

Les polymères et composites hautes performances

Des matériaux extrêmes pour des applications extrêmes

Résumé Les polymères hautes performances se caractérisent par une grande durabilité sous des sollicitations sévères de température, d'environnement chimique ou de contraintes mécaniques. Ils représentent une grande variété de polymères et sont présents dans de très nombreux secteurs d'application. Dans l'automobile, on les retrouve surtout dans l'environnement moteur, et pour les développements récents, dans certains constituants essentiels des batteries Li-ion ou des piles à combustible. Le marché aéronautique est le domaine des matériaux composites hautes performances. Les solutions composites therm durcissables d'aujourd'hui ont déjà permis des allègements majeurs de la structure des avions, et donc la réduction des émissions de gaz à effet de serre correspondants. L'arrivée dans ce domaine de matériaux composites hautes performances à matrices thermoplastiques devrait apporter dans le futur de nouvelles solutions pour réduire les coûts, augmenter les cadences de production des avions et faciliter leur recyclage en fin de vie.

Mots-clés Polymères hautes performances, applications automobile, matériaux composites, applications aéronautiques, mise en œuvre des composites.

Abstract High-performance polymers and composites: extreme materials for extreme applications

High performance polymers are characterized by their long life under severe temperature, chemical environment or mechanical constraints. They represent a large variety of polymers and are present in extremely diversified markets. In automotive, they mainly find applications under the hood and, for recent developments, as key components in such systems as Li-ion batteries or hydrogen fuel cells. Aeronautics is the realm of high-performance composites. Today's thermoset composite solutions have already brought major reductions in the airplane weight and in the corresponding greenhouse gas emissions. The emergence in this market of high performance thermoplastic composite materials should provide for the future new solutions to reduce the cost and increase the planes production rate, as well as facilitate recycling at their end-of-life.

Keywords High performance polymers, automotive applications, composite materials, aeronautic applications, processing of composite materials.

Les polymères hautes performances : des compositions et performances variées

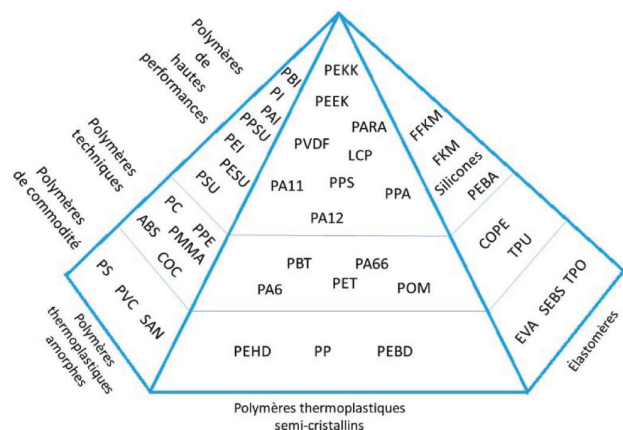
Les polymères hautes performances se distinguent des polymères de grande diffusion et des polymères techniques par leur grande durabilité lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations sévères, telles que des températures élevées, un environnement chimique agressif ou de fortes contraintes mécaniques. La dénomination « polymères de hautes performances » recouvre une très grande variété de compositions chimiques et de types de performances. Les principales familles de polymères dans cette catégorie et le sigle qui leur correspond sont donnés en *figure 1*.

Presque toutes les familles de polymères hautes performances commercialisées actuellement ont été introduites sur le marché avant les années 1990 ; le domaine reste néanmoins un secteur majeur de l'innovation en science des polymères car de nouvelles applications et de nouveaux besoins apparaissent sans cesse. Les performances atteintes par chacune des familles de polymères continuent donc d'évoluer en permanence pour répondre à ces nouveaux besoins par la mise au point de nouvelles compositions, obtenues soit via une modification de la structure moléculaire du polymère (par copolymérisation ou greffage chimique), soit via sa formulation avec des additifs, des charges minérales ou des fibres de renfort, soit encore via une association avec d'autres polymères en alliage ou en structures multicouches.

Matériaux thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes

Une première catégorie de polymères hautes performances est représentée par des matériaux thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes, dont une caractéristique essentielle est de présenter des températures limites d'utilisation en continue élevées (> 100 °C sur plusieurs années). Le plus souvent, cette résistance à la température est apportée en introduisant des cycles aromatiques dans la structure de la chaîne macromoléculaire, comme par exemple avec les polyphthalamides (PPA), le PPS (polysulfure de phénylène), les poly(aryl-éther-cétones) (PAEK) comme le PEEK ou le PEKK, voire des polycycliques comme dans le cas de certains polyimides ou des polymères cristaux liquides (LCP) [1]. En plus de la résistance en température, ces polymères présentent toujours d'autres caractéristiques complémentaires indispensables pour l'application particulière considérée, comme la résistance aux composés chimiques agressifs (polymères semi-cristallins) et/ou une résistance intrinsèque au feu, des propriétés électriques particulières, etc.

C'est l'existence d'une grande variété dans les profils de performances requis par les applications qui justifie une telle diversité de polymères ; dans ce domaine de la haute performance, on est proche du « sur mesure ». La production mondiale de l'ensemble de ce type de polymères thermoplastiques « hautes températures » a été d'environ 350 000 tonnes en 2018, soit 0,1 % seulement du volume des polymères produits cette même année, et le marché concerné par une composition particulière d'un polymère hautes performances



ABS	Copolymère acrylonitrile, butadiène, styrène
COC	Copolymères cyclo-oléfines
COPE	Copolymère séquencé polyester-polyéther
EVA	Copolymère éthylène-acétate de vinyle
FFKM	Copolymères perfluorés élastomères
FKM	Copolymères fluorés élastomères
LCP	Polymère cristal liquide
PA 11	Polyamide 11
PA 12	Polyamide 12
PA 6	Polyamide 6
PA 66	Polyamide 6-6
PAI	Polyamideimide
PARA	Polyarylamide
PBI	Polybenzimidazole
PBT	Poly(butylène-téréphtalate)
PC	Polycarbonate
PEBA	Copolymère séquencé polyamide-polyéther
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEEK	Poly(éther-éther-cétone)
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEI	Polyétherimide
PEKK	Poly(éther-cétone-cétone)
PESU	Polyéthersulfone
PET	Poly(éthylène-téréphtalate)
PI	Polyimide
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POM	Polyacétal
PP	Polypropylène
PPA	Polyphthalamide
PPE	Oxyde de polyphénylène
PPS	Sulfure de polyphénylène
PPSU	Poly(phénylène sulfone)
PS	Polystyrène
PSU	Polysulfone
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Fluorure de polyvinylidène
SAN	Poly(styrène-acrylonitrile)
SEBS	Copolymère séquencé (styrène-éthylène butène- styrène)
Silicones	Polysiloxanes
TPO	Élastomère thermoplastique oléfinique
TPU	Polyuréthane thermoplastique

Figure 1 - Les principaux polymères thermoplastiques selon leurs performances.

n'est qu'exceptionnellement supérieur à 1 000 tonnes/an au niveau mondial [2-3] (voir *tableau I*).

Polymères fluorés

Cette autre famille de polymères hautes performances a une production annuelle de l'ordre de 320 000 tonnes en 2018, dont environ 50 % de PTFE. Les autres polymères majeurs de cette famille sont le PVDF et le FEP (copolymère éthylène-propylène fluoré). Ces polymères présentent des propriétés de surface et des résistances aux rayonnements UV exceptionnelles et sont donc souvent utilisés dans les revêtements de

Tableau I - Consommation mondiale des principaux polymères thermoplastiques de hautes performances (selon ¹: [2]; ²: [3]).

*inclus les PA 4-6, MXD-6 et PPA.

Polymère	Consommation mondiale en 2018 (milliers de tonnes)
Polyamides hautes performances* ¹	156
PPS ¹	86
PSU ¹	57
LCP ¹	31,9
PEI ¹	18,9
PAEK (PEEK, PEKK...) ¹	7
PTFE ²	171
PVDF ²	50,6
FEP ²	30,7

protection (*figure 2*). Ils sont également résistants au feu et à beaucoup d'agents chimiques ; le PVDF (produit notamment par Arkema dans son usine de Pierre-Bénite (69)) trouve donc par exemple des applications comme gaine interne d'étanchéité dans des flexibles d'exploitation pétrolière offshore où il est exposé pendant des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines d'années à des températures élevées et à un contact direct avec un milieu chimique particulièrement agressif. Deux applications d'actualité du PVDF sont, d'une part, la protection externe de l'arrière des panneaux photovoltaïques – qui met à profit l'excellente résistance aux UV du PVDF et sa capacité à être mis en forme sous forme de films très fins (quelques micromètres d'épaisseur sur de très grandes surfaces) –, et d'autre part, son utilisation comme liant de cathode dans les batteries Li-ion, qui met à profit la grande stabilité électrochimique du PVDF dans les conditions de fonctionnement de la batterie et sa solubilité dans les solvants utilisés dans le procédé de fabrication des électrodes de ces batteries.

Résines thermodurcissables à haute résistance en température

Ce sont généralement des résines époxydes particulières, réticulées avec des durcisseurs multifonctionnels, conduisant à des structures chimiques tridimensionnelles présentant des températures de transition vitreuse pouvant atteindre 180 °C. De telles résines époxydes sont par exemple utilisées comme matrices de composites carbone pour la construction aéronautique (voir plus loin).

Polymères « thermostables »

Pour des matériaux utilisés en continu à des températures au-delà de 200 °C, il existe des polymères dits « thermostables », qui présentent typiquement des durabilités de 30 000 heures à 220 °C en continu, 500 heures à 300-320 °C, 100 h à 400 °C. Ce sont des polymères dont la structure moléculaire comporte un pourcentage élevé de cycles aromatiques rigides tels les polyimides aromatiques ou les polyamides aromatiques (ex. Kevlar®), les polybismaléimides (BMI), les polybenzimidazoles (PBI) [4]. Leurs utilisations sont limitées ou très spécifiques (exemple de la fibre pour le Kevlar®) du fait de leurs conditions particulières de mise en œuvre, souvent très éloignées des procédés de mise en œuvre classiques des thermoplastiques.

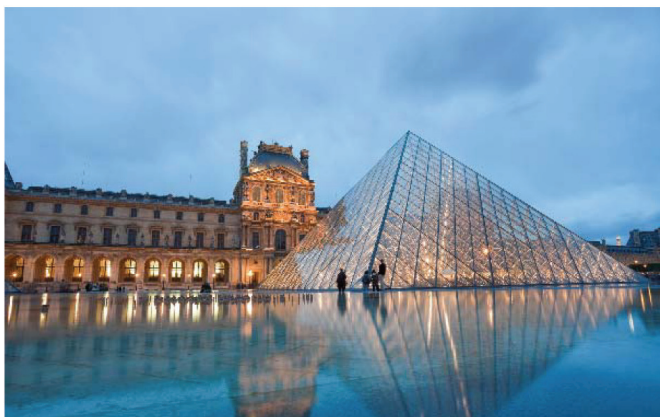


Figure 2 - Le PVDF Kynar 500® d'Arkema, introduit en 1965, confère aux revêtements une durabilité exceptionnelle face aux intempéries et une capacité de rétention des couleurs pendant plusieurs dizaines d'années. Il est utilisé pour protéger des réalisations architecturales emblématiques à travers le monde telles que la pyramide du Louvre (à gauche), le toit du court central de Wimbledon, la Perle de l'orient à Shanghai (à droite), le Renaissance Center à Detroit.

Autres familles

Il faut enfin mentionner les **élastomères hautes performances**, principalement les **élastomères silicones (polysiloxanes)** [5], utilisés dans de très nombreux domaines dont l'électronique et l'automobile grâce à la stabilité de leurs propriétés (ils conservent par exemple des propriétés d'élastomères jusqu'à 180-200 °C pendant plusieurs années), leur inertie chimique, leurs propriétés de surface.

Les **élastomères fluorés** sont une autre famille d'élastomères réticulés très performants, utilisés en particulier pour produire des joints résistant à des produits chimiques agressifs jusqu'à des températures élevées.

Dans ce domaine des élastomères de performance, Arkema a choisi d'introduire sur le marché une famille de copolymères multi-séquence polyamides-polyéther, commercialisée sous la marque Pebax® (voir encadré 1). Ces polymères trouvent aujourd'hui de très nombreuses applications, notamment dans le domaine des équipements sportifs haut de gamme, du fait de leurs propriétés dynamiques exceptionnelles dans une large gamme de température.

Applications dans l'automobile

La construction automobile est un secteur majeur d'applications pour de nombreux polymères hautes performances, même si, en raison de leur coût, les **pièces** réalisées sont généralement **de petites dimensions**, comme des joints, des rondelles, des roulements, des petites pièces pour les boîtes de vitesse, les systèmes de freinage, etc. Certains polymères de hautes performances sont également utilisés sous forme de revêtements.

Un autre domaine d'application majeur est celui de la **distribution des fluides** (carburant, liquides de refroidissement, huile, etc.), domaine dans lequel les tuyaux métalliques sont avantageusement remplacés par des canalisations en polymères relativement souples, ce qui permet un montage facilité des ensembles de canalisations tout en conduisant à un gain de poids très significatif. C'est dès 1956 qu'est apparu sur la DS Citroën le premier circuit de distribution de carburant en polyamide-11 Rilsan® (voir encadré 2). Le choix d'un polyamide aliphatique à longue chaîne pour cette application est justifié par sa facilité de mise en forme (par extrusion de tube à grande vitesse suivie d'un thermoformage et du soudage des raccords), mais aussi par ses propriétés mécaniques, son excellent comportement à très basse température, en

Encadré 1

Le Pebax®

L'idée du Pebax® naît en 1972 d'une rencontre entre Jean Minoux (président du GFP, Groupement Français d'Études & d'Applications des Polymères, entre 1986 et 1988), alors directeur R & D de la société ATO Chimie, et le professeur Ernest Maréchal (président du GFP entre 1989 et 1991), alors professeur de chimie macromoléculaire à l'Institut National de Chimie Industrielle de Rouen.

Jean Minoux fait part du besoin de développer des polyamides aliphatiques souples sans recourir à la formulation avec un plastifiant organique et Ernest Maréchal décrit la recherche et les innovations de l'époque sur les polycondensats séquencés. Gérard Deléens, le thésard recruté pour étudier la synthèse des PEBA [9], ensuite employé en R & D chez ATO Chimie, a accompagné leur transfert vers une production industrielle. Il suivra aussi leur commercialisation quelques années après son embauche en tant que responsable de cette activité.

Encadré 2

Le Rilsan®

Le polyamide-11 (Rilsan®)*, un polyamide aliphatique à longue chaîne 100 % biosourcé (issu de l'huile de ricin) commercialisé par Arkema depuis plus de soixante-dix ans, doit son classement parmi les polymères de hautes performances, non pas à sa résistance à des températures très élevées (il fond à 186 °C) mais au fait qu'il présente un profil de propriétés physiques, physico-chimiques et mécaniques sans point faible, associé à une mise en œuvre aisée et à certaines caractéristiques uniques comme un excellent comportement à très basse température (-60 °C), notamment en résistance aux chocs et déformabilité, et une bonne résistance à l'hydrolyse, aux carburants, aux produits pétroliers et à certains sels.

*Voir l'histoire du Rilsan® : www.academie-technologies.fr/blog/categories/publications-de-l-academie/posts/le-rilsan-pierre-castillon

particulier en résistance aux chocs, sa résistance et sa bonne imperméabilité au carburant, sa résistance au vieillissement sous contrainte en présence des sels de déneigement. L'utilisation des polyamides aliphatiques hautes performances s'est largement répandue depuis à travers le monde pour cette application et plus généralement pour les systèmes de distribution de fluides (figure 3). Face aux solutions métalliques,

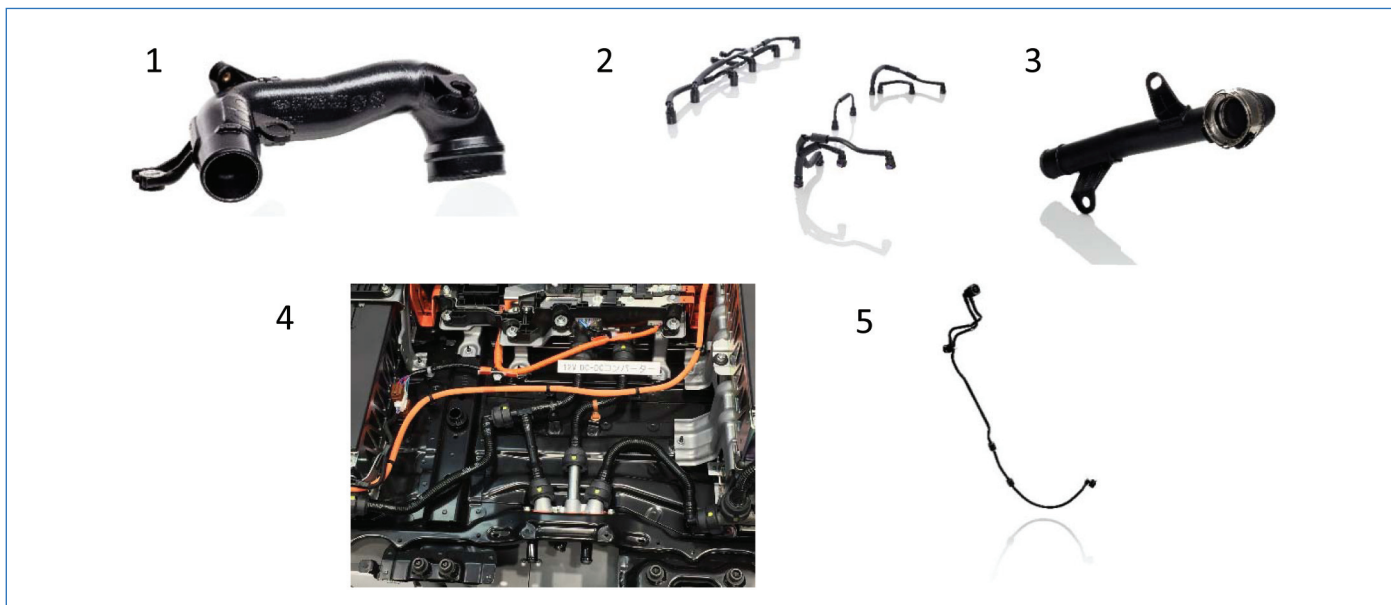


Figure 3 - Exemples d'utilisation de polyamides hautes performances pour les circuits de distribution de fluides ou de refroidissement dans l'automobile (Rilsan® ou Rilsan® HT) : 1) admission d'air (Nissan Juke) ; 2) refroidissement batterie (Hyundai Kona) ; 3) admission d'air (Geely NL-3) ; 4) refroidissement batterie (Honda Clarity PHEV) ; 5) ligne dégazage (Mercedes Classe C 220 Bluetec et CDI). Crédit photos : Photos Arkema (1-3, Mazodier), (4, Ogata), (5, Capa), DR.

des gains de poids allant jusqu'à 70 ou 80 % et des gains de coût allant jusqu'à 50 % ont été démontrés.

L'évolution de la composition des carburants, avec l'introduction d'une part de molécules oxygénées (alcool, esters), et les nouvelles réglementations relatives aux émissions de composés volatils ont conduit à proposer des canalisations à parois multicouches pour permettre d'atteindre les performances d'imperméabilité requises. Des tubes polyamide avec une couche interne en PVDF ont par exemple été commercialisés (solutions Rilperm® d'Arkema) [6]. Cette approche d'association en structures multicouches de plusieurs polymères de performance ou d'un polymère de performance avec un polymère technique, voire avec un polymère de commodité, pour répondre à un besoin fonctionnel particulier ou pour optimiser la performance technico-économique de la solution s'est largement développée ces deux dernières décennies dans le secteur automobile.

L'évolution technologique des moteurs thermiques ces dernières années, rendue nécessaire pour réduire les émissions de CO₂ des véhicules, a conduit à l'élévation des températures dans l'environnement moteur. La tenue en température des polyamides-11 ou -12 n'est plus suffisante pour répondre à tous les besoins de transport de fluides dans ces environnements. Dans une approche typique des développements dans le domaine des polymères de hautes performances, un nouveau matériau a été introduit permettant de réaliser des canalisations avec une souplesse et des propriétés mécaniques et de résistance chimique proches de celles de ces polyamides aliphatiques, mais capable de résister à des températures jusqu'à 220 °C (ou 175 °C dans l'air en présence d'acide et 135 °C en présence de liquides de refroidissement). Ce nouveau produit Rilsan® HT a été obtenu par Arkema par la double approche de la copolymérisation (permettant l'introduction de cycles aromatiques dans la chaîne macromoléculaire polyamide aliphatique) et de la formulation [7].

L'électrification des véhicules fait apparaître de nouveaux besoins ; il est par exemple nécessaire de maîtriser la température des batteries Li-ion et donc de disposer de systèmes

de refroidissement (figure 3), de même pour les convertisseurs AC/DC.

Plus globalement, il faut considérer l'ensemble des besoins liés aux futurs véhicules qui seront plus électriques, mais aussi plus autonomes et plus connectés. Ceci ouvre de nombreuses opportunités pour les polymères hautes performances, que ce soit du fait des systèmes électriques (bobinages moteurs, câbles, redresseurs de courant, etc.), des batteries, des piles à combustible (si l'hydrogène est la solution retenue pour le long terme), de l'électronique, des systèmes de capteurs.

Concernant les batteries, le PVDF est le polymère de choix pour les liants de cathodes et pour certains éléments des séparateurs des batteries Li-ion. Pour les piles à combustible, un élément clé est la membrane échangeuse de protons qui est aujourd'hui réalisée avec un copolymère perfluoré, issu du PTFE, porteur de groupes acide sulfonique (par exemple le Nafion® de Du Pont). Un autre besoin clé pour les véhicules électriques basés sur les piles à combustible est la nécessité de disposer de réservoirs d'hydrogène résistant à des pressions très élevées (700 bar) sans alourdir exagérément le véhicule ; seules des solutions à base de matériaux composites carbone peuvent permettre de répondre à ce besoin.

Les matériaux composites hautes performances

Les matériaux composites à matrice organique associent une matrice polymère thermodurcissable ou thermoplastique avec des fibres de renfort. On parle généralement de composites hautes performances quand les fibres de renfort sont continues (par opposition aux polymères formulés par mélange avec des fibres de renfort coupées) et que la matrice est un polymère de hautes performances.

Le développement des matériaux composites est intimement lié au besoin croissant d'allègement des structures, en lien avec les objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Leur module spécifique, rapportant leur rigidité à leur faible densité, peut typiquement permettre des gains de poids de 30 % par rapport à l'aluminium et de plus de 50 % par rapport à l'acier (tableau II). Un autre avantage majeur des

Tableau II - Caractéristiques de base typiques de composites à renfort continu de fibre de verre ou de carbone vs l'acier et un alliage d'aluminium.

Nature de matériaux	Densité	Module d'élasticité E (GPa)	Résistance en traction (MPa)
Acier	7,85	210	400
Alliage d'aluminium	2,7	70	250
Composite carbone	1,6	100	1 000
Composite verre	1,8	25	300

composites par rapport aux métaux est leur excellente résistance à la fatigue. Ce sont donc des matériaux de choix pour aider à répondre aux nouvelles contraintes environnementales dans le domaine des transports, mais ils ont aussi révolutionné certains secteurs comme celui des équipements sportifs ou du nautisme. Ils ont enfin permis l'émergence de nouveaux secteurs, notamment celui de l'éolien qui est devenu en deux décennies leur principal domaine d'application, avec environ 1 million de tonnes de composites utilisés en 2019 pour la fabrication des pales et des nacelles. Les pales d'éoliennes marines les plus récentes sont des structures de plus de 110 mètres de long principalement réalisées en composite verre/époxyde. On a néanmoins de plus en plus recours à des raidisseurs internes en composites carbone pour limiter les déformations en flexion de ces pales gigantesques. Dans le domaine du transport, le secteur majeur d'utilisation des composites hautes performances est l'**aéronautique** [8]. Les matériaux composites représentent par exemple 50 % du poids d'un Boeing 787 et 50 % de celui d'un Airbus A350. Le fait le plus marquant sur cette dernière génération d'avions étant l'utilisation des composites carbone plutôt que d'alliages d'aluminium pour la réalisation du fuselage.

Pour l'automobile, l'usage de ces matériaux est uniquement réservé aux véhicules de sport ou de très haut de gamme, le coût des matériaux composites hautes performances mais aussi le temps nécessaire à la fabrication des pièces avec ces matériaux n'étant pas compatibles aujourd'hui avec la production des véhicules de grande série.

Les résines hautes performances utilisées comme matrices pour les composites structuraux pour applications en aéronautique sont très majoritairement des résines époxydes de haute température de transition vitreuse. Les composites à matrice thermoplastique ne sont encore qu'au début de leur développement dans ces applications.

Les polymères thermoplastiques utilisables pour répondre aux cahiers des charges sévères de l'aéronautique sont aujourd'hui le PPS, le PEI et les poly aryl éther cétones (PEEK

ou PEKK) du fait des contraintes de température, de résistance chimique aux fluides aéronautiques comme le Skydrol® et de résistance au feu. Pour les composites thermoplastiques destinés à la fabrication de pièces de structure, le choix se porte vers les matrices semi-cristallines PPS, PEEK ou PEKK.

Les **propriétés mécaniques** des composites étant essentiellement apportées par les fibres de renfort (*tableau III*), les composites aéronautiques présentent en général des taux de fibres très élevés, typiquement 60 % en volume du matériau. Le rôle de la matrice polymère est de lier les fibres et d'assurer une transmission optimale des contraintes mécaniques appliquées sur la pièce vers les fibres de renfort. L'adhésion entre les fibres de renfort et la matrice organique joue donc un rôle important dans les performances du matériau.

Un autre point essentiel pour les performances et la durabilité des pièces est l'absence de défauts, notamment de microvides. Ce besoin influe fortement sur les procédés de réalisation des pièces composites. Le procédé le plus répandu repose sur une première étape de réalisation de semi-produits fibreux fins (typiquement < 300 µm d'épaisseur) qui se présentent sous forme de nappes de fibres unidirectionnelles ou de tissus, imprégnés avec la matrice polymère – on désigne ces semi-produits par le terme de « pré-imprégnés ».

Dans le cas des composites carbone/époxyde, l'imprégnation se fait lorsque la résine et le durcisseur n'ont pas encore réagi ; la viscosité du mélange est alors bien inférieure au Pa·s, ce qui facilite le mouillage des fibres par la résine et l'élimination des défauts, bulles d'air en particulier. Après l'étape d'imprégnation, une polymérisation partielle de la résine époxyde est menée pour augmenter sa viscosité jusqu'à obtenir un matériau composite pré-imprégné manipulable ; ce semi-produit est alors stocké à froid pour éviter que la réaction de polymérisation ne se poursuive.

L'imprégnation de nappes de fibres ou de tissus fins par un polymère thermoplastique est plus difficile car la viscosité du polymère à l'état fondu est très élevée (en général > 10⁵ Pa·s). Pour l'imprégnation par voie directe, on doit donc appliquer des pressions élevées à des températures supérieures au point de fusion du polymère, ce qui nécessite des équipements très coûteux pour un polymère de haut point de fusion. Une voie préférée pour la préparation des pré-imprégnés carbone/PEEK ou carbone/PEKK est de réaliser un mélange intime entre les nappes de fibres et des poudres fines de polymères sous forme solide et de procéder seulement ensuite à l'imprégnation en portant la température au-delà du point de fusion du polymère.

Dans l'étape finale du procédé de fabrication, les plis fins de pré-imprégnés sont empilés en optimisant l'orientation des fibres des différents plis en fonction des contraintes

Tableau III - Les fibres de renfort utilisées en aérospatial.

Type de fibre	Contrainte à rupture en traction (Mpa)	Module de traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Densité
Carbone HR (haute résistance)	3 900	230	1,6	1,77
Carbone M (module intermédiaire)	5 300	300	1,8	1,78
Carbone HM (haut module)	3 900	540	0,7	1,93
Aramide	3 600	125	2,9	1,44
Verre S	4 500	73	5	2,5



Figure 4 - Production d'un panneau de fuselage de l'Airbus A350 XWB par dépose automatisée de nappe pré-impregnée unidirectionnelle carbone/époxyde dans l'usine Airbus-Nantes à l'aide du robot C2 de la société Coriolis-composites (56-Queven). Photo Coriolis-Composites, DR.

mécaniques qui seront appliquées à la pièce. Pour les pièces de très grande dimension comme des panneaux de fuselage, cette étape d'empilement se fait généralement sur un outillage en forme avec des machines de dépose automatisée (figure 4). La pièce est ensuite consolidée dans un autoclave de très grande dimension via un traitement en température sous une pression de plusieurs bars. Ce passage en température sous pression permet d'obtenir la cohésion entre les différents plis, l'élimination des défauts résiduels, ainsi que, dans le cas des résines époxyde, la polymérisation complète de la résine.

Dans le cas des résines thermodurcissables, un procédé alternatif de réalisation de pièces composites est l'infusion de résine ou RTM (« resin transfer molding »). Dans ce type de procédé, le renfort fibreux complet de la pièce est d'abord construit par empilement de nappes de fibres ou de tissus secs, voire pour les technologies récentes et les pièces très fortement sollicitées mécaniquement, via un tissage direct du renfort en 3D. Dans une seconde étape, l'air est évacué de la préforme obtenue par application d'un vide puis la résine liquide réactive est injectée pour imprégner le renfort. La pièce est alors finie dans une étape de cuisson sous pression. Un exemple récent de réalisation de pièces par tissage 3D et injection de résine en technologie RTM est celui des aubes

fan du rotor d'entrée du moteur LEAP de CFM International (Safran/GE) qui équipe par exemple l'A320 Neo (figure 5). Cette technologie d'injection directe de résine dans le renfort sec n'est pas applicable aux matrices thermoplastiques hautes performances du fait de leur viscosité à l'état fondu beaucoup trop élevée. Arkema développe sous la marque Elium® une gamme de résines acryliques réactives, polymérisables par voie radicalaire, utilisables pour la production de pièces en composites à matrices thermoplastiques et renforts fibreux continus par les procédés réservés habituellement aux composites à matrice thermodurcissable comme les procédés d'infusion de résine ou de RTM décrits ci-dessus. Les applications visées sont principalement l'éolien, l'automobile, le ferroviaire et le bâtiment. Les performances actuelles de résistance en température et de résistance au feu de ces matrices thermoplastiques acryliques ne permettent néanmoins pas d'envisager des applications en aéronautique pour la fabrication des structures primaires.

Les composites thermoplastiques : le futur pour l'aéronautique ?

Comme l'automobile, le secteur aéronautique est sous forte pression pour réduire ses émissions de gaz à effet de serre. L'objectif d'un avion « décarboné » pour 2035 affiché dans le plan de relance post-Covid 19 de l'aéronautique française va pousser l'industrie à saisir toutes les opportunités technologiques pour atteindre cet objectif. Du fait de leur contribution importante déjà prouvée à la réduction du poids des avions, on peut penser que la pénétration des matériaux composites hautes performances va se poursuivre. D'autres facteurs doivent néanmoins être considérés pour définir les solutions-matériaux de demain. Parmi ceux-ci, les aspects coûts de revient et recyclage sont fondamentaux.

Les matériaux hautes performances utilisés en aéronautique sont par essence des matériaux produits en petit volume ; les possibilités de baisse de prix – qui en général accompagnent les changements d'échelle dans les quantités produites – sont donc limitées. Mais le prix du matériau de base ne représente qu'une partie du coût de revient des pièces, les procédés de production et d'assemblage des sous-ensembles sont aujourd'hui peu productifs et encore assez peu automatisés. Les très nombreux contrôles qualité effectués à chaque étape de production des pièces composites contribuent aussi fortement aux coûts finaux. L'adoption des composites à matrice



Figure 5 - Aube fan du moteur LEAP A1 (CFM International) réalisée par tissage 3D de fibres de carbone puis injection de résine époxyde en technologie RTM (« resin transfer molding »). Photos Safran, DR.

thermodurcissable a déjà permis de réduire de manière significative le nombre de pièces à fabriquer (donc à contrôler et à assembler) par rapport à une construction en métal, mais il reste beaucoup à faire pour fiabiliser les procédés afin de réduire les besoins de contrôle des pièces a posteriori sans compromettre la sécurité.

Les composites à matrice thermoplastiques peuvent apporter des solutions nouvelles pour réduire les coûts et faciliter le recyclage des matériaux. Des travaux de R & D sont menés actuellement sur l'utilisation des composites thermoplastiques de hautes performances, notamment pour ce qui concerne la France au sein de la filière « Composites thermoplastiques pour l'aéronautique » animée par le Groupement des industries françaises aéronautiques et spatiales, GIFAS. Ces travaux visent à développer de nouveaux matériaux composites thermoplastiques et de nouveaux procédés de fabrication de pièces ne nécessitant pas d'investissements lourds dans des autoclaves et permettant d'atteindre des cadences de production des avions nettement plus élevées qu'aujourd'hui. La société Hexcel, leader des composites carbone pour l'aéronautique, producteur (notamment en France) de fibres de carbone, de renforts tissés et de composites pré-impregnés, et la société Arkema, productrice (en France également) du polymère hautes performances PEKK (Kepstan®), ont initié en 2018 un partenariat stratégique pour la mise au point de pré-impregnés thermoplastiques carbone/PEKK optimisés répondant aux besoins techniques et économiques pour la réalisation des pièces structurales des avions. Un autre objectif de recherche est de mettre à profit le comportement des matrices thermoplastiques pour réaliser l'assemblage final des sous-ensembles composites par simple soudage et développer les techniques de recyclage des matériaux composites, chutes de production comme matériaux récupérés en fin de vie de l'avion.

Demain, recyclables et durables ?

Dans les dernières décennies, les polymères et les composites de hautes performances ont contribué au progrès dans de très nombreux secteurs : les transports, l'électronique, le médical, la sûreté, etc. Continuer d'innover dans ces matériaux pour améliorer sans cesse leurs performances, augmenter leur fonctionnalité, simplifier leur mise en œuvre, est indispensable pour permettre l'émergence de nouvelles solutions pour résoudre les problèmes sociétaux et environnementaux auxquels nous faisons face. La légèreté intrinsèque de ces

matériaux a déjà permis de substituer les métaux dans de très nombreuses applications, permettant l'allègement des structures et la réduction des émissions qui l'accompagne ; ces substitutions vont se poursuivre.

Les polymères et composites de hautes performances représentent des volumes de matériaux relativement faibles. Ils ont une grande longévité et des applications extrêmement diverses, le plus souvent dans des objets complexes ; leur recyclage en fin de vie des objets est donc difficile. Néanmoins, malgré cette complexité, leur valeur élevée doit permettre le développement de solutions techniques et de filières de recyclage économiquement viables. Des initiatives ont déjà été prises dans cet esprit, comme le programme « Virtucycle™ » d'Arkema qui vise le développement d'une filière de recyclage pour ses polymères de hautes performances polyamides et PVDF.

Par ailleurs, les démarches de conception d'une application prenant en compte l'ensemble du cycle de vie deviennent la norme, ce qui peut – notamment dans des secteurs comme celui du transport – fortement orienter les choix technologiques vers les solutions et les matériaux plus aisément recyclables. Ceci devrait à l'avenir favoriser le développement des polymères et composites hautes performances thermoplastiques face à leurs homologues thermodurcissables.

[1] D. Kyriacos, High temperature engineering polymers, Chap. 21, in *Brydson's Plastic Materials*, M. Gilbert (ed.), Butterworth Heinemann, 2017, p. 545-615.

[2] Specialty Polymers Update Program, Thermoplastics, High Performance, IHS Markit, 2018.

[3] Chemical Economics Handbook, Fluoropolymers, IHS Markit, 2019.

[4] B. Sillon, in *Matériaux Polymères. Enjeux et Perspectives*, OFTA, Masson, 1995.

[5] *Concise Encyclopedia of High Performance Silicones*, A. Tivari, M.D. Soucek (eds), Wiley, 2014.

[6] S. Lorek, P. Bussi, P. Renouard, PVDF adhesion binder, use thereof as a barrier material, and resulting materials, Brevet WO 95/11947, 1995.

[7] T. Briffaud, P. Blondel, Chain-terminated semi-aromatic polyamide, Brevet WO 10/015785, 2010.

[8] J. Cinquin, Les composites en aérospatiale, dossier *Plastiques et Composites*, Techniques de l'Ingénieur, AM5645, 2002.

[9] Thèse G. Deléens, Université de Rouen, 1975.

Michel GLOTIN,
Directeur scientifique Matériaux, Arkema.

*michel.glotin@arkema.com

l'actualité chimique
Découverte

Vers une chimie douce bio-inspirée !

lactualitechimique.org

Rubrique AC Découverte pour les lycéens, étudiants et enseignants