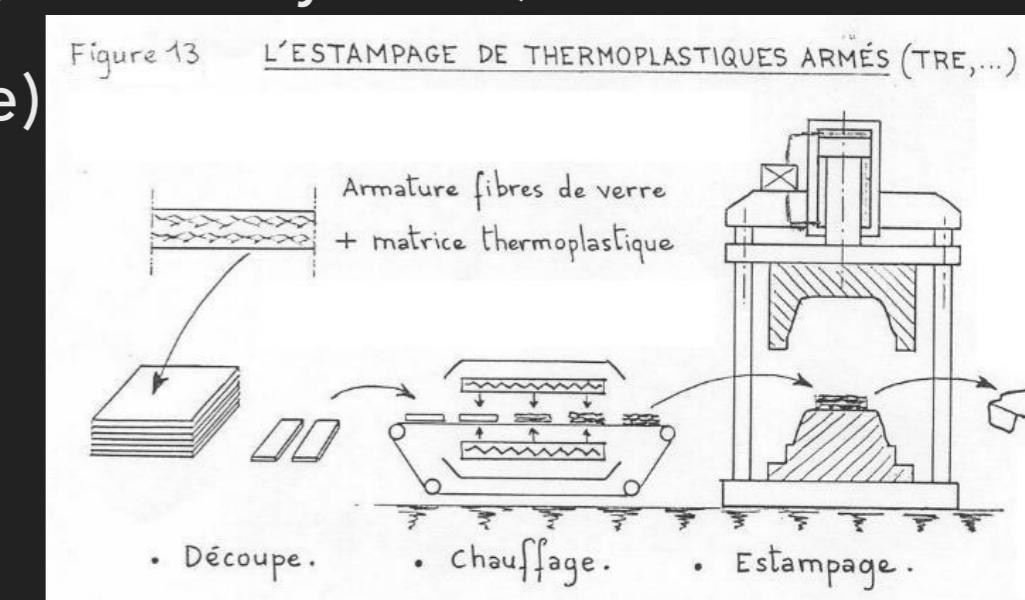
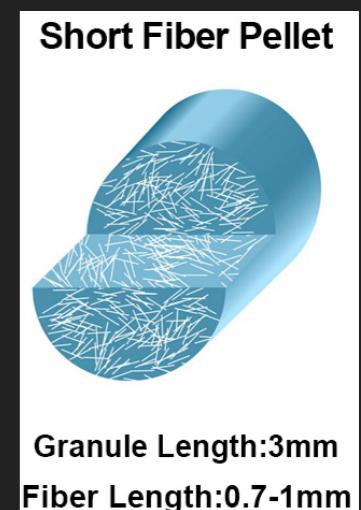
MATRICES THERMODURCISSABLES

► Propriétés mécaniques

Résines	Nom	masse volumique (kg/m ³)	Module d'Young E (MPa)	Coefficient de Poisson ν	Limite élastique en traction R (MPa)	Dilatation thermique Δ (m/m°C)	Prix (€/kg)
TD	Polyester	1300	3800	0,37	88	100	3
	Vinylester	1200	3500	0,35	81	65	4
	Epoxyde	1220	5200	0,38	121	40	7
	Silicone	1550	1000	0,45	3	30	30
	Polyimide	1217	3450	0,35	80	36	25
	Phénolique	1350	3000	0,36	70	80	3

MATRICES THERMOPLASTIQUES

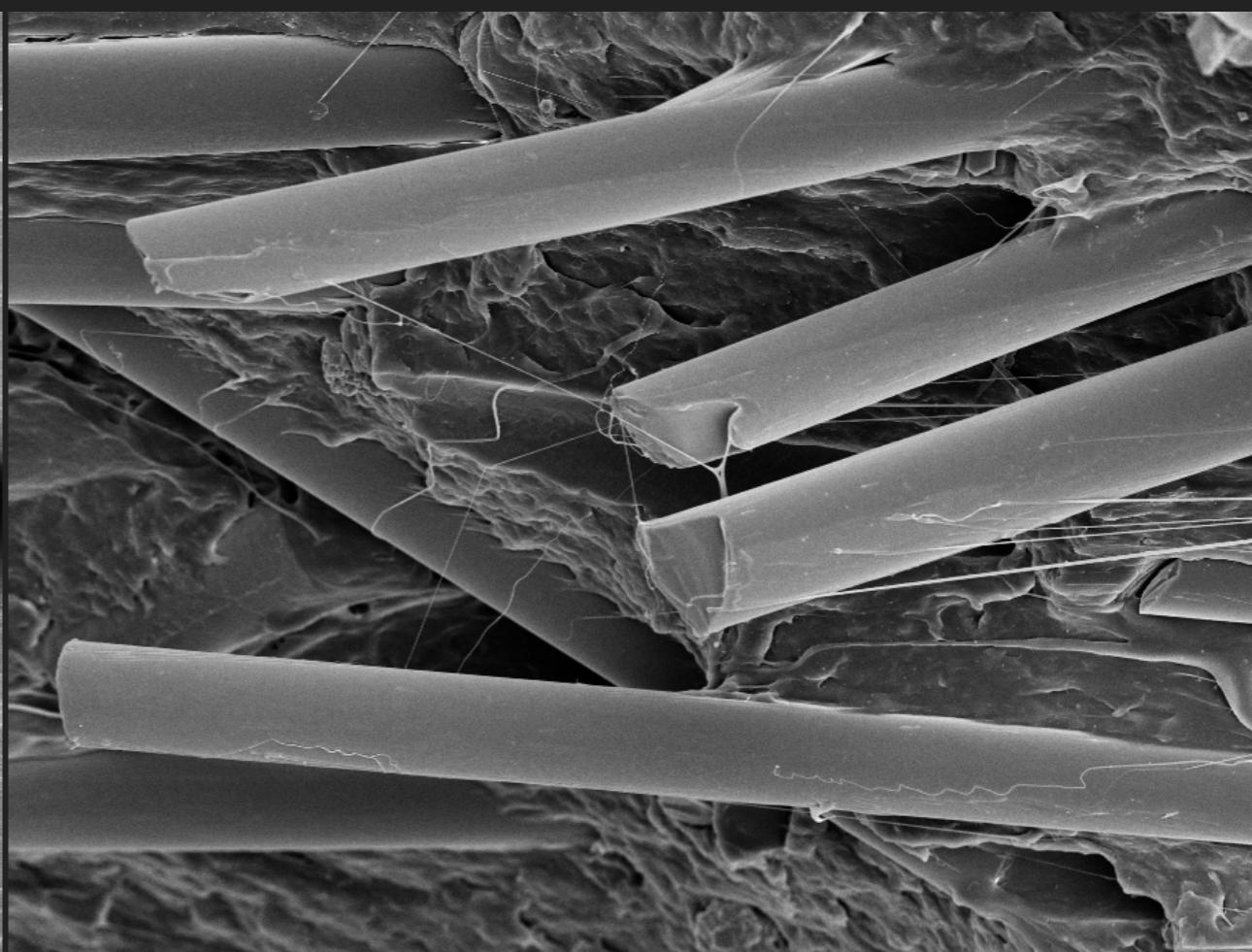
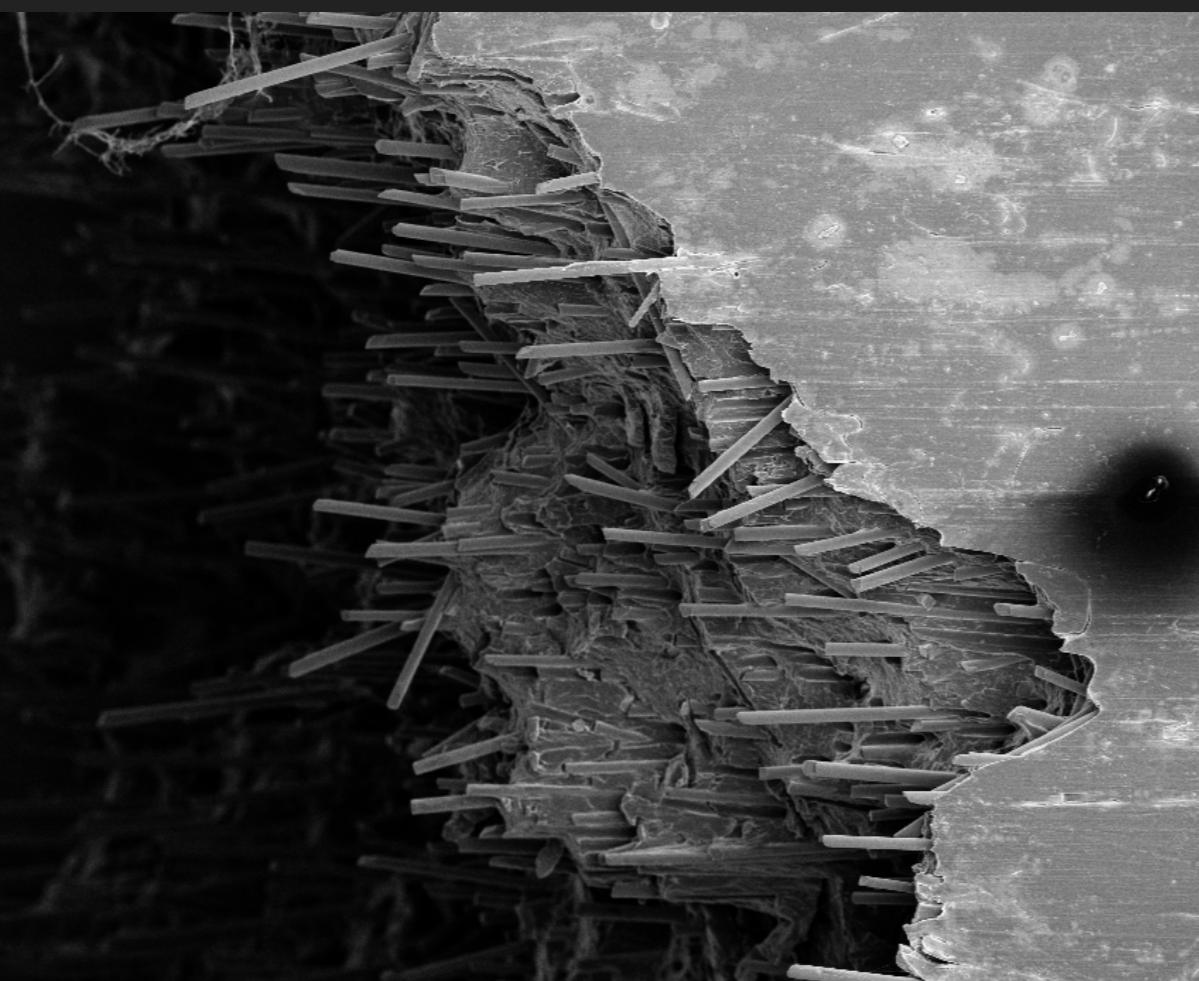
- ▶ Bas coût : PP ou copo. PP-PE. Tenue 60-90°C
- ▶ Moyenne gamme : PA, polyesters plastiques, acrylates, acétates, PC. Tenue 60-120°C
- ▶ Hautes performances : PEEK, PPS, PEI, PES. Tenue environ 140°C
- ▶ Besoin de passer par des semis produits :
 - ▶ Granulés TP + fibres courtes
 - ▶ TRE : thermoplastiques renforcés estampables (fibres moyennes)
 - ▶ Préimprégnés fibres longues (tissage ou poudre)



MATRICES THERMOPLASTIQUES

Fibres courtes verre (diamètre 20µm) dans une matrice PP après rupture

Images MEB



MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ Granulé fibre courte :
- ▶ Possible avec la plupart des TP et fibres. Max 50% de fibres car plus sensible à l'humidité et on observe des délaminages. Amélioration de la compatibilité fibre/matrice par ensimage.
- ▶ « L'ensimage est une émulsion aqueuse contenant 0.05-10% en poids de composés organiques. Parmi ces composés organiques, on distingue des silanes [à radical insaturé], des agents lubrifiants, des agents collants, des agents mouillants et des émulsifiants. » ex: **NH₂-Si-(O-CH₃)₃ sur fibre de verre pour matrice PA**

MATRICES THERMOPLASTIQUES

ENSIMAGE FIBRES DE VERRE

- ▶ Améliorer la cohésion, protection contre l'abrasion, la rigidité, le transfert des charges électrostatiques...
- ▶ Formulation :
 - ▶ Liant 3-10% apporte intégrité, protection et permet l'imprégnation par une matrice. Composé de polyacétate de vinyle, époxy, polyester, amidon...
 - ▶ Lubrifiant 0,05-1% protection contre l'abrasion. Tensioactif d'ammonium et des amines.
 - ▶ Antistatique 0-0,3%. Sulfonate d'alkylaryl ou sel ammonium quaternaire
 - ▶ Agent de pontage 0,2-0,7%, liaison fibre - matrice. Organosilane.

ENSIMAGE FIBRES DE VERRE

- ▶ Pour favoriser la condensation, on se place dans un milieu acide pH 3-5
- ▶ Silane dans bain acide. Silane -> silanols (hydrolyse) doucement en évitant la réaction entre silanol (pH acide)
- ▶ Fibres verres passent dans bain. adsorption du silane sur verre.
- ▶ Recuit à 110-120°C en sortie plusieurs heures -> condensation silane sur verre

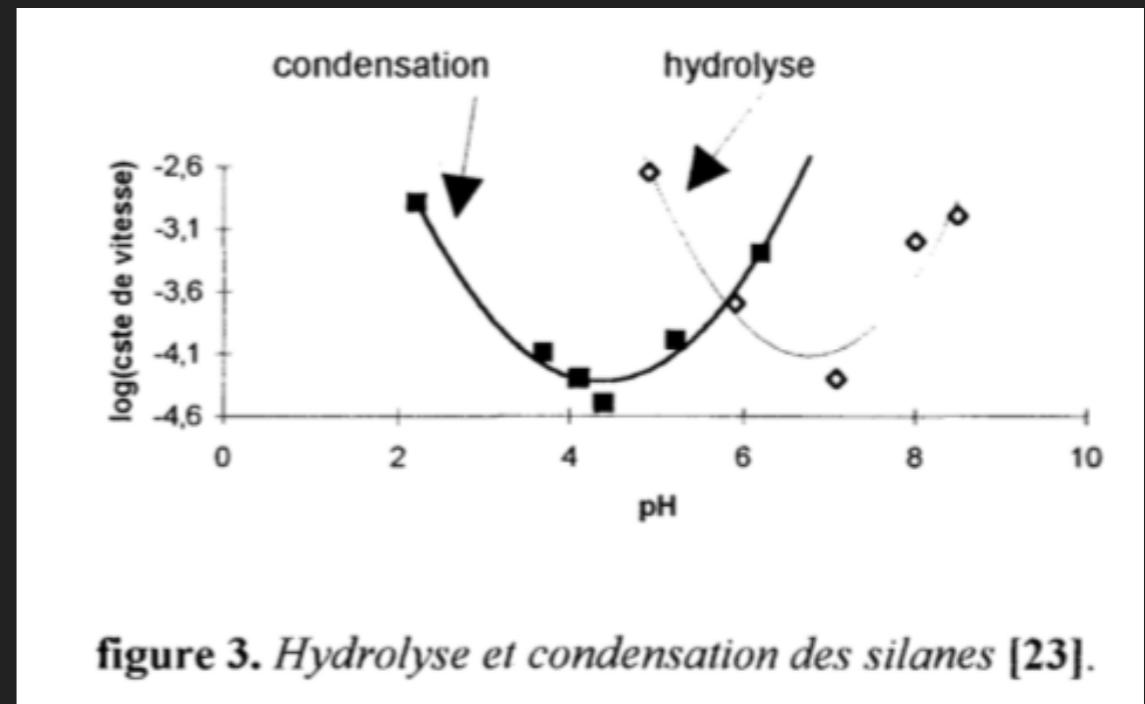
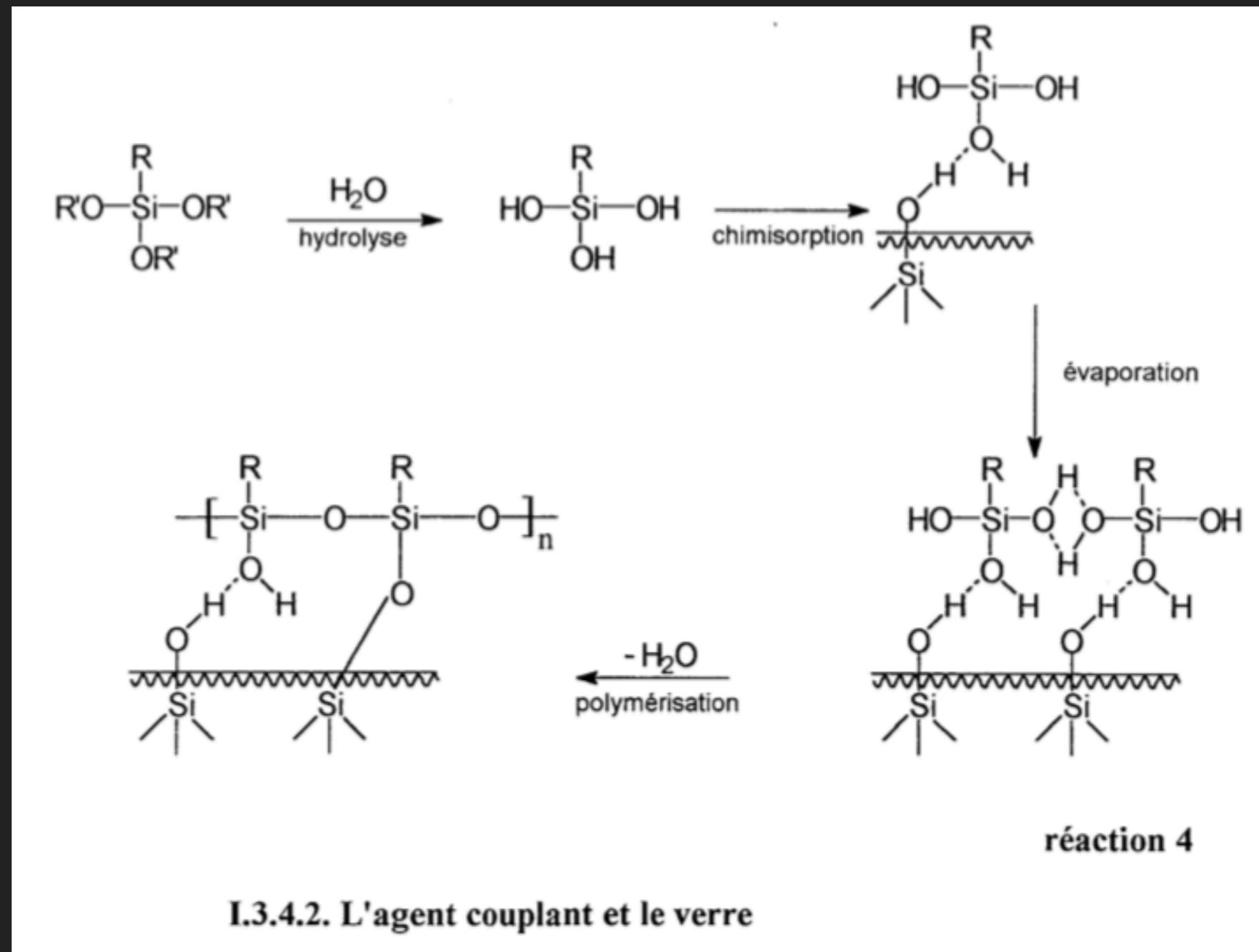


figure 3. Hydrolyse et condensation des silanes [23].

ENSIMAGE FIBRES DE VERRE

► Réaction idéale



MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ Granulé fibre courte :
- ▶ Possible avec la plupart des TP et fibres. Max 50% de fibres car plus sensible à l'humidité et on observe des délaminages. Amélioration de la compatibilité fibre/matrice par ensimage.
- ▶ « L'ensimage est une émulsion aqueuse contenant 0.05-10% en poids de composés organiques. Parmi ces composés organiques, on distingue des silanes [à radical insaturé], des agents lubrifiants, des agents collants, des agents mouillants et des émulsifiants. » ex: **NH₂-Si-(O-CH₃)₃ sur fibre de verre pour PA**
- ▶ Longueur fibre 0.1 à 1 mm
- ▶ Augmentation de E, G, Rm, températures de fléchissement
- ▶ Augmentation de la viscosité, donc augmentation de la force de fermeture des presse.

MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ Granulé fibre courte :
- ▶ **Inconvénients :**
 - ▶ Dispersion des fibres lors du mélange avec la matrice (homogénéité)
 - ▶ Attention à la casse des micro-fibres lors de la mise en oeuvre. Diamètre des canaux minimum 5x longueurs micro-fibres et cisaillement faible.

MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ Granulé fibre courte :
- ▶ **Inconvénients :**
 - ▶ L'orientation des fibres est difficile à contrôler. Les fibres s'orientent parallèlement aux lignes de courant dans un flux convergent et perpendiculairement dans un flux divergent. Sur de grosses épaisseurs, les fibres se retournent régulièrement : homogénéisation des orientations.

MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ Granulé fibre courte :
- ▶ **Inconvénients :**
 - ▶ Les écoulements se figent par couche à partir des parois. Les orientations sont différentes selon les strates.
 - ▶ Effet de fuite des fibres sur les parois
 - ▶ Une fois moulé, les fibres ne se réorientent plus, même après chauffage + vibrations.

MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ TRE : thermoplastiques renforcés estampables

- ▶ Pour des pièces structurelle de grande taille, comme l'automobile
- ▶ MAT de fibre de verre + PP en général
- ▶ Mise en forme en rouleau ou plaques
- ▶ Compression mécanique par calandrage



MATRICES THERMOPLASTIQUES

- ▶ TRE : thermoplastiques renforcés estampables



MATRICES THERMOPLASTIQUES

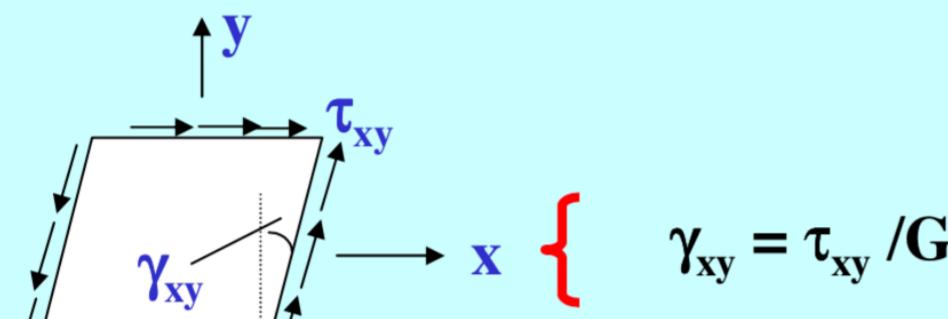
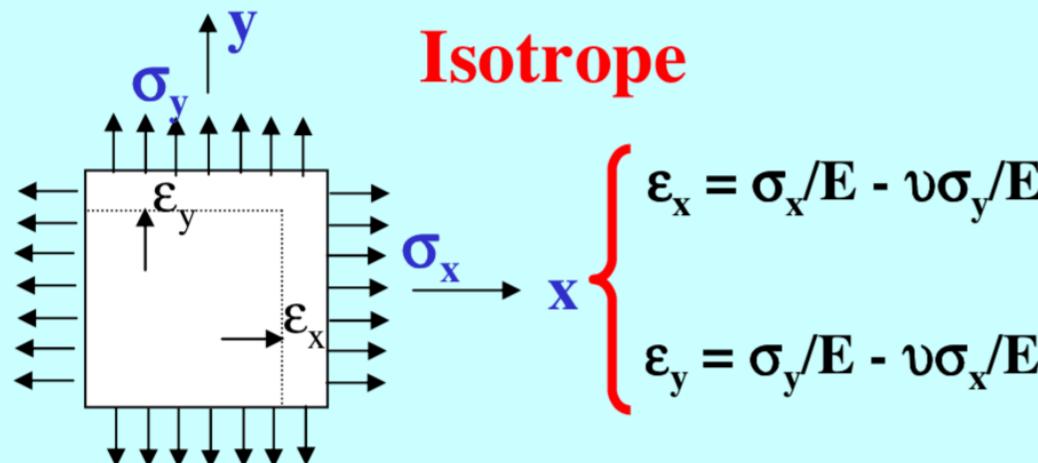
- ▶ Préimprégnés fibres longues
 - ▶ Enrobage des fibres par des poudres de TP
 - ▶ Enrobage des fibre en solution (solvant + TP) pour les TP amorphes
 - ▶ Mélange de fibres de renfort et fibres TP
- ▶ Mise en oeuvre par moulage
- ▶ Inconvénient : fluage au dessus de T_g . Possibilité d'augmenter le taux de cristaux pour limiter le phénomène.

5-MECANIQUE DES COMPOSITES

GÉNÉRALITÉS

2.2.1 Isotropie et Anisotropie

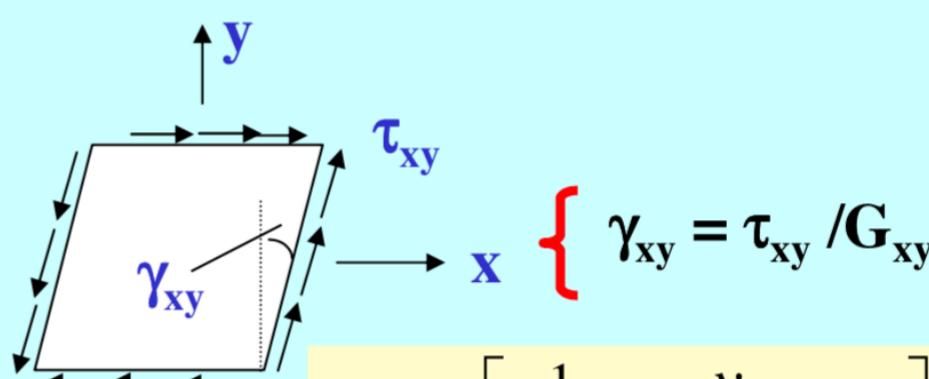
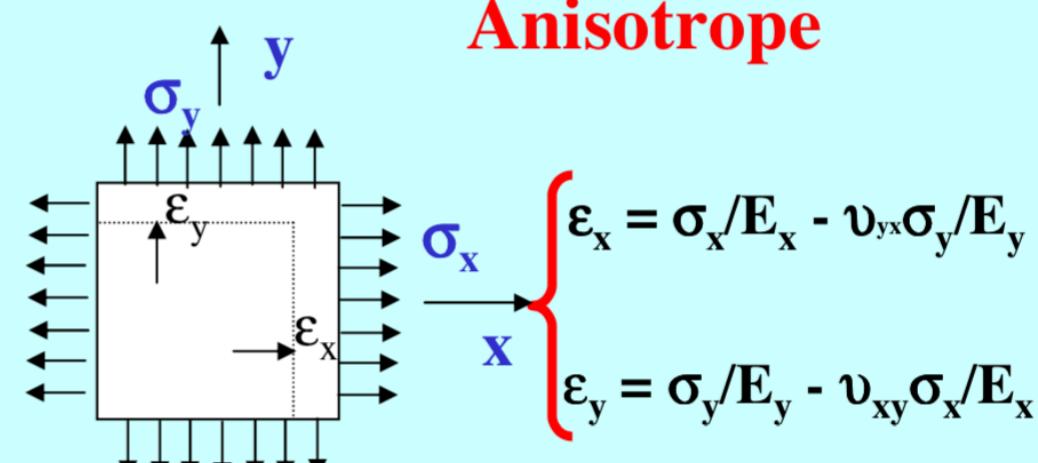
Isotrope



$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}$$

3 const : $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ 2 indépendantes : E, ν

Anisotrope



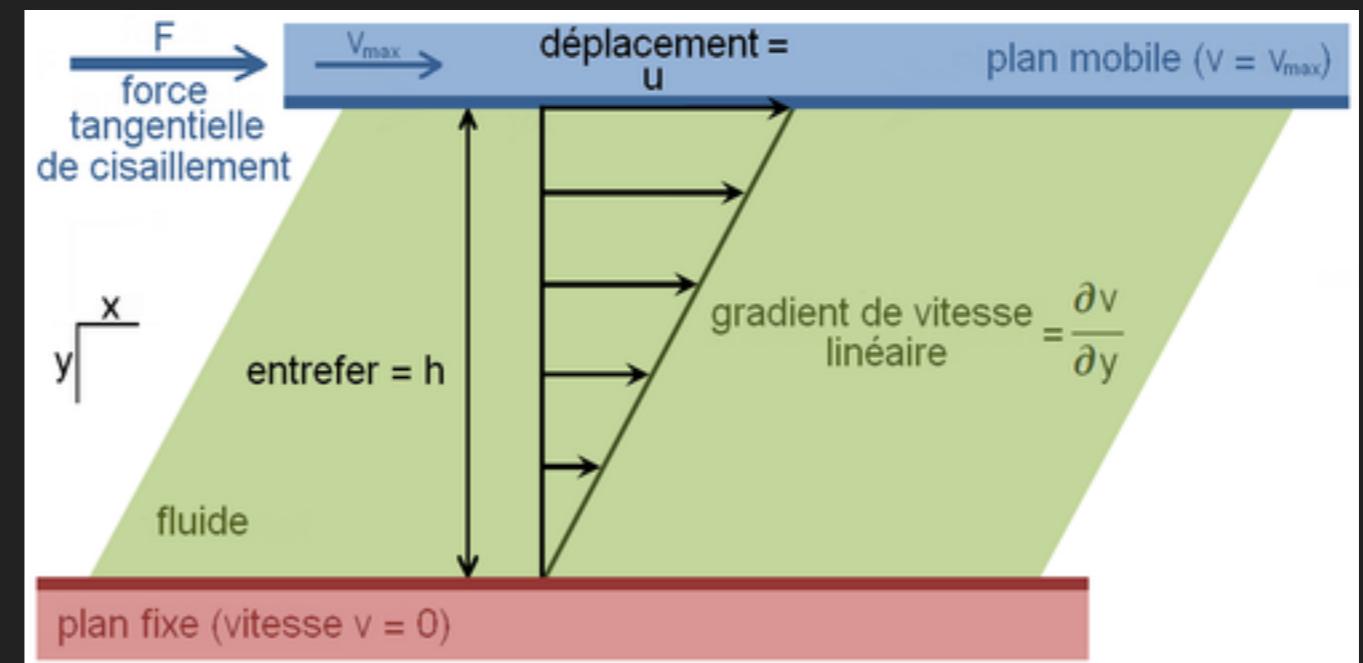
$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{yx}}{E_y} & 0 \\ -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{xy}} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}$$

5 const : $E_x, E_y, G_{xy}, \frac{\nu_{yx}}{\nu_{xy}} = \frac{E_x}{E_y}$ 4 indépendantes : $E_x, E_y, G_{xy}, \nu_{xy}$

GÉNÉRALITÉS

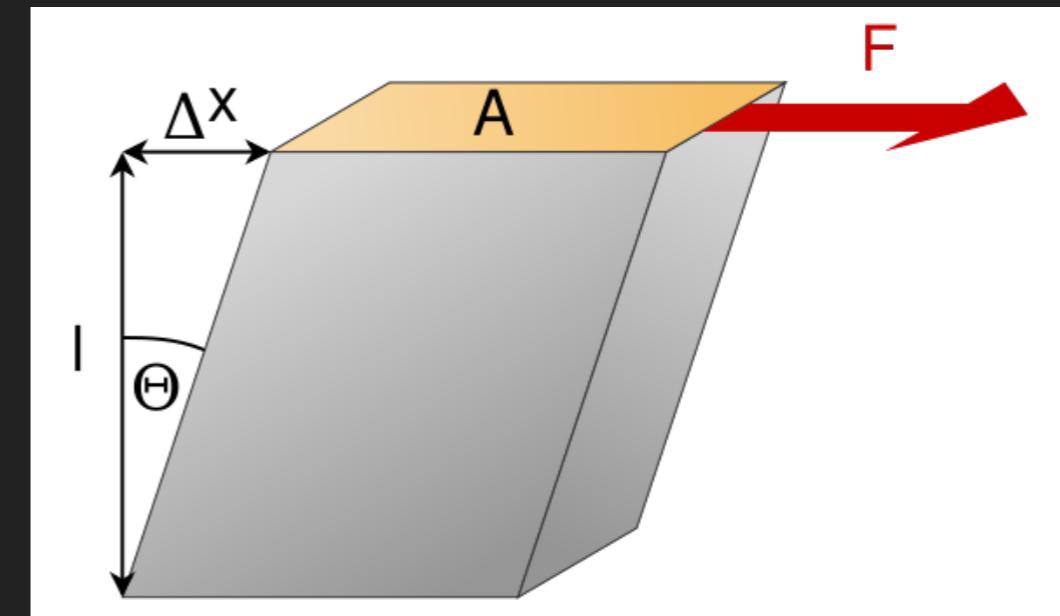
► Cisaillement

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \quad \gamma = \frac{u}{h} = \tan(\theta)$$



$$\tau = \frac{F_{tan}}{A}$$

$$G = \frac{\frac{F_{tan}}{A}}{\Delta x} = \frac{F_{tan}}{l}$$



MÉLANGE MATRICE-RENFORT

► teneur en masse : $M_m + M_f = 1$ $M_f = \frac{\text{masse renfort}}{\text{masse totale}}$

► teneur en volume : $V_m + V_f = 1$ $V_f = \frac{\text{volume renfort}}{\text{volume totale}}$

► Relations entre M et V :

$$V_f = \frac{\frac{M_f}{\rho_f}}{\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_m}{\rho_m}}$$

$$M_f = \frac{V_f \cdot \rho_f}{V_f \cdot \rho_f + V_m \cdot \rho_m}$$

► Masse volumique du composite : $\rho = \rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot V_m$

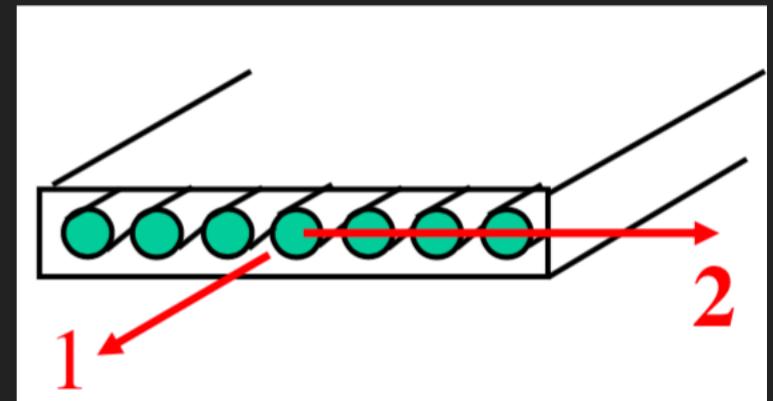
► Epaisseur h : $h = \frac{n \cdot m_{of}}{V_f \cdot \rho_f}$ $h = n \cdot m_{of} \left[\frac{1}{\rho_f} + \frac{1}{\rho_m} \left(\frac{1 - M_f}{M_f} \right) \right]$ avec n le nombre de couches,
m_{of} le grammage des tissus ou mat de fibres

PLI UNIDIRECTIONNEL

- ▶ 1 - direction des fibres ; 2 - perpendiculaire à 1
- ▶ Module d'élasticité :

$$E_1 = E_f V_f + E_m V_m$$

$$E_2 = E_m \left[\frac{1}{(1-V_f) + \frac{E_m}{E_{2f}} V_f} \right]$$



- ▶ Module de cisaillement :

$$G_{12} = G_m \left[\frac{1}{(1-V_f) + \frac{G_m}{G_{12f}} V_f} \right]$$

- ▶ Coefficient de poisson : $\nu_{12} = \nu_f V_f + \nu_m V_m$

- ▶ Déformation : $\varepsilon = \varepsilon_m = \varepsilon_f$

PLI UNIDIRECTIONNEL

- ▶ Résistance à la rupture d'un pli

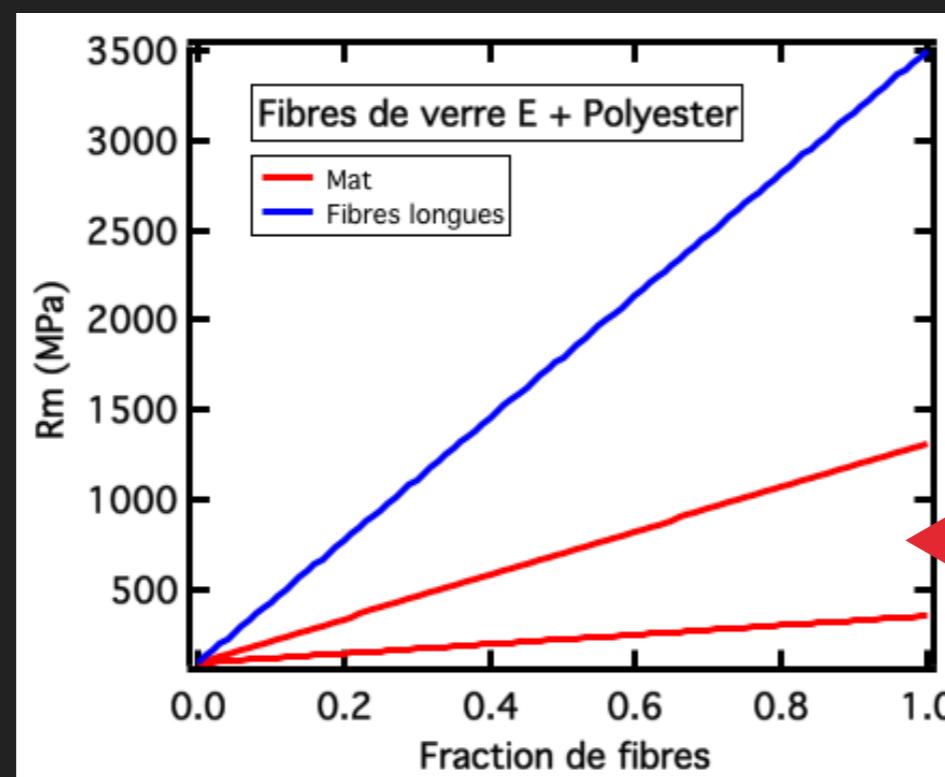
- ▶ Si fibres longues

$$\sigma = V_f \sigma_f + V_m \sigma_m = \sigma_f \left[V_f + (1 - V_f) \frac{E_m}{E_f} \right]$$

- ▶ Si mat (fibres mi-longues orientées aléatoirement)

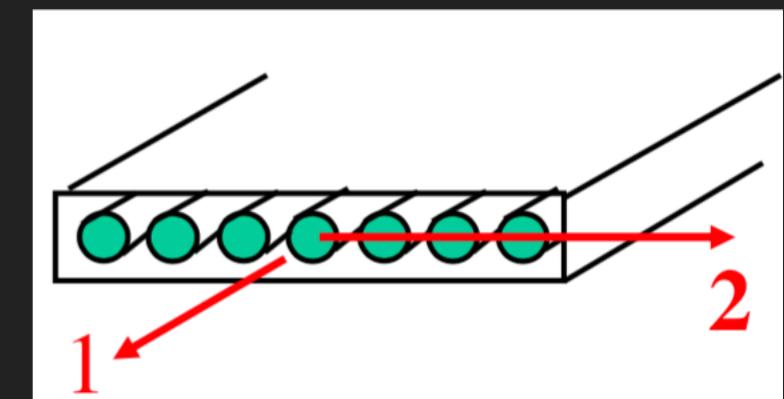
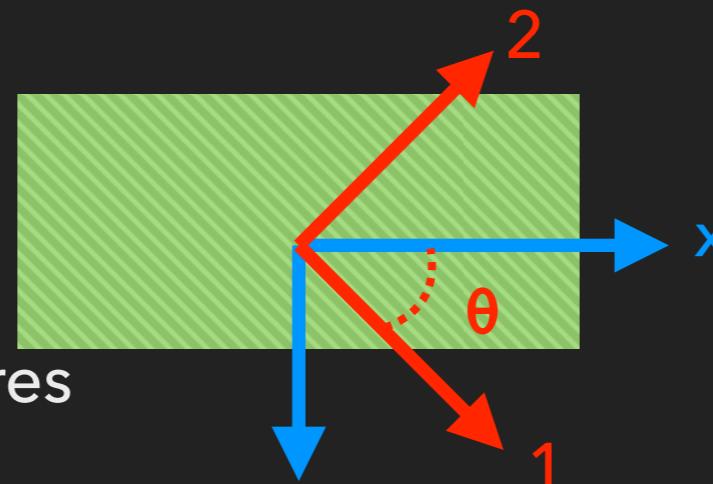
$$\sigma_{\min} = \frac{1}{10} V_f \sigma_f + V_m \sigma_m$$

$$\sigma_{\max} = \frac{3}{8} V_f \sigma_f + V_m \sigma_m$$



PLI UNIDIRECTIONNEL

- Direction quelconque θ
- La direction 1 est celle des fibres

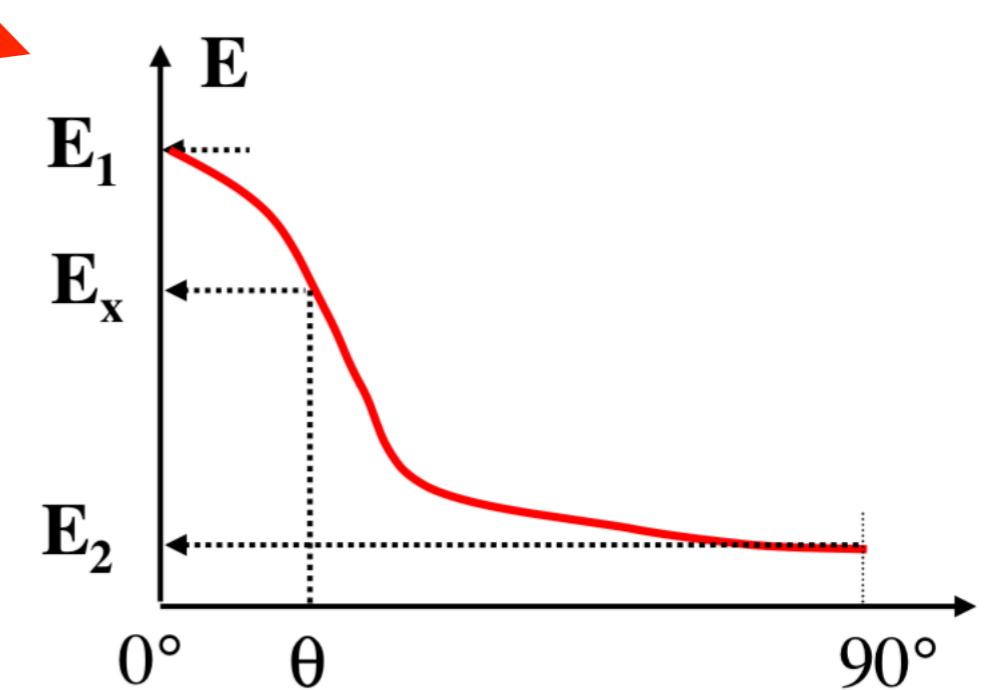


$$E_x = \frac{E_1}{S^4 \frac{E_1}{E_2} + C^4 + C^2 S^2 \left(\frac{E_1}{G_{12}} - 2v_{12} \right)}$$

$$E_y = \frac{E_1}{C^4 \frac{E_1}{E_2} + S^4 + C^2 S^2 \left(\frac{E_1}{G_{12}} - 2v_{12} \right)}$$

$$v_{xy} = \frac{- \left[- (S^4 + C^4) v_{12} + C^2 S^2 \left(1 + \frac{E_1}{E_2} - \frac{E_1}{G_{12}} \right) \right]}{S^4 \frac{E_1}{E_2} + C^4 + C^2 S^2 \left(\frac{E_1}{G_{12}} - 2v_{12} \right)}$$

$$G_{xy} = \frac{E_1}{(S^2 - C^2)^2 \left(\frac{E_1}{G_{12}} \right) + 4C^2 S^2 \left(1 + \frac{E_1}{E_2} + 2v_{12} \right)}$$

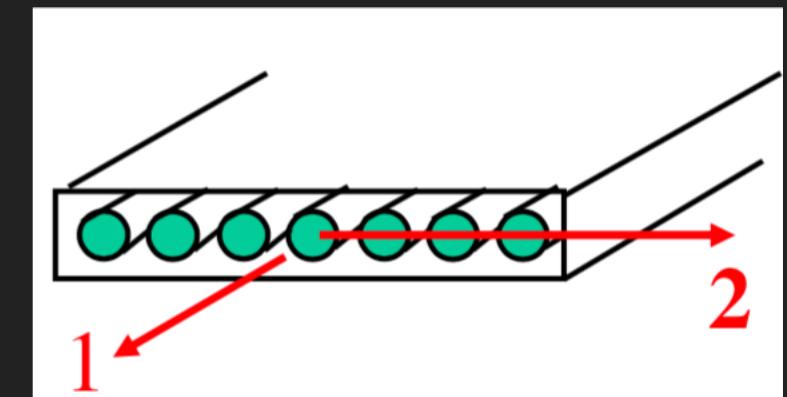
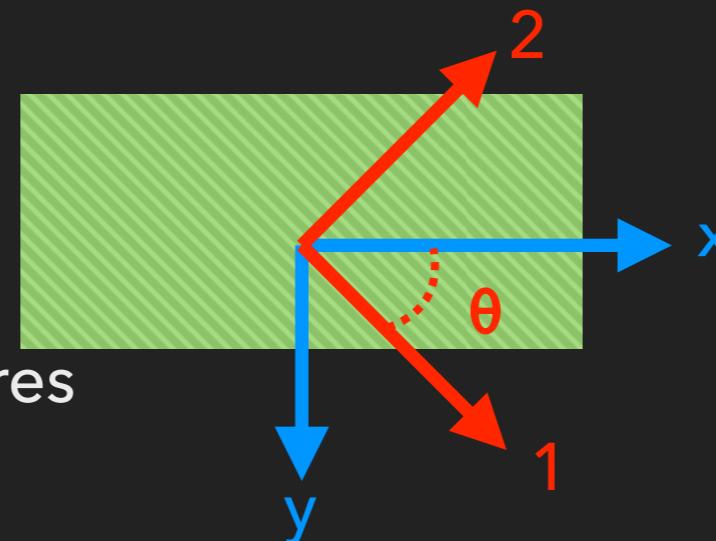


$$C = \cos(\theta)$$

$$S = \sin(\theta)$$

PLI UNIDIRECTIONNEL

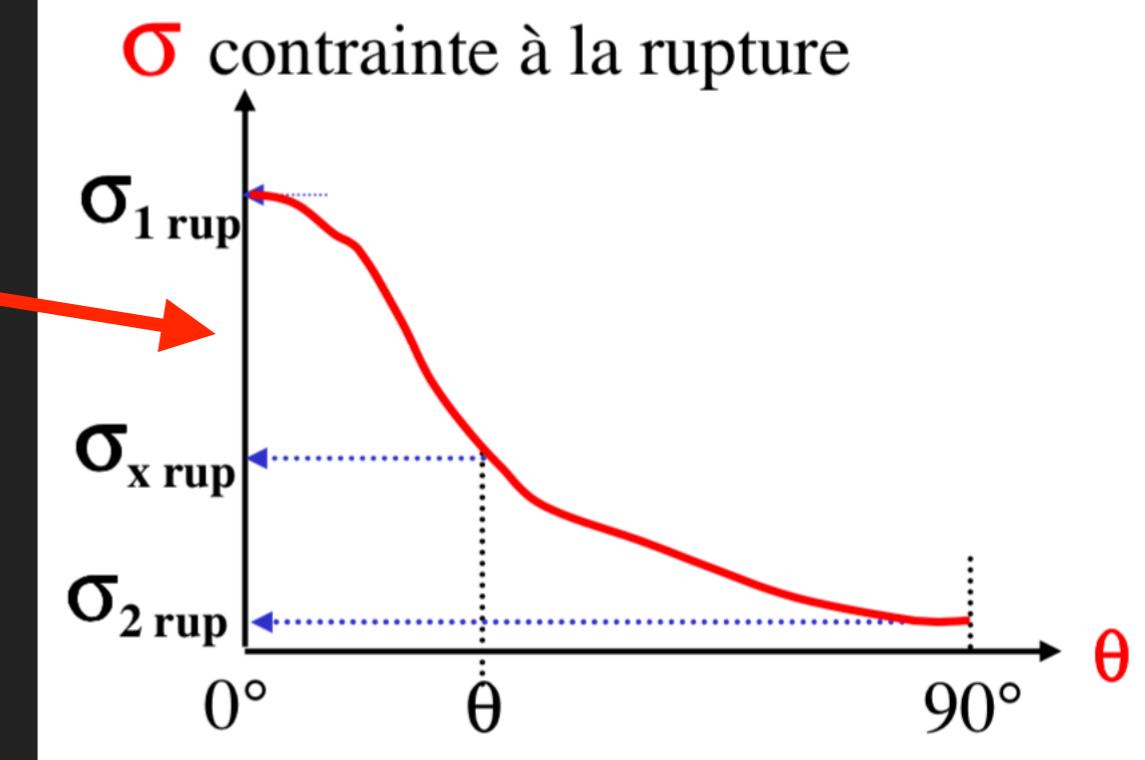
- Direction quelconque θ
- La direction 1 est celle des fibres



$$\sigma_{x\text{rup}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{c^4}{\sigma_{1\text{rup}}^2} + \frac{s^4}{\sigma_{2\text{rup}}^2} + \left(\frac{1}{\tau_{12\text{rup}}^2} - \frac{1}{\sigma_{1\text{rup}}^2}\right)c^2s^2}}$$

$$C = \cos(\theta)$$

$$S = \sin(\theta)$$

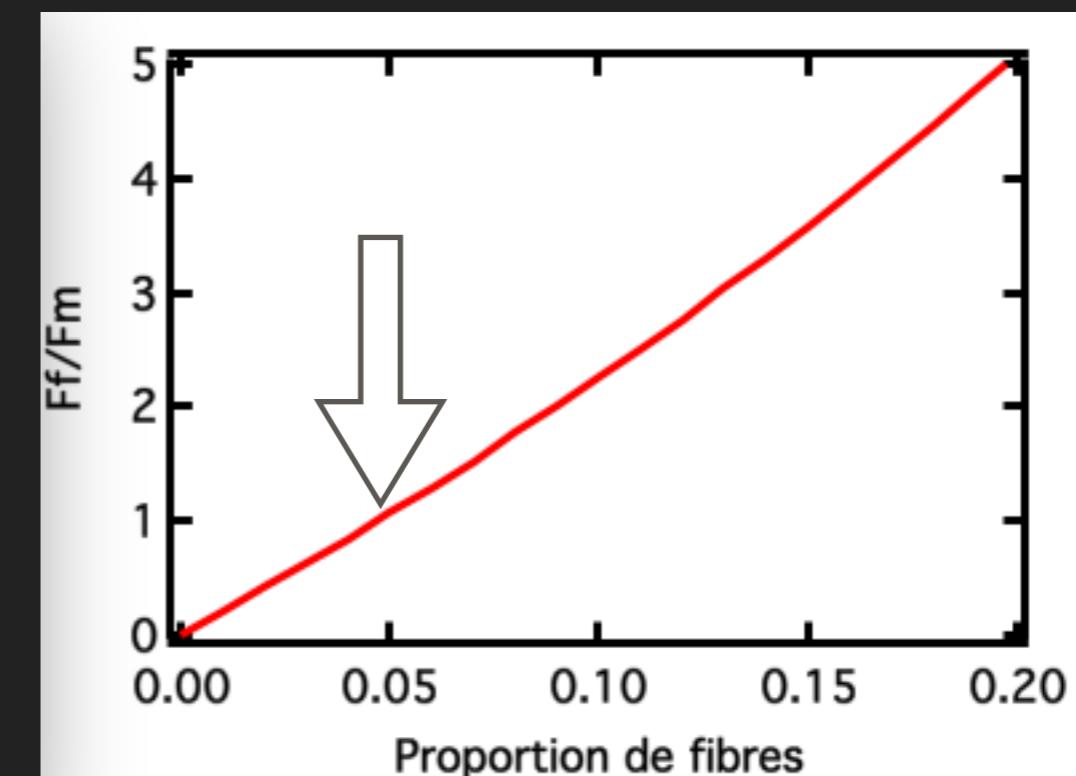
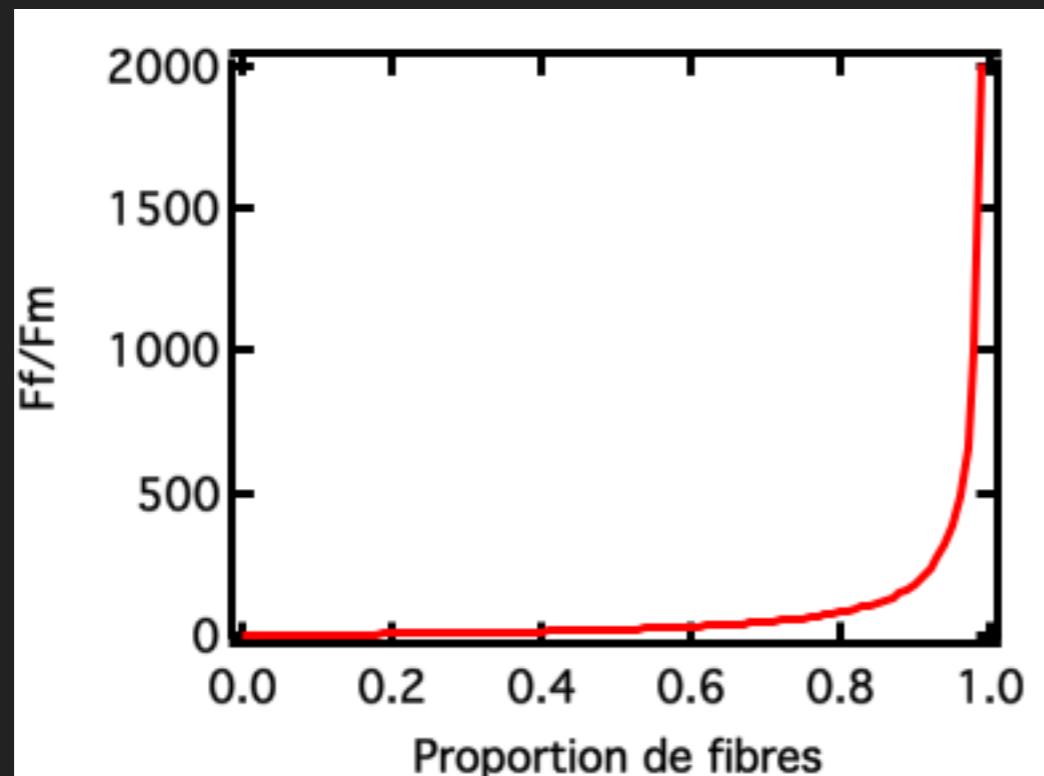


FIBRES LONGUES

- ▶ Répartition des charges
- ▶ Pour une contrainte longitudinale, le rapport entre la charge supportée par les fibres et celle supportée par la matrice est :

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \quad F_{total} = F_f + F_m$$

Dans cet exemple, les fibres supportent plus de charge que la matrice à partir de 5% de fibres



CARACTÉRISTIQUES

60% fibres + Résine époxide

Fibres longues

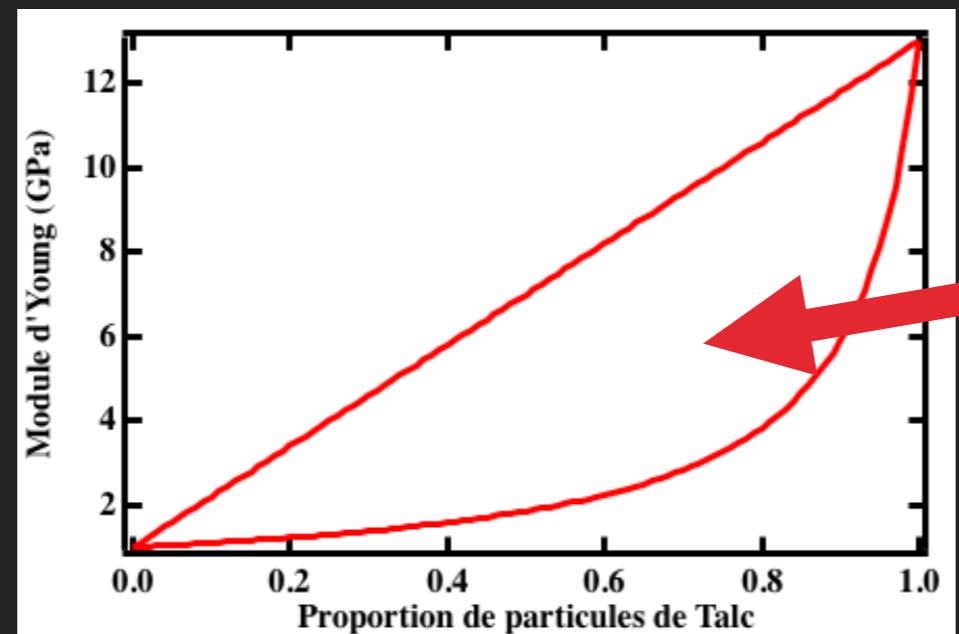
	VERRE	KEVLAR	CARBONE
masse volumique (kg/m ³)	2 080	1 350	1 530
contrainte de rupture en traction suivant ℓ (ou à 0°) (Mpa)	1 250	1 410	1 270
contrainte de rupture en compression suivant ℓ (ou à 0°) (Mpa)	600	280	1 130
contrainte de rupture en traction suivant t (ou à 90°) (Mpa)	35	28	42
contrainte de rupture en compression suivant t (ou à 90°) (Mpa)	141	141	141
contrainte de rupture en cisaillement dans le plan ℓ, t (Mpa)	63	45	63
contrainte de rupture en cisaillement interlamininaire (Mpa)	80	60	90
module d'élasticité sens long E_ℓ (Mpa)	45 000	85 000	134 000
module d'élasticité sens travers E_t (Mpa)	12 000	5 600	7 000
module de cisaillement $G_{\ell t}$ (Mpa)	4 500	2 100	4 200
coefficient de POISSON $\nu_{\ell t}$	0.3	0.34	0.25
coefficient de dilatation à 20 °C suivant le sens long ℓ α_ℓ (°C ⁻¹)	0.4 à 0.7 × 10 ⁻⁵	-0.4 × 10 ⁻⁵	-0.12 × 10 ⁻⁵
coefficient de dilatation à 20 °C suivant le sens travers t α_t (°C ⁻¹)	1.6 à 2 × 10 ⁻⁵	5.8 × 10 ⁻⁵	3.4 × 10 ⁻⁵

RENFORT À GROSSES PARTICULES (PAS NANO)

- ▶ Les particules sont plus dures que la matrice. Elles empêchent les mouvements de la matrice.
- ▶ Degrés de renforcement dépend de la force de liaison matrice/particules
- ▶ Le plus souvent utilisé pour diminuer les coûts (ex: mortier et béton)
- ▶ Calcul du module d'Young : (loi des mélanges) si globalement sphériques

$$E_c \min = \frac{E_m E_p}{E_p V_m + E_m V_p}$$

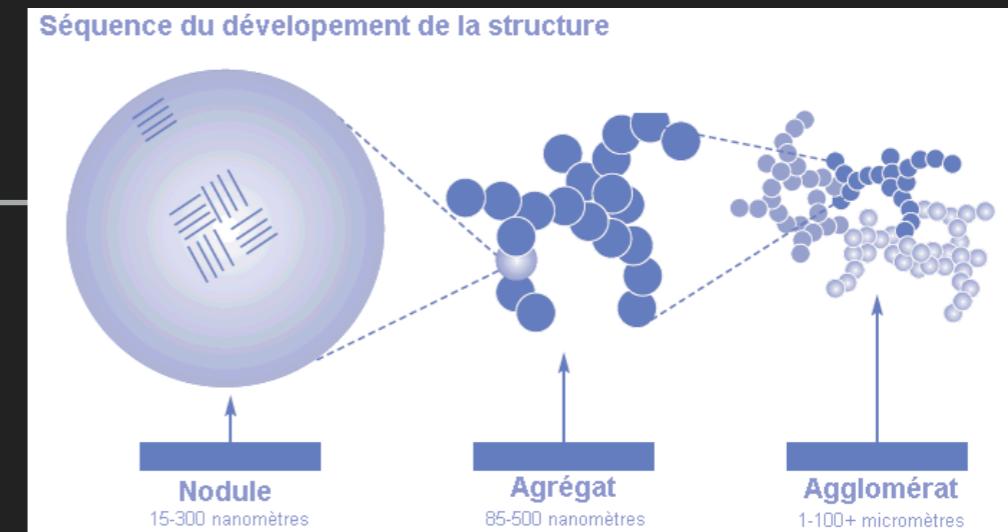
$$E_c \max = E_m V_m + E_p V_p$$



Les valeurs de E se trouvent entre les deux courbes

RENFORT À GROSSES PARTICULES

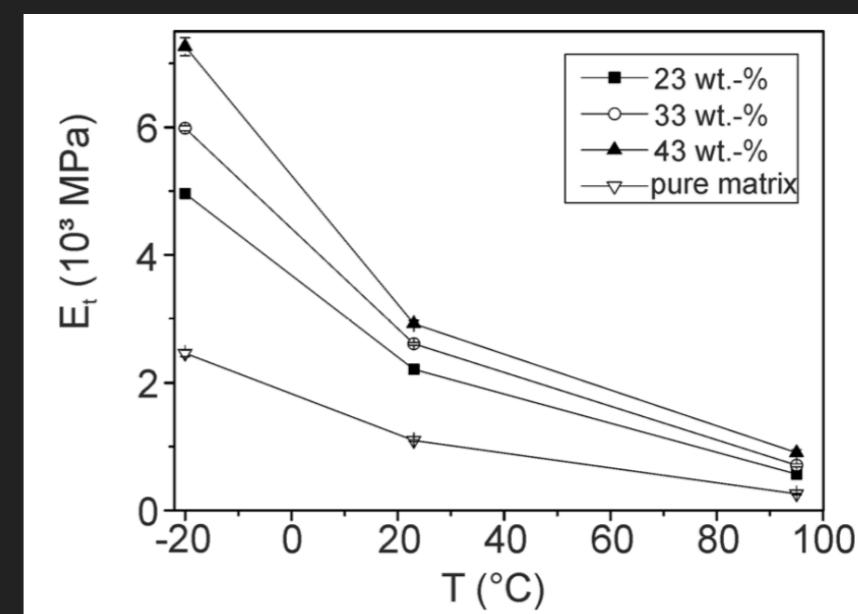
- ▶ Types de particules pour les polymères :



- ▶ élastomères + noir de carbone (très fines particules sphériques , résidus de combustion du pétrole ou gaz). Tailles : 15nm à 100µm
- ▶ 15% à 30% dans les pneus. Amélioration de la ténacité, résistance à la traction, à l'abrasion, à la lacération.
- ▶ Fonctionne particulièrement bien car les liaisons carbone - caoutchouc sont très fortes.



- ▶ Polypropylène + talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)



RENFORT À FIBRES COURTES

- Modèle Halpin Tsai

$$\xi = \frac{2.L}{d}$$

E_m : Module matrice

E_f : Module fibres

V_f : proportion volumique fibres

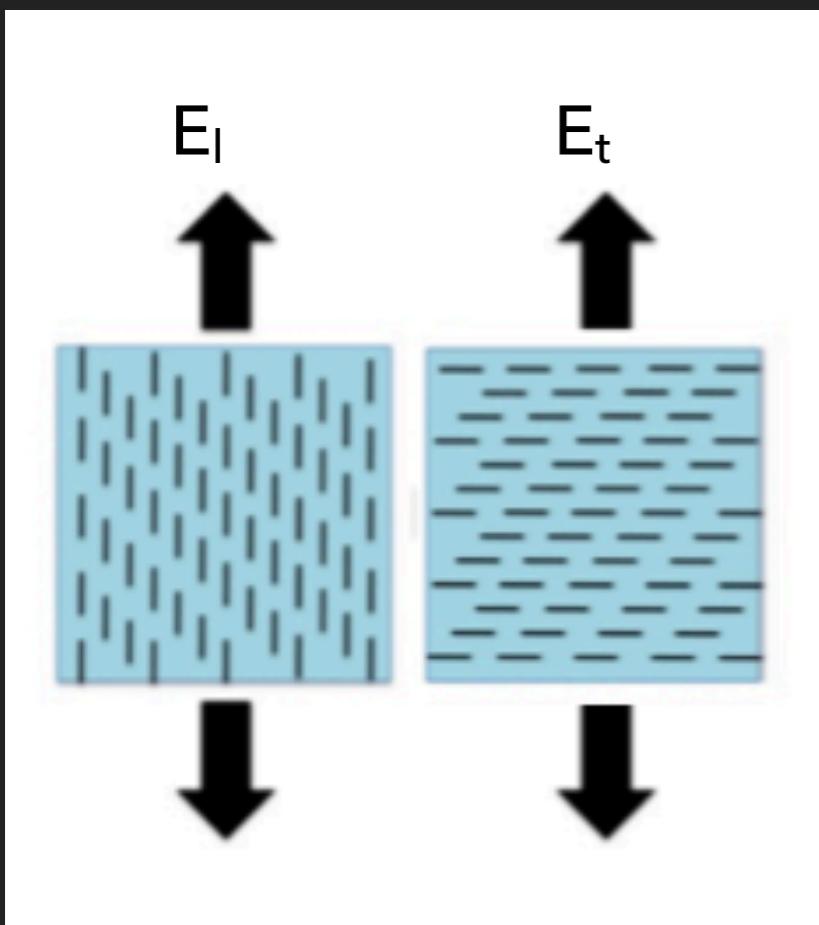
L : longueur des fibres

d : diamètre des fibres

$$\frac{E_l}{E_m} = \frac{1 + \xi \cdot n_l \cdot V_f}{1 - n_l \cdot V_f} \quad \frac{E_t}{E_m} = \frac{1 + 2 \cdot n_t \cdot V_f}{1 - n_t \cdot V_f}$$

$$n_l = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi}$$

$$n_t = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2}$$



FIN